

# 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

## **Progettazione di processo per la conversione di biomassa in idrocarburi: HTL e upgrading**



### **Relatori**

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde  
prof.ssa Debora Fino  
prof. Samir Bensaid

**Candidato**

Chiara Cocco

Luglio 2020



## Indice

<b>Indice</b> .....	1
<b>Lista delle figure</b> .....	5
<b>Lista delle tabelle</b> .....	7
<b>1. Introduzione</b> .....	9
<i>1.1 Energia e fonti</i> .....	10
1.1.1 Energie rinnovabili.....	13
1.1.2 Processo di liquefazione idrotermale .....	14
<i>1.2 Obiettivi e scopo della tesi</i> .....	14
<i>1.3 Metodi</i> .....	15
<b>2. Stato dell'arte</b> .....	17
<i>2.1 Processo di liquefazione idrotermale</i> .....	17
2.1.1 Confronto tra HTL e Pirolisi.....	17
2.1.2 Condizioni operative .....	18
<i>2.2 Schema a blocchi</i> .....	19
2.2.1 Pretrattamento .....	20
2.2.2 Reazione.....	21
2.2.3 Separazione .....	22
2.2.4 Upgrading.....	22
<i>2.3 Biomasse</i> .....	23
<i>2.4 Meccanismi di reazione dell'HTL</i> .....	24
<i>2.5 Composizione e degradazione della biomassa</i> .....	24
<i>2.6 Differenti tipi di alimentazione</i> .....	25
2.6.1 Piante e Residui forestali.....	26
2.6.2 Biomassa microbica o algale.....	26
2.6.3 Fanghi.....	27
<i>2.7 Ultimate Analysis</i> .....	27
<b>3. Modellizzazione e simulazione</b> .....	29
<i>3.1 Modello Aspen del processo di liquefazione idrotermale</i> .....	29
<i>3.2 Primo blocco: pretrattamenti e reattore di HTL</i> .....	29
3.2.1 Componenti non convenzionali e composizione della biomassa.....	30
3.2.2 Reattore di liquefazione idrotermale.....	31
<i>3.3 Secondo Blocco: Separazione</i> .....	34
3.3.1 Separazione solidi .....	34
3.3.2 Separatore trifase.....	34
3.3.3 Separazione fenoli.....	35
3.3.4 Simulazione separazione fenoli .....	36

3.3.5 Simulazione colonna d'estrazione .....	36
3.3.6 Simulazione colonna di distillazione .....	39
3.3.7 Simulazione stripper .....	40
3.4 Terzo blocco: <i>Upgrading</i> .....	41
3.4.1 Idrotrattamento .....	41
3.4.2 Simulazione idrotrattamento .....	42
3.4.3 Simulazione colonne di distillazione HDO .....	45
3.4.4 Prima colonna .....	45
3.4.5 Seconda colonna .....	45
<b>4. Analisi energetica e analisi economica</b> .....	<b>47</b>
4.1 <i>Integrazione energetica</i> .....	47
4.1.1 <i>Metodologia: Aspen Energy</i> .....	47
4.1.2 <i>Rete di scambiatori</i> .....	47
4.1.3 <i>Calcolo delle efficienze</i> .....	48
4.2 <i>Analisi economica</i> .....	48
4.2.1 <i>Metodologia: Aspen Process Economic Analyzer</i> .....	48
4.2.2 <i>Valutazione costi reattore HTL</i> .....	50
<b>5. Risultati</b> .....	<b>51</b>
5.1 <i>Bilanci in massa</i> .....	51
5.2 <i>Caratteristiche prodotti</i> .....	52
5.2.1 Risultati separazione fenoli .....	52
5.2.2 Risultati colonne di distillazione upgrading.....	54
5.3 <i>Risultati analisi energetica</i> .....	59
5.3.1 Primo blocco: risultati integrazione energetica.....	59
5.3.2 Secondo blocco: risultati integrazione energetica.....	59
5.4 <i>Risultati analisi economica</i> .....	61
5.4.1 <i>Analisi economica HTL</i> .....	61
5.4.2 <i>Analisi economica trattamento acque</i> .....	62
5.4.3 <i>Analisi economica Upgrading</i> .....	62
<b>6. Conclusioni</b> .....	<b>65</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>67</b>
<b>Appendice A Flowsheet e Rete di scambiatori</b> .....	<b>72</b>
<b>Appendice B Lista delle apparecchiature Flowsheet integrati</b> .....	<b>76</b>
<b>Ringraziamenti</b> .....	<b>78</b>





## Lista delle figure

<b>Figura 1.1</b> Energia consumata nel settore industriale [9].	10
<b>Figura 1.2</b> Energia totale consumata nel settore industriale [9].	11
<b>Figura 1.3</b> Confronto tra le diverse fonti di energia Gennaio 2020 [9].	11
<b>Figura 1.4</b> Reazione fotosintesi clorofilliana.	12
<b>Figura 1.5</b> Raggiungimento obiettivi 2020 Eurostat [10].	12
<b>Figura 1.6</b> Confronto dei consumi delle diverse energie rinnovabili [12].	13
<b>Figura 1.7</b> Settori di impiego delle energie rinnovabili [12].	14
<b>Figura 2.1</b> Rendimento bio-olio e efficienza di liquefazione in funzione della temperatura [18].	19
<b>Figura 2.2</b> Step del processo di liquefazione idrotermale.	20
<b>Figura 2.3</b> Trattamento prodotti di reazione.	21
<b>Figura 2.4</b> Schema cammini di reazione processo di liquefazione idrotermale	24
<b>Figura 2.5</b> Composizione e degradazione della biomassa	25
<b>Figura 2.6</b> Differenze tra macroalghe e microalghe [23].	27
<b>Figura 3.1</b> Flowsheet pretrattamenti e reattore di HTL	29
<b>Figura 3.2</b> Property methods Hcoalgén-Dcoaligt	30
<b>Figura 3.3</b> Olio prodotto dalla liquefazione idrotermale della biomassa del PNNL [16].	32
<b>Figura 3.4</b> Flowsheet separazione	34
<b>Figura 3.5</b> Flowsheet separazione fenoli	36
<b>Figura 3.6</b> Variabile manipolata	37
<b>Figura 3.7</b> Variabile controllata	37
<b>Figura 3.8</b> Risultati analisi di sensitività fenoli	38
<b>Figura 3.9</b> Variazione della frazione massica di fenoli in funzione della portata di solvente	38
<b>Figura 3.10</b> Variazione della frazione massica di fenoli in funzione del numero di stadi	39
<b>Figura 3.11</b> Variazione del rapporto di riflusso in funzione del numero di stadi	40
<b>Figura 3.12</b> Variazione della portata termica al ribollitore in funzione del numero di stadi	40
<b>Figura 3.13</b> Reazioni di cracking e idrogenazione [20].	41
<b>Figura 3.14</b> Flowsheet idrotrattamento	42
<b>Figura 3.15</b> Prodotti HDO [13].	43
<b>Figura 3.16</b> Flowsheet colonne di distillazione HDO.	45
<b>Figura 4.1</b> Costing Options Template	49
<b>Figura 5.1</b> Bilanci in massa intero processo	51
<b>Figura 5.2</b> Proprietà fisiche e chimiche dei prodotti di riferimento [20]	56
<b>Figura 5.3</b> Curve D2887 Benzina prodotta in confronto a quelle di riferimento.	57

<b>Figura 5.4</b> Curve D2887 Diesel prodotta in confronto a quelle di riferimento.....	57
<b>Figura 5.5</b> Percentuali in massa degli idrocarburi liquidi .....	58
<b>Figura 5.6</b> Confronto portate in kg/hr di HTL e FP .....	59
<b>A. 1</b> Flowsheet primo blocco non integrato .....	72
<b>A. 2</b> Flowsheet primo blocco integrato .....	72
<b>A. 3</b> Rete di scambiatori primo blocco .....	73
<b>A. 4</b> Flowsheet secondo blocco integrato .....	73
<b>A. 5</b> Rete di scambiatori secondo blocco .....	73
<b>A. 6</b> Alternativa rete di scambiatori secondo blocco .....	74
<b>A. 7</b> Flowsheet terzo blocco non integrato .....	74
<b>A. 8</b> Flowsheet terzo blocco integrato .....	74
<b>A. 9</b> Rete di scambiatori terzo blocco .....	75
<b>A. 10</b> Flowsheet quarto blocco .....	75
<b>A. 11</b> Rete di scambiatori quarto blocco .....	75

## Lista delle tabelle

<b>Tabella 3.1</b> Biomass Dry analysis .....	31
<b>Tabella 3.2</b> Calcolo dell'HHV mediante un'analisi elementare[21, 24] .....	31
<b>Tabella 3.3</b> Rendimenti del reattore di liquefazione idrotermale.....	33
<b>Tabella 3.4</b> Composizione della fase gassosa .....	35
<b>Tabella 3.5</b> Rendimenti HDO .....	44
<b>Tabella 4.1</b> Prezzi di materie prime e prodotti .....	49
<b>Tabella 4.2</b> Prezzi delle utilities .....	49
<b>Tabella 4.3</b> Costi capitali apparecchiature impianto di Haarlemmer et Al. [31] .....	50
<b>Tabella 5.1</b> Bilanci in massa processo completo .....	51
<b>Tabella 5.2</b> Risultati separazione fenoli .....	53
<b>Tabella 5.3</b> Risultati colonne di distillazione Diesel e Benzina.....	54
<b>Tabella 5.4</b> Proprietà fisiche e chimiche dei prodotti .....	55
<b>Tabella 5.5</b> D2887 Benzina e Diesel.....	57
<b>Tabella 5.6</b> HHV e Flow Rate biomassa e idrocarburi liquidi .....	58
<b>Tabella 5.7</b> Confronto portate entranti e uscenti dal HTL e FP.....	58
<b>Tabella 5.8</b> Costi primo blocco .....	61
<b>Tabella 5.9</b> Utilities primo blocco.....	61
<b>Tabella 5.10</b> Costi secondo blocco.....	62
<b>Tabella 5.11</b> Utilities secondo blocco .....	62
<b>Tabella 5.12</b> Costi terzo blocco.....	63
<b>Tabella 5.13</b> Utilities terzo blocco .....	63
<b>B. 1</b> Apparecchiature primo blocco .....	76
<b>B. 2</b> Apparecchiature secondo blocco.....	76
<b>B. 3</b> Apparecchiature terzo blocco .....	76
<b>B. 4</b> Apparecchiature quarto blocco.....	77



## 1. Introduzione

Le energie rinnovabili hanno suscitato un interesse crescente per l'industria chimica a causa dell'aumento considerevole della domanda a livello mondiale per l'energia primaria e la diminuzione delle riserve di combustibili fossili, nonché la crescita delle problematiche legate ai cambiamenti climatici e l'emissione dei gas a effetto serra. I biocarburanti, come combustibili liquidi, gassosi o solidi prodotti a partire da fonti rinnovabili, rappresentano alternative sostenibili ai combustibili fossili tradizionali, non rinnovabili [1]. Quest'ultimi, si stanno esaurendo, non vi è una precisa scadenza perché vengono continuamente scoperte nuove riserve, ma si può stimare un centinaio di anni per il carbone e una cinquantina d'anni per il gas e per il petrolio [2]. Nelle scienze ambientali ed economiche, la sostenibilità è una condizione di uno sviluppo in grado di assicurare il soddisfacimento dei bisogni della generazione presente senza compromettere la possibilità delle generazioni future di realizzare i propri [3]. I principi chiave dell'analisi di sostenibilità di un processo industriale sono tanti. Alcuni tra i più importanti sono la valutazione dei rifiuti tramite un'analisi "end of pipe", il concetto riuso e riciclo, l'analisi energetica legata ai consumi termici o elettrici di un processo, i costi legati al trasporto dei prodotti e delle materie prime etc. [4]. Questo implica che l'utilizzo di una fonte rinnovabile, come energia, non è necessariamente un processo sostenibile. È necessario studiare la provenienza della materia prima, la qualità, capire se il processo produce scarti, come trattarli e infine smaltirli, fare delle molteplici considerazioni che rendano il processo conveniente ma soprattutto sostenibile. Nel 2015 è stata sviluppata dall'ONU un'agenda per lo sviluppo sostenibile che comprende 17 obiettivi comuni a tutti i paesi membri. Questi obiettivi includono importanti tematiche ambientali, come l'utilizzo di energia pulita, la responsabilizzazione al consumo e alla produzione nonché la ricerca di sistemi innovativi [5]. I sistemi energetici devono rispettare il così detto "Energy Trilemma" [6], ossia devono essere sicuri, equi e sostenibili dal punto di vista ambientale. È necessario garantire:

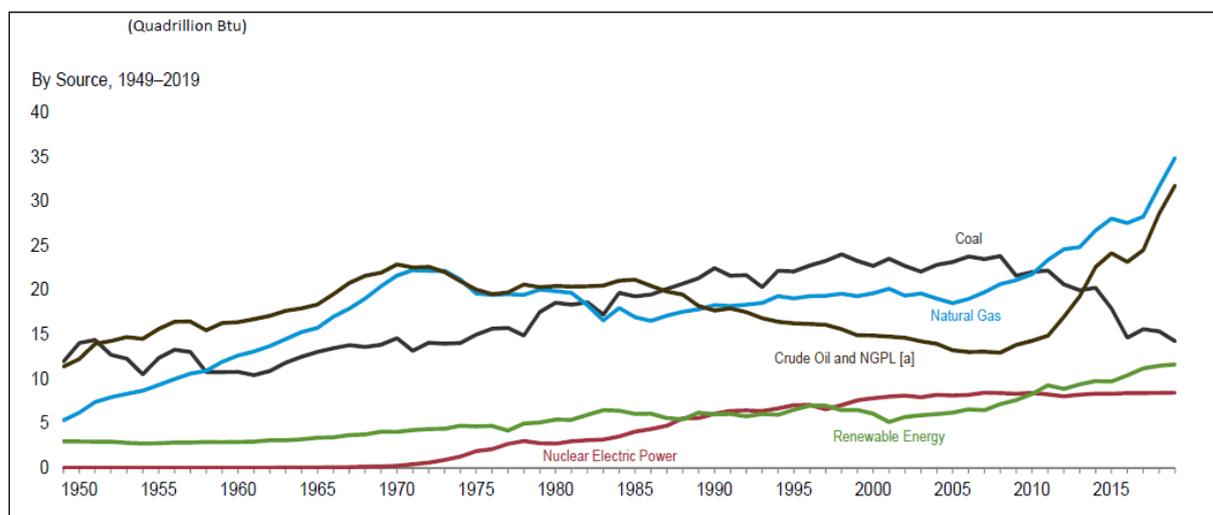
- sicurezza energetica: gestione dell'approvvigionamento sia dal punto di vista quantitativo che qualitativo;
- equità energetica: accessibilità e convenienza del sistema per tutta la popolazione;
- sostenibilità ambientale: riduzione dell'intensità energetica e di CO<sub>2</sub>. Passaggio a fonti energetiche a basse emissioni di carbonio.

Le fonti di energia rinnovabile sono molteplici. Quando si parla di produzione di biocombustibili la matrice di partenza è la biomassa. Da questa si producono carburanti di prima generazione. I trattamenti di valorizzazione della biomassa sono svariati. Questi, si dividono sostanzialmente in termochimici e biochimici [7]. In particolare, tra quelli termochimici l'importanza maggiore è assunta da processi di pirolisi, gassificazione e combustione. I trattamenti termochimici sono molto più rapidi rispetto alle conversioni biochimiche, ma richiedono dei consumi legati alle elevate temperature e pressioni [8]. I combustibili liquidi, che gli esseri umani hanno sfruttato su larga scala come combustibile fossile, hanno richiesto migliaia di anni di trattamento geochimico per convertire i residui organici in petrolio greggio e gas. Convertire la biomassa dalla forma solida a combustibile liquido non è un processo spontaneo. Negli ultimi anni, la ricerca si è focalizzata su trattamenti innovativi, quali ad esempio il processo di liquefazione idrotermale (HTL). Questo perché il prodotto del processo si avvicina a quello di pirolisi ma richiede dei consumi energetici inferiori. Lo scopo di questo lavoro è quello di disegnare, sviluppare e ottimizzare il processo di liquefazione idrotermale delle biomasse in modo tale da poterlo confrontare sia qualitativamente che quantitativamente agli altri processi termochimici. Dopo una breve introduzione, dove viene analizzato il continuo aumento della richiesta energetica mondiale e vengono descritti gli obiettivi della tesi e i metodi tramite i quali vengono raggiunti, nel primo capitolo viene effettuata una rassegna della letteratura sulle biomasse e sulla liquefazione

idrotermale. Nel secondo capitolo viene descritta la progettazione e la simulazione del processo che si divide in diversi blocchi. Per ogni blocco verranno ottimizzati i parametri principali mediante delle analisi di sensitività confrontando i risultati con quelli trovati in letteratura. Nell'ultimo capitolo verrà effettuata un'analisi energetica che permetterà di valutare l'efficienza globale del processo. Quest'ultima, verrà utilizzata per trarre delle conclusioni sulla fattibilità del processo, insieme ai risultati ottenuti dai vari blocchi di simulazione.

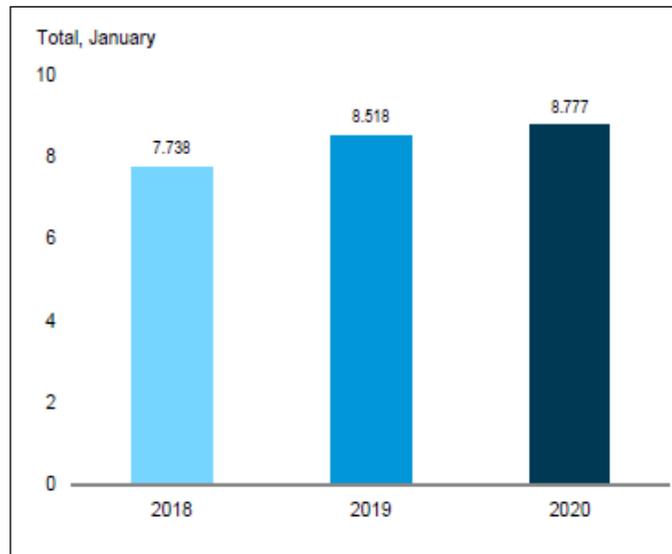
### 1.1 Energia e fonti

I combustibili fossili sono fonti energetiche che si sono formate in seguito alla decomposizione anaerobica (che avviene in assenza di ossigeno) di materia vivente che contiene energia come risultato di un processo antico di fotosintesi [9]. L'invenzione dei motori a combustibile (insieme ad altri fattori) ha aumentato la richiesta di combustibili fossili, posizionandoli a livello mondiale come fonte primaria di energia. Tuttavia, questa fonte non è illimitata e soprattutto non rinnovabile. Inoltre, l'utilizzo di questi combustibili genera delle emissioni che sono responsabili dell'aumento dei gas a effetto serra. Per questi motivi negli ultimi anni sono stati aumentati i consumi di energia da fonti rinnovabili. Come mostrato in figura 1.1 questa crescita non è considerevole se confrontata a quella del consumo di gas naturale, crude-oil e NGPL. Infatti, il consumo primario di energia rinnovabile non è superiore a 10 Quadrillion Btu.



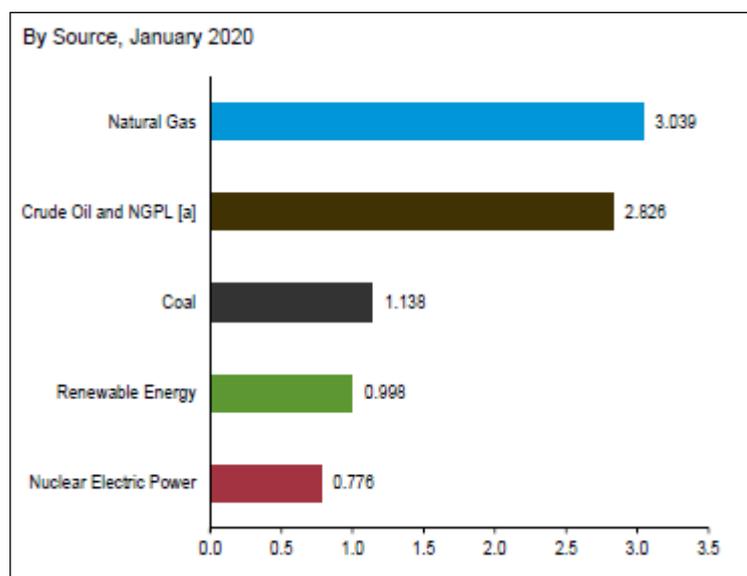
**Figura 1.1** Energia consumata nel settore industriale [9].

Nella figura 1.2 si osserva invece la richiesta totale (settore industriale) di energia (in Quadrillion Btu) in crescita negli ultimi tre anni. Questo, conferma la tendenza a un consumo di combustibili fossili in continuo aumento.



**Figura 1.2** Energia totale consumata nel settore industriale [9].

Nella figura 1.3 viene invece riportato un confronto tra le diverse fonti di energia che deriva dal MER (Monthly Energy Review) che effettua delle statistiche sull'energia [6]. In particolare dalla figura si evince come il consumo di combustibili fossili, nel settore industriale, sia nettamente superiore rispetto a quello delle energie rinnovabili. Questo, come si è già detto in precedenza, ha un impatto non solo dal punto di vista del consumo di una risorsa finita, ma anche sulla produzione di gas a effetto serra. Questo problema non viene considerato quando si parla di energie rinnovabili. In particolare, quando il combustibile è ottenuto da biomassa vegetale il processo non incrementa le emissioni di CO<sub>2</sub>. Le biomasse possono essere considerate "CO<sub>2</sub> neutre" in quanto le piante convertono l'anidride carbonica (vedere figura 1.4) e la stessa quantità viene rilasciata quando la biomassa viene usata come combustibile. Perché il processo di conversione della biomassa possa essere considerato sostenibile il ritmo di impiego di questa fonte non deve superarne la capacità di rigenerazione. Questa è una condizione fondamentale ma non sufficiente, perché logicamente vi sono altre emissioni legate alle utilities e ai trasporti che devono essere considerate.



**Figura 1.3** Confronto tra le diverse fonti di energia Gennaio 2020 [9].

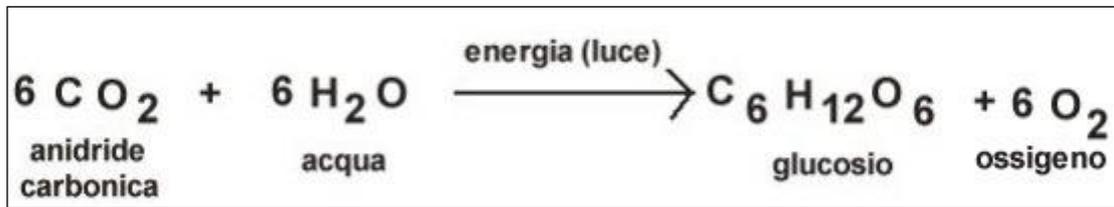


Figura 1.4 Reazione fotosintesi clorofilliana.

Per i motivi sopra riportati, l'Europa ha fissato degli obiettivi climatici ed energetici per l'anno 2020 quali:

- riduzione del 20% delle emissioni dei gas effetto serra rispetto al 1990;
- 20% di energia da fonti rinnovabili;
- 20% di miglioramento dell'efficienza energetica.

Questi obiettivi sono stati fissati dai leader dell'UE nel 2007 e adottati per legge nel 2009. Attualmente le emissioni sono state ridotte del 23% tra il 1990 e il 2018. Le emissioni legate al trasporto aereo sono aumentate del 19% negli ultimi cinque anni.

In figura 1.5 si possono notare i dati relativi al 2018 forniti dall'Eurostat. Si evince che alcuni paesi hanno raggiunto e superato gli obiettivi, mentre altri sono ancora lontani [10].

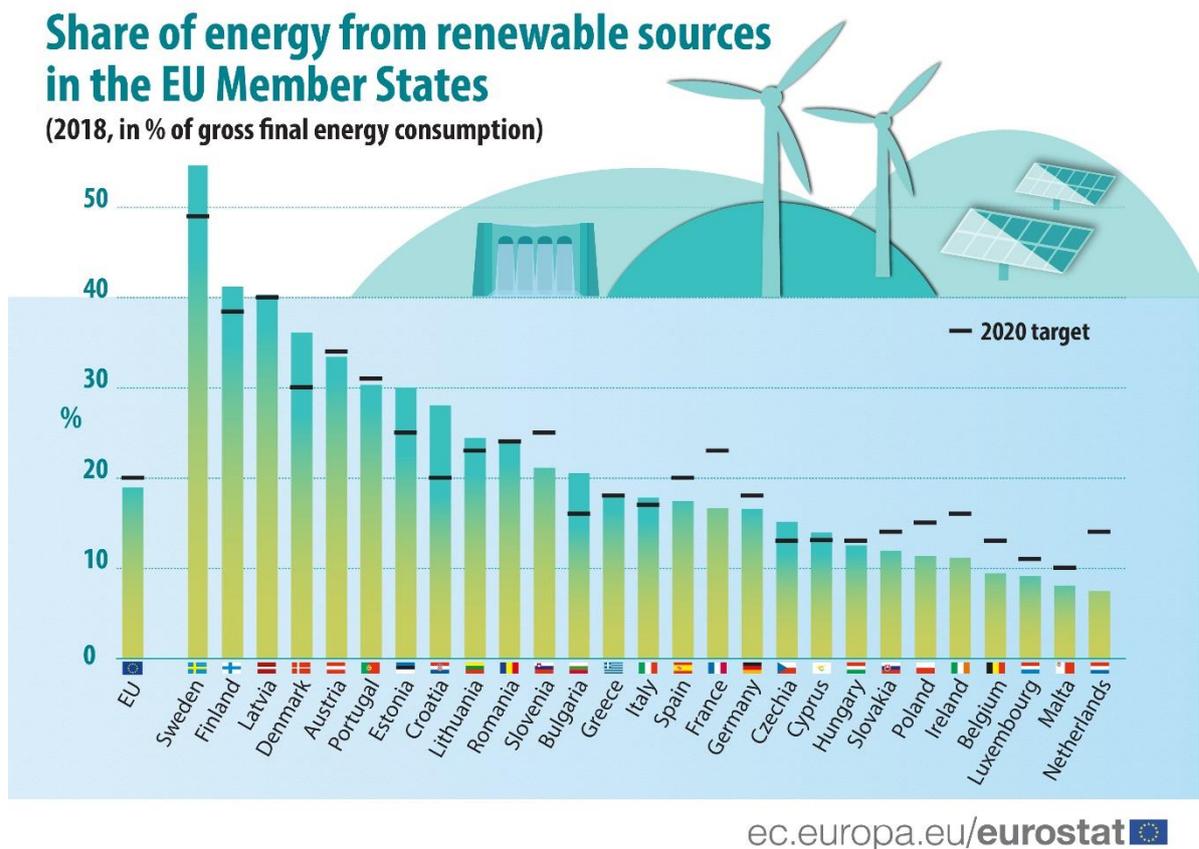


Figura 1.5 Raggiungimento obiettivi 2020 Eurostat [10].

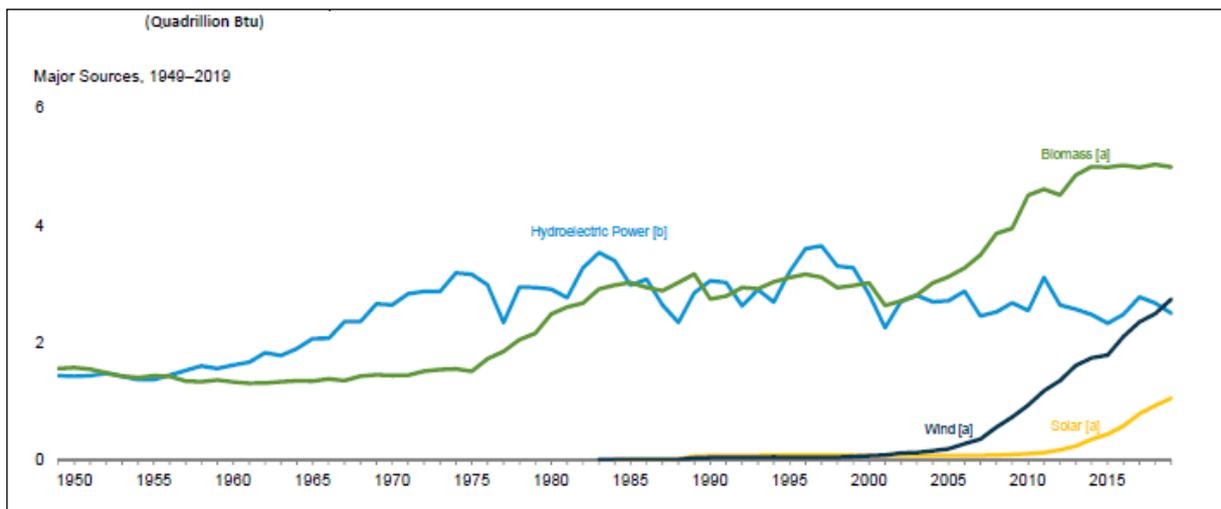
Il 14 marzo 2019 il Parlamento europeo ha approvato l'obiettivo dell'UE di azzerare le emissioni nette di gas a effetto serra. Il 12 dicembre 2019 il Consiglio europeo ha approvato l'obiettivo del conseguimento della neutralità climatica dell'UE entro il 2050 [11].

### 1.1.1 Energie rinnovabili

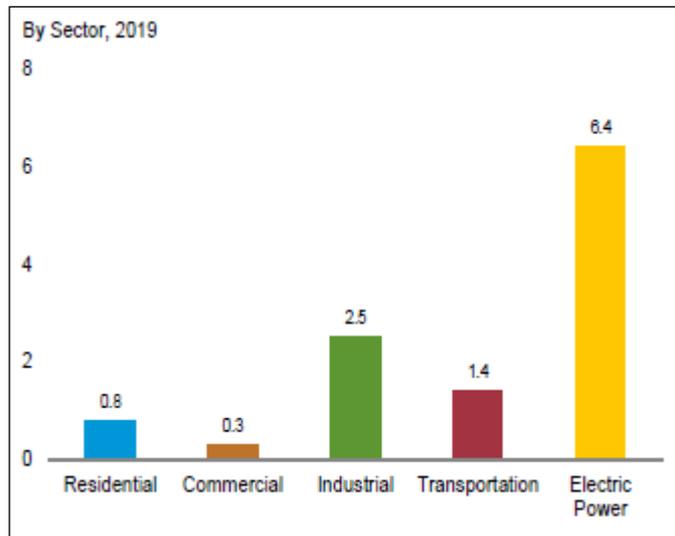
La caratteristica principale delle energie rinnovabili, come il nome stesso esprime, è la capacità di non esaurirsi a fine ciclo. Tuttavia, i vantaggi legati all'utilizzo di queste fonti sono molteplici, come ad esempio il fatto di essere energie pulite, ma soprattutto a disposizione di tutti. Le principali fonti di energia sono:

- energia idroelettrica, che sfrutta il moto dell'acqua;
- energia solare, che può essere incanalata mediante impianti fotovoltaici che trasformano le radiazioni solari in energia;
- energia eolica, che viene prodotta mediante la trasformazione di energia meccanica effettuata dalle turbine eoliche;
- geotermica, che sfrutta il calore della Terra;
- biomasse, dove le sostanze organiche vengono sottoposte a trattamenti per la produzione di carburanti e bio-oli.

In figura 1.6 vengono mostrati i consumi di energie rinnovabili. Si può notare come dal 2000 in poi l'utilizzo delle biomasse sia aumentato notevolmente, così come anche la produzione di energia eolica. In figura 1.7 invece, vengono mostrati i principali settori in cui le energie rinnovabili vengono impiegati.



**Figura 1.6** Confronto dei consumi delle diverse energie rinnovabili [12].



**Figura 1.7** Settori di impiego delle energie rinnovabili [12].

Si definisce biomassa qualsiasi sostanza di matrice organica, vegetale o animale, destinata a fini energetici o alla produzione di ammendante agricolo, e rappresenta una sofisticata forma di accumulo dell'energia solare. Infatti, come riportato in figura 1.4 la luce è fondamentale per il processo di fotosintesi clorofilliana. Pertanto, la biomassa può essere considerata come via indiretta di utilizzo di energia solare.

Sono quindi biomasse, oltre alle essenze coltivate espressamente per scopi energetici, tutti i sottoprodotti delle coltivazioni agricole e della forestazione, compresi i residui delle lavorazioni agricole e della silvicoltura, gli scarti dei prodotti agro-alimentari, i residui, non trattati chimicamente, dell'industria della lavorazione del legno e della carta, tutti i prodotti organici derivanti dall'attività biologica degli animali e dell'uomo, come la frazione organica dei rifiuti e delle acque reflue [13].

Nel capitolo successivo la biomassa verrà studiata nel dettaglio, ma ciò che è utile intuire è che questa fonte di energia molte volte rappresenta uno scarto, un sottoprodotto che deve essere ad ogni modo smaltito. La produzione di energia da queste fonti è un valore aggiunto che deve essere sfruttato per rendere il processo sostenibile.

### 1.1.2 Processo di liquefazione idrotermale

Il processo di liquefazione idrotermale si identifica come processo termico di trattamenti della biomassa umida, finalizzato alla produzione di biocarburanti. L'acqua, in condizioni subcritiche, viene utilizzata come solvente. Le condizioni subcritiche vengono raggiunte ad elevate pressioni 5-20 MPa e temperature superiori ai 300 °C [1]. Queste condizioni vengono scelte per agevolare il processo di solubilizzazione dei composti organici in acqua, reagente chiave per la formazione dei prodotti.

## 1.2 Obiettivi e scopo della tesi

Gli obiettivi di questa tesi sono incentrati nella progettazione e nella simulazione del processo di liquefazione idrotermale a partire da una matrice vegetale. Lo scopo è quello di valutare la fattibilità dell'impianto così da poterlo mettere a confronto con i processi di trattamento della biomassa già esistenti e ampiamente utilizzati.

### 1.3 Metodi

Per realizzare lo schema completo del processo verrà usato principalmente il software Aspen Plus®V8.8. La necessità di simulare il processo mediante *software* è legata alla composizione variabile della biomassa. Grazie al software è possibile valutare le diverse unità di processo dalla reattoristica, alla separazione ed infine la raffinazione; è possibile analizzare le spese energetiche, calcolare le emissioni, i costi del prodotto, nonché ottimizzare il processo sotto più punti di vista. Si vogliono fornire degli spunti sui quali poter lavorare, nonché offrire uno schema di processo completo, che possa essere un punto di partenza per la realizzazione dell'impianto. Lo scopo è quello di valutare le tecnologie disponibili per la produzione di biocarburanti tramite il processo HTL e di concepire degli ulteriori miglioramenti dei processi in termini sia energetici che tecnologici.

I bilanci energetici e di materia sono stati dapprima studiati su Microsoft Office Excel. L'integrazione energetica è stata effettuata mediante Aspen Energy Analyzer che ha permesso di valutare la richiesta termica del processo e di trarre delle conclusioni sull'efficienza termica dello stesso.



## 2. Stato dell'arte

Di seguito verranno riportate le principali informazioni, riguardanti le biomasse e il processo di liquefazione idrotermale, necessarie per la comprensione del processo.

### 2.1 Processo di liquefazione idrotermale

La liquefazione idrotermale è una tecnica di conversione della biomassa in biofuel. Solitamente il processo avviene a pressioni elevate (5-20 MPa) e temperature inferiori ai 400°C. Ciò che lo contraddistingue è l'utilizzo di acqua in condizioni subcritiche ( $T_c=374$  °C e  $P_c=22,1$  MPa). In questa maniera, la viscosità e la costante dielettrica dell'acqua diminuiscono e i composti organici si solubilizzano meglio. L'acqua perde le caratteristiche come solvente polare e diventa un solvente non polare per i composti organici della biomassa [1, 14]. L'aumento del prodotto ionico nell'acqua favorisce le reazioni di idrolisi della cellulosa, dell'emicellulosa e della lignina. I monomeri, a loro volta, subiscono decomposizione e degradazione, portando alla formazione di composti intermedi. I prodotti finali nascono dalla riorganizzazione di queste catene, mediante reazioni di polimerizzazione, condensazione e ciclizzazione.

Le caratteristiche e le rese dei prodotti ottenuti variano a seconda delle condizioni operative. La biomassa è convertita in *bio-crude*, prodotti idrosolubili, *bio-char* e gas. Quindi, dal processo si ottengono quattro differenti correnti principali, che si distinguono in fase solida, acquosa, oleosa e gassosa [1].

Bisogna specificare che il bio-olio ricavato non presenta le stesse caratteristiche termofisiche (viscosità, solubilità ecc.) e la stessa composizione del petrolio greggio. Pertanto, sono necessari dei trattamenti di *upgrading* per adeguarlo al combustibile presente in commercio [15].

#### 2.1.1 Confronto tra HTL e Pirolisi

La pirolisi è un processo di decomposizione termica ottenuto in assenza di ossigeno e mediante l'applicazione di calore. In condizioni anossiche, si ha la scissione dei legami chimici, proprio come nel caso del processo di liquefazione idrotermale, ma con differenti condizioni reattoristiche e diversi reagenti. La differenza tra i processi porta ad avere anche differenze nei risultati ottenuti, come i rendimenti, le efficienze e i costi. Per quanto concerne l'efficienza energetica si ottengono pressappoco gli stessi valori. Se si considerano tutti i combustibili liquidi l'HTL ha maggiori efficienze in massa ed energia. Tuttavia, il bio-olio ottenuto dalla pirolisi, rispetto al *bio-crude*, è più costoso dal punto di vista energetico ma più conveniente su base massica. Il *bio-crude* dei processi di liquefazione idrotermale è più viscoso e ha meno acqua disciolta, rispetto a quello prodotto mediante pirolisi. Dopo l'*upgrade* risulta essere energeticamente meno ricco se confrontato a quello della pirolisi, che è invece idrogenato quasi completamente [15].

Uno dei vantaggi del processo di liquefazione idrotermale, rispetto a processi tradizionali di conversione termica, consta nell'abbattimento dei costi energetici legati all'essiccazione richiesta dai reattori di pirolisi [4, 3]. Sebbene, i trattamenti acquosi della biomassa permettano un recupero energetico dei prodotti maggiore (riduzione dei costi operativi), rispetto alla combustione diretta o alla pirolisi, i costi di installazione legati a questo processo rimangono ancora troppo

significativi. Il motivo principale è correlato a la necessità di un upgrading spinto. Ciò rende il processo economicamente svantaggioso [17].

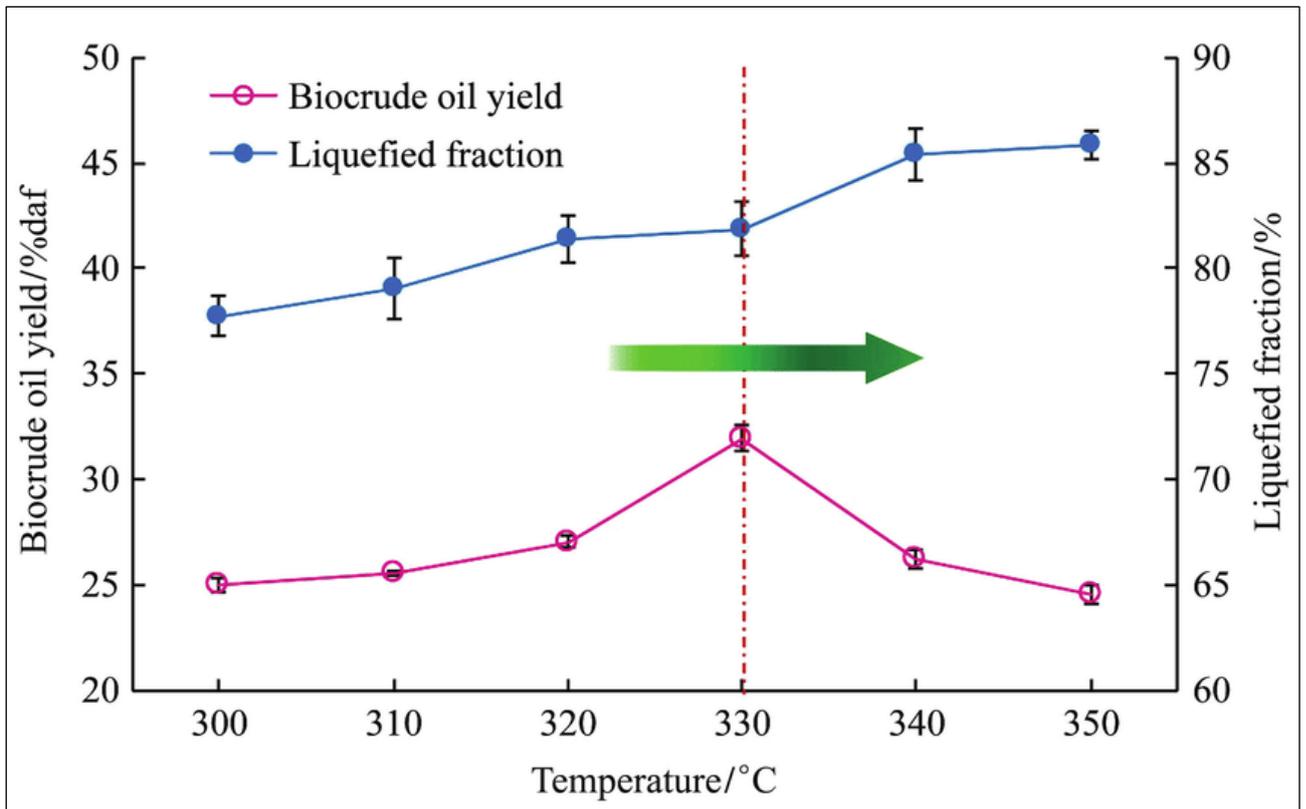
### 2.1.2 Condizioni operative

I parametri operativi come la temperatura di reazione, il tempo di permanenza, la presenza di catalizzatori e il quantitativo di acqua nella biomassa, possono influenzare le caratteristiche del prodotto finale.

La composizione della biomassa risulta di fondamentale importanza, perché, se la si conosce, permette di definire la velocità di conversione. In particolare, una biomassa ricca di lignina, per essere degradata, avrà bisogno di temperature elevate. La velocità di reazione aumenta all'aumentare di lipidi, proteine, emicellulosa, cellulosa, lignina, con peso decrescente. Molecole come la lignina e la cellulosa contribuiscono, idrolizzandosi, all'alto contenuto di ossigeno nel bio-olio, perché formano composti fenolici, mentre i lipidi si convertono in acidi grassi/esteri e colesteroli. Il rendimento dell'olio è inversamente proporzionale all'aumento di lignina nella biomassa.

Diversi studi dimostrano come l'uso di un catalizzatore nel HTL può aumentare l'efficienza di liquefazione, comportando una maggiore conversione della biomassa e migliorando la qualità dell'olio in termini energetici. La maggior parte dei catalizzatori utilizzati sono carbonati o idrossidi di metalli alcalini, come NaOH, KOH, LiOH, RbOH e CsOH [1]. Il processo catalizzato porta a una diminuzione del quantitativo di residui solidi, ma in certi casi incrementa i residui gassosi e acquosi. Molti reattori prevedono l'utilizzo di un catalizzatore ma vengono seguiti da un raffreddamento rapido per evitare la ripolimerizzazione delle catene [15]. Infatti, si ricorda che il catalizzatore accelera sia la reazione diretta che quella inversa.

Uno dei parametri più importanti in questo processo è la temperatura, che crescendo comporta la frammentazione della matrice biologica e la formazione dei prodotti liquidi. Come già preannunciato, il principio di funzionamento del processo di liquefazione idrotermale si esplica con una serie di reazioni di idrolisi della biomassa che portano alla formazione del bio-olio. Quando la temperatura cresce sufficientemente, ossia quando viene superata l'energia di attivazione per la rottura dei legami chimici, la biomassa si depolimerizza in strutture unitarie, che gradualmente si ricombinano trasformandosi in bio-olio. A temperature troppo elevate, al di sopra dei 350°C, la resa in termini di bio-olio diminuisce, perché vengono favorite le reazioni secondarie di decomposizione o condensazione/ripolimerizzazione che aumentano quindi la produzione di prodotti gassosi e *char*. Se la temperatura è troppo bassa, ossia inferiore ai 250°C, la conversione della biomassa risulta incompleta, comportando una riduzione del quantitativo di bio-olio prodotto. La temperatura ottimale dipende dal tipo di biomassa e quindi dalla sua composizione. Si riportano in figura 2.1, a titolo di esempio, gli andamenti delle efficienze di liquefazione e di produzione del bio-olio nel caso di biomassa algale.



**Figura 2.1** Rendimento bio-olio e efficienza di liquefazione in funzione della temperatura [18].

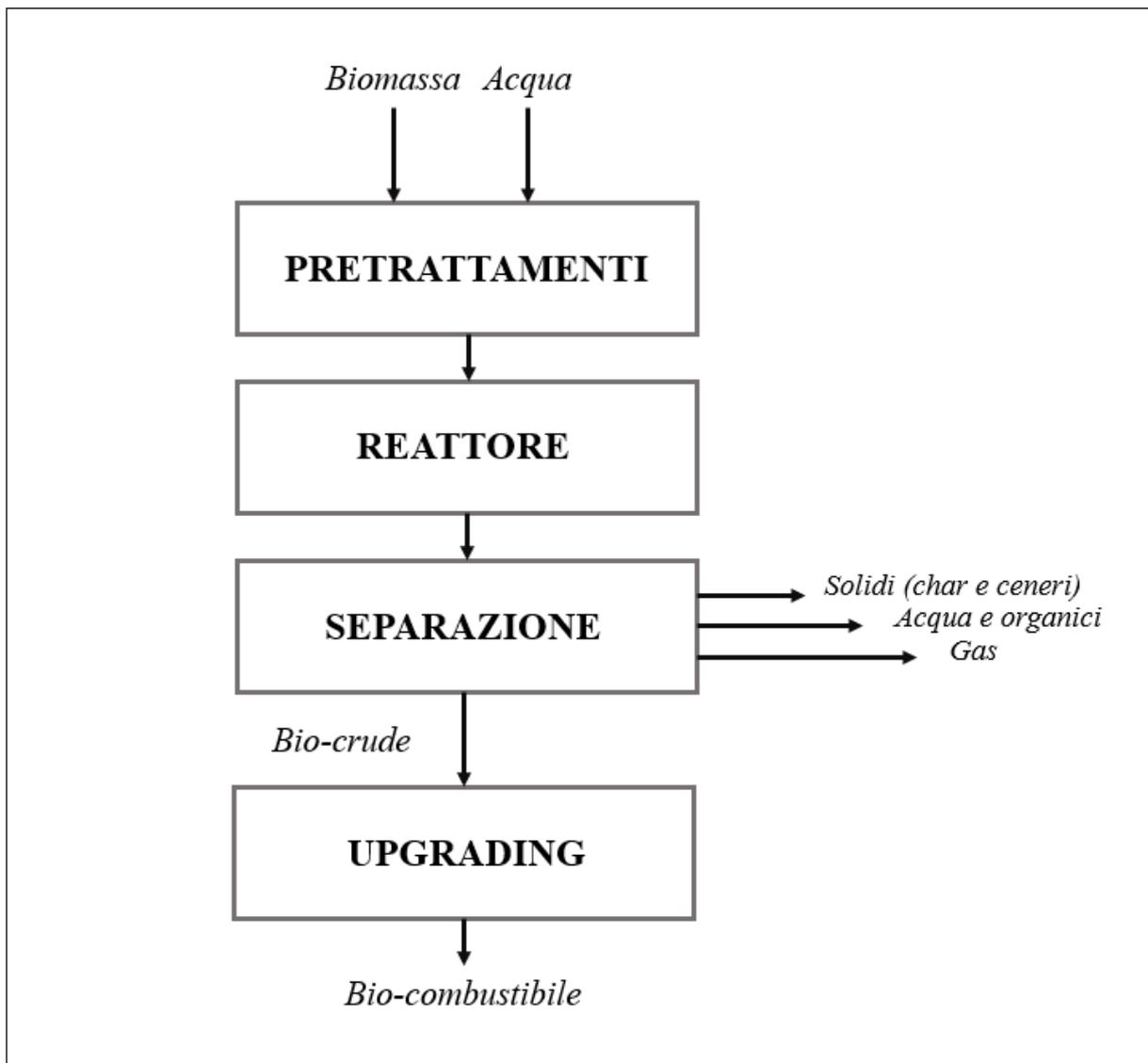
La resa in bio-olio cresce se il tempo di permanenza all'interno del reattore è breve, perché vengono sfavorite le reazioni secondarie o terziarie che portano alla formazione di prodotti gassosi o residui solidi.

Il quantitativo di acqua è un altro dei parametri chiave del processo; Un basso contenuto di acqua comporta una diminuzione delle reazioni di idrolisi e quindi una resa in bio-olio inferiore [1].

## 2.2 Schema a blocchi

Gli step di conversione dell'alimentazione biologica solida in bio-olio possono essere schematizzati come in figura 2.2. Il processo di liquefazione idrotermale può essere suddiviso in 4 unità principali:

- pretrattamento;
- reazione;
- separazione;
- upgrading.



**Figura 2.2** Step del processo di liquefazione idrotermale

### 2.2.1 Pretrattamento

I pretrattamenti sono delle operazioni chimiche e fisiche che migliorano le caratteristiche della matrice di partenza, rendendola più facilmente degradabile e aumentando la resa complessiva del processo. La loro applicazione varia insieme alla tipologia e alla composizione della biomassa. Ad esempio, i trattamenti termici vengono utilizzati nei fanghi per migliorarne la disidratazione. L'applicazione di questo genere di trattamenti comporta la distruzione delle pareti cellulari, facilitando il processo di degradazione biologica dei composti organici, rimuovendo gli agenti patogeni e riducendo la viscosità del digestato. La temperatura e il tempo ottimali dipendono dalla natura dei fanghi. I pretrattamenti chimici prevedono l'utilizzo di acidi forti, metalli alcalini o ossidanti per aumentare la solubilità del materiale organico contenuto nelle cellule. Questa tipologia di trattamento non è adatta per substrati facilmente biodegradabili che contengono una grande quantità di carboidrati. Infatti, la degradazione di questi può degenerare in metanogenesi. I metodi meccanici si basano sulla rottura delle cellule mediante un aumento di pressione, traslazione e energia rotazionale. Il taglio determina la diminuzione della dimensione delle particelle, aumentando la superficie disponibile per la degradazione enzimatica. Il trattamento meccanico più utilizzato per i fanghi è l'ultrasonificazione che migliora la solubilizzazione del

particolato COD [1]. Quando la materia prima è un residuo forestale, questo, viene macinato per aumentare la superficie reattiva ma non subisce essiccamento. Solitamente, questo tipo di biomassa viene ammorbida mediante l'iniezione di acqua calda. Il quantitativo di acqua aggiunto è uno dei parametri che devono essere ottimizzati in laboratorio al fine di ottenere i prodotti con le caratteristiche desiderate. Si ritiene che nel processo di liquefazione idrotermale, contrariamente a quello di pirolisi, la macinazione non deve essere spinta [16]. I pretrattamenti hanno un effetto positivo nella resa del processo ma costituiscono una voce di costo (operativo) che deve essere quantificata e studiata per capire l'effettiva necessità di questi passaggi prima della reazione vera e propria.

### 2.2.2 Reazione

Dopo che la biomassa viene preriscaldata, miscelata con acqua e pressurizzata, è pronta per essere alimentata al reattore. Molti studi prevedono l'utilizzo di un reattore *batch*, tuttavia, quando si parla di applicazioni in larga scala, per questo tipo di processo, è preferibile un reattore di tipo continuo, così da aumentare l'efficienza. Infatti, con il reattore continuo è impossibile avere un breve tempo di permanenza che, come si è visto, consente di ottenere una resa migliore dell'olio. Il vantaggio del reattore continuo è quello di poter controllare il tempo di permanenza e ottimizzare la resa dell'olio [1]. Il reattore CSTR (Continuous-flow Stirred-Tank Reactor) viene usato più comunemente in laboratorio. Mentre per impianti di grandi dimensioni viene utilizzato un reattore tubolare con flusso a pistone, che può far raggiungere conversioni elevate, anche se la pulizia del reattore CSTR è facilitata rispetto al PFR (Plug Flow Reactor). Il reattore tubolare ha una struttura a guscio, con liquame biologico (passaggio lato tubo) e un liquido caldo (passaggio lato mantello), per il mantenimento delle condizioni esotermiche [16]; La reazione avviene a 300-350°C a pressioni elevate (5-20 Mpa). In figura 2.3 si riporta uno schema semplificato del trattamento dei prodotti di reazione.

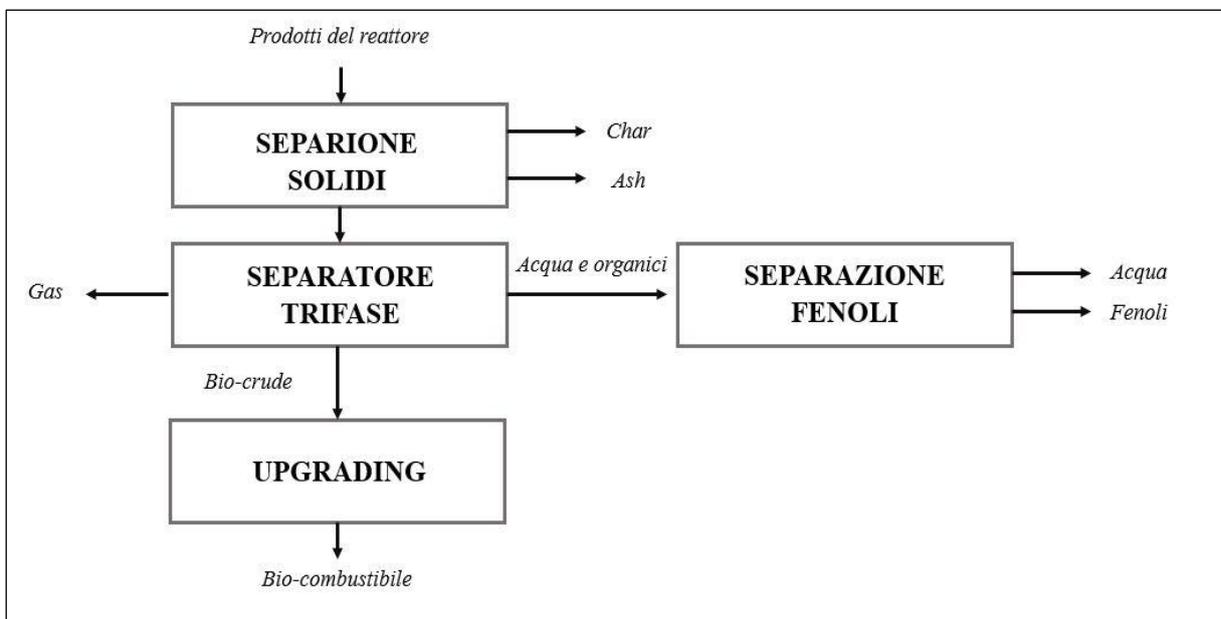


Figura 2.3 Trattamento prodotti di reazione.

### 2.2.3 Separazione

I prodotti uscenti dal reattore sono in fase gassosa, oleosa, acquosa e solida. Anche gli step di separazione dipendono dal tipo di alimentazione e dalle condizioni di reazione. I prodotti del processo di liquefazione idrotermale possono essere separati naturalmente per via gravitazionale [1]. La prima separazione è quella dei solidi. Per la separazione del *char* e delle ceneri può essere utilizzato un filtro a membrana. L'effluente liquido viene utilizzato per preriscaldare la corrente entrante al reattore e viene depressurizzato. Questa corrente entra nel separatore trifase. La temperatura e la pressione che sono state scelte dipendono da quali condizioni si vogliono raggiungere per quanto concerne la purezza del bio-olio e la minimizzazione dei prodotti organici in acqua. Dal separatore trifase si ottengono tre correnti: quella di olio, quella gassosa e una corrente di acqua (in cui si trovano disciolti alcuni composti organici solubili) [17]. I composti sono principalmente fenoli e possono essere recuperati per essere convertiti in benzene, toluene ecc. La tecnologia per il recupero dei fenoli si basa sull'estrazione liquido-liquido mediante un solvente opportunamente selezionato. Si riesce a recuperare fino al 90% dell'acqua inizialmente alimentata, che viene quindi ulteriormente trattata e riciclata [19]. Il solvente viene poi successivamente separato dai fenoli, che subiscono un idrotrattamento per essere convertiti in BTEX (benzene-toluene-etilbenzene-xilene).

### 2.2.4 Upgrading

Il prodotto primario dell'HTL è quello che si trova in fase oleosa e si presenta di colore nero, molto viscoso e a temperatura ambiente spesso semisolido; Se confrontato con il petrolio grezzo presenta una maggiore densità, viscosità e un numero maggiore di eteroatomi. Studiando la stabilità dell'olio ottenuto, è stato osservato un aumento della viscosità, probabilmente dovuto a reazioni di polimerizzazione e condensazione che generano una crescita di catene a maggior peso molecolare. La viscosità per un composto organico è correlata alla struttura chimica; infatti idrocarburi a catena lineare presentano una viscosità maggiore rispetto a quelli a catena ramificata. Per quanto concerne i combustibili, viene più comunemente utilizzato il concetto di viscosità cinematica che ci dà un'idea sull'atomizzazione del combustibile. Un combustibile ad alta viscosità non sarà ben atomizzato, con conseguente cattiva combustione. Una cattiva combustione provoca un aumento della produzione di incombusti. Se invece, la viscosità è troppo bassa le pompe di iniezione risultano poco lubrificate e questo provoca una maggiore usura delle stesse. La densità è correlata al contenuto di energia per unità di volume. Un combustibile ad alta densità determina un aumento della potenza ma l'aumento di densità determina un aumento della formazione di NO<sub>x</sub>. I *bio-crude* provenienti dal processo di liquefazione idrotermale hanno un contenuto significativo di ossigeno che deriva dalla depolimerizzazione di cellulosa e lignina e che comporta la formazione di acidi organici, alcoli, chetoni, fenoli. La rimozione dell'ossigeno è un passaggio fondamentale perché bisogna prevenire l'avvelenamento dei catalizzatori. L'azoto nel combustibile può interagire con prodotti di degradazione e formare depositi solidi, che disattivano il catalizzatore. I materiali lignocellulosici provocano una formazione di azoto bassa. Per quanto riguarda lo zolfo, per evitare la formazione di ossidi di zolfo, la sua concentrazione deve essere regolamentata. Materiali lignocellulosici e alghe hanno un contenuto basso di zolfo [20]. La composizione del *bio-crude* dipende dalla composizione della biomassa di partenza. Si evidenziano contenuti elevati di ossigeno e in particolare, quando la matrice di partenza è microalga, anche la concentrazione di azoto cresce, in relazione al contenuto proteico presente. Il *bio-crude* ottenuto tramite il processo di liquefazione idrotermale non presenta le caratteristiche dei combustibili convenzionali, come diesel, benzina e cherosene. Questo olio mostra un contenuto di eteroatomi elevato che deve essere ridotto mediante dei trattamenti di *upgrading*. Il miglioramento non è solo da un punto di vista qualitativo ma consente anche di aumentare la

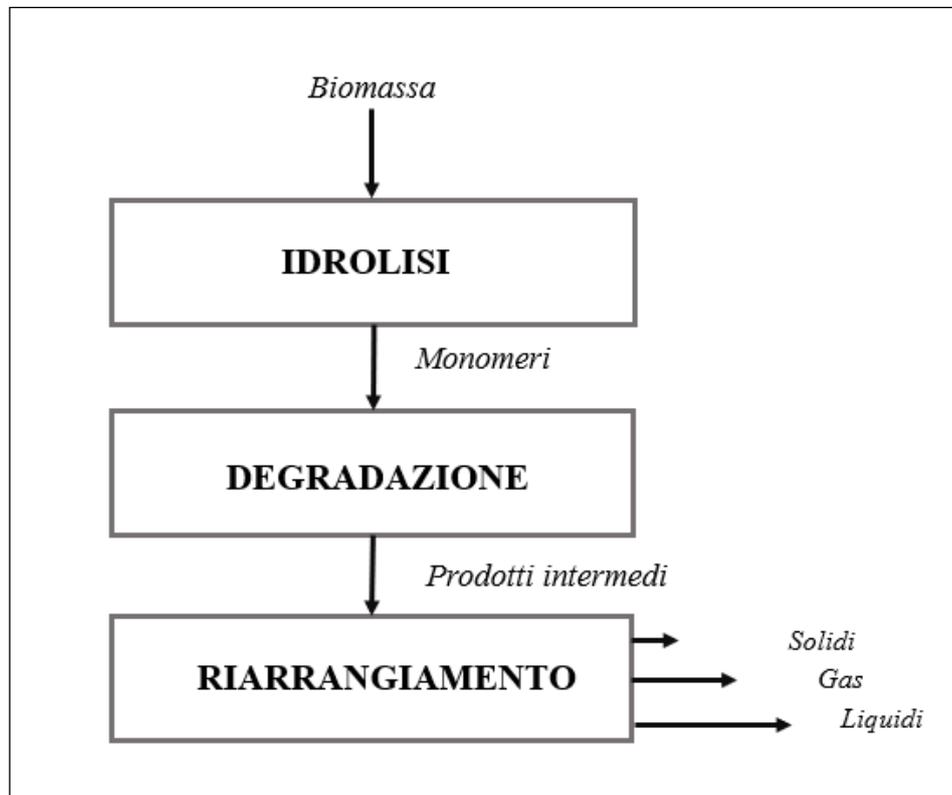
densità di energia del bio-olio, rendendo il suo trasporto più conveniente. Le tecnologie impiegate, per far sì che il bio-olio si avvicini quanto più possibile al greggio, sono varie e comprendono idrotrattamento, catalitico e non catalitico, trattamento idrotermale e distillazione. Tramite la distillazione, che risulta essere il metodo più semplice, si ottengono dei prodotti di qualità significativamente migliorata, a partire dal quantitativo di componenti metallici presenti nel combustibile. Nonostante i buoni risultati ottenuti mediante l'impiego di questa tecnica, la ricerca, attualmente, si concentra maggiormente sull'idrotrattamento catalitico e non catalitico [1]. Il contenuto di idrogeno e ossigeno è direttamente correlato al potere calorifico. Per migliorare il potere calorifico si deve aumentare il contenuto di idrogeno e rimuovere l'ossigeno presente [20]. Il processo che prevede l'introduzione di idrogeno è chiamato HDO. L'idrodeossigenazione è già applicata nelle raffinerie tradizionali di petrolio [15]. Possono essere utilizzati dei solventi, con un alto contenuto di idrogeno, che provocano una stabilizzazione del bio-olio, perché arrestano la polimerizzazione dei radicali liberi. In alternativa, si può introdurre idrogeno, ad alta pressione e temperatura, e favorire il processo mediante l'utilizzo di un catalizzatore. Uno dei catalizzatori che può essere utilizzato è Co-Mo, perché molto reattivo a bassa temperatura. Ovviamente la resa del processo dipende dalla composizione del *bio-crude* di partenza e in particolare dal contenuto di eteroatomi presente [20].

### 2.3 Biomasse

La biomassa è la “frazione biodegradabile di prodotti, rifiuti, residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura, silvicoltura e industrie connesse, nonché la frazione biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”. Sono biomasse, oltre agli scarti di origine organica (vegetale e animale) anche le coltivazioni dedicate espressamente alla produzione di energia. Quindi, la biomassa comprende una grande varietà di materiali [21]. La biomassa viene definita considerando la sua composizione chimica, è infatti, costituita da differenti componenti come carboidrati, lignina, proteine e lipidi.

## 2.4 Meccanismi di reazione dell'HTL

Il processo di liquefazione idrotermale consiste in una serie di reazioni che possono essere schematizzate come in figura 2.1.

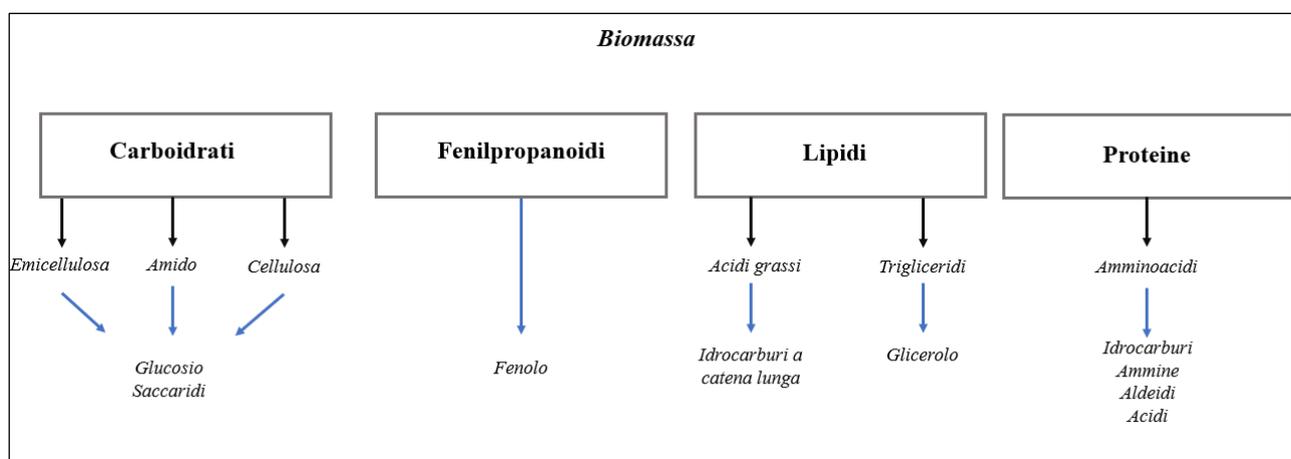


**Figura 2.4** Schema cammini di reazione processo di liquefazione idrotermale

## 2.5 Composizione e degradazione della biomassa

La composizione della biomassa varia insieme all'origine di essa e in particolare in base alla tipologia di matrice di partenza considerata. Quando la biomassa è costituita da residui forestali e quindi piante, si ha un elevato quantitativo di carboidrati, che si distinguono in cellulosa, emicellulosa e amido. Nel processo considerato la biomassa è esposta all'acqua in condizioni critiche, che favoriscono l'idrolizzazione di cellulosa ed emicellulosa in glucosio e altri saccaridi. La biomassa vegetale è costituita principalmente dalla cellulosa, seguita dalla emicellulosa e la lignina. La cellulosa è un polisaccaride lineare, costituito da unità di d-glucosio. Per renderla solubile in acqua è necessario rompere la struttura cristallina e ciò viene effettuato mediante un aumento di pressione e temperatura. Anche l'amido è un polisaccaride, costituito da monomeri di glucosio, ma viene idrolizzato molto più velocemente. L'emicellulosa è un polimero ramificato con struttura non cristallina, che la rende più facilmente idrolizzabile. L'idrolisi porta alla formazione di zuccheri a 5/6 atomi di carbonio. La lignina e l'emicellulosa possono essere considerate fisicamente e chimicamente simili, in quanto caratterizzate entrambe da legami covalenti. La lignina è un polimero ad alto peso molecolare, con struttura cristallina, ed è relativamente resistente alla degradazione chimica ed enzimatica. Dalla sua degradazione

derivano fenolo e metossifenolo. I lipidi, principalmente acidi grassi e gliceroli, si solubilizzano in acqua solo in condizioni subcritiche, quando la costante dielettrica dell'acqua diminuisce. Dall'idrolisi dei trigliceridi si ottiene il glicerolo che a sua volta si converte in frazione acquosa. Gli acidi grassi, considerati termicamente stabili, nel trattamento idrotermale danno origine a idrocarburi a catena lunga. Quando la biomassa è in parte anche di origine animale e in particolare, quando la carica microbica è elevata, si può osservare anche la presenza di proteine che sono polimeri di amminoacidi. Il quantitativo di azoto presente nel bio-olio è direttamente collegato a questa classe di composti. Le proteine vengono idrolizzate ad amminoacidi, che a loro volta vengono degradati e portano alla formazione di idrocarburi, ammine, aldeidi e acidi [1]. In figura 2.5 viene riportato uno schema riassuntivo della composizione della biomassa e i prodotti di idrolisi.



**Figura 2.5** Composizione e degradazione della biomassa

Nei paragrafi riguardanti il processo di liquefazione idrotermale viene analizzato nello specifico l'effetto della composizione della biomassa nelle caratteristiche del prodotto finale ottenuto.

## 2.6 Differenti tipi di alimentazione

Il processo di liquefazione idrotermale può utilizzare una grande varietà di biomasse. Tuttavia, i prodotti di scarto, i rifiuti agricoli e industriali, sono di particolare interesse. Questo perché, il processo deve competere sia con i tradizionali impianti petrolchimici ma anche con gli altri processi di bio-conversione. Alla base di questa tipologia di trattamenti vi deve quindi essere il concetto di sostenibilità. Mentre i meccanismi di reazione per HTL sono stati spiegati nel dettaglio per le alimentazioni monocomponenti, per le biomasse reali gli studi sono ancora in via di sviluppo, perché come si è visto nel paragrafo precedente queste biomasse risultano essere delle miscele complesse. Tra i vari fattori, che influenzano le rese del processo, la tipologia e la composizione delle biomasse risultano essere decisamente quelli più importanti. Ad esempio, una biomassa ricca di lipidi consente di ottenere rese più elevate del 40% in peso. Il *bio-crude* prodotto dalle alghe contiene invece un quantitativo elevato di acidi grassi, esteri metilici e chetoni. [22]. Le tipologie sono tante, ma per questo tipo di tecnologia gli articoli trovati in letteratura utilizzano principalmente piante e residui forestali. Ultimamente, sono stati approfonditi i trattamenti di alghe e fanghi attivi.

### 2.6.1 Piante e Residui forestali

Questo tipo di biomassa presenta un tasso di umidità tra il 55 e l'85% e può essere liquefatta tra i 300 e i 350°C, con una pressione di 120-180 bar, producendo un rendimento in bio-olio pari al 45%. È composta principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina. Quando viene miscelata con acqua, se il quantitativo di lignina è elevato, forma dei fanghi eterogenei, che risultano estremamente difficili da pompare nei processi continui. Per questo, se possibile, è bene miscelarla con altre biomasse per aumentare la lavorabilità del liquame [1]. Le difficoltà legate all'utilizzo di questo tipo di biomassa sono quindi dovute all'alta concentrazione di lignina che, come si è visto in precedenza, rende la degradazione della biomassa più complessa, a causa della struttura cristallina. In altre parole, la degradazione è più lenta e richiede delle condizioni di processo più spinte. Tuttavia, la caratteristica significativa della lignina è il contenuto di energia più elevato rispetto agli altri composti che porta a un valore di potere calorifico superiore maggiore per il prodotto finale. Con questo genere di biomassa si ottiene una frazione più consistente di fenoli in uscita [8].

### 2.6.2 Biomassa microbica o algale

Le microalghe sono una buona fonte di produzione di bio-olio e possiedono: un'efficienza fotosintetica elevata; un tasso di crescita rapido; poche cure dal punto di vista della coltivazione; massima produzione di biomassa. Sono ricche di lipidi e proteine, dal 50 al 70%, fino a 15 volte in più rispetto alle alghe macroalghe [23]. La costante dielettrica dell'acqua, a alte temperature, consente una maggiore solubilità dei grassi. Ciò, comporta la formazione del glicerolo, che è un importante sottoprodotto della produzione del biodiesel. Durante l'HTL, il glicerolo non viene convertito in una fase oleosa, ma diventa idrosolubile e si degrada in aldeidi, alcool, monossido e diossido di carbonio e idrogeno. Il composto principale di questa biomassa risulta essere di tipo proteico. La catena peptidica di proteine subisce decarbossilazione e la reazione di deaminazione durante la liquefazione idrotermale generando idrocarburi, ammine, aldeidi e acidi. Un'ulteriore degradazione forma acidi carbossilici, acido acetico, acido propionico, acido n-butirrico e acido iso-butirrico [4].

Le macroalghe, note anche come alghe, sono un gruppo di eucarioti fotosintetici marini. Esse differiscono significativamente dalle microalghe sia visibilmente, che a livello di composizione biochimica. Sono composte da diverse specie e sono abbondanti negli oceani e nelle acque costiere. A causa delle dimensioni richiedono pretrattamenti come la macinazione che ne favorisce il pompaggio. Data la loro natura fortemente invasiva, sono stati sviluppati dei sistemi di rimozione. Tuttavia, lo smaltimento risulta complicato, poiché si tratta di biomassa con un elevato contenuto di umidità e quindi non può subire dei semplici processi di combustione. Pertanto, il processo di liquefazione idrotermale può essere la giusta soluzione. Il contenuto di carboidrati delle macroalghe è maggiore rispetto alla microalghe e invece il quantitativo di lipidi è inferiore. Naturalmente, questo tipo di piante può essere coltivato, come le microalghe. Nonostante ciò, la ricerca si è concentrata principalmente sull'utilizzo di queste ultime. L'utilizzo di una biomassa umida presenta dei vantaggi dal punto di vista del basso contenuto di ceneri residue. Quando si utilizza questa tipologia di biomassa il processo di HTL risulta essere competitivo rispetto agli altri processi tradizionali di produzione dei biocarburanti, perché evita la fase di essiccazione che rappresenta un peso energetico importante per la produzione del biodiesel. Le microalghe non richiedono alcun pretrattamento a causa delle piccole dimensioni delle particelle e sono pompate più facilmente come un liquame. Un ulteriore vantaggio può

essere associato al riciclo dell'acqua che, nel caso in cui si utilizzano le microalghe, può essere indirizzato nuovamente alla fase di coltura delle stesse [2].

In figura 2.6 vengono riportate le principali differenze tra macroalghe e microalghe.



**Figura 2.6** Differenze tra macroalghe e microalghe [23].

### 2.6.3 Fanghi

I fanghi di depurazione sono il residuo solido dei trattamenti delle acque reflue. Generalmente, i fanghi sono una miscela di sostanze organiche (proteine, carboidrati e lipidi) o sostanze volatili, sostanze inorganiche e acqua. Si distinguono i fanghi primari, che contengono principalmente acqua tra il 97% e il 99% e sostanze organiche, dai fanghi secondari o fanghi attivi, che si generano durante il trattamento biologico dei primi. I fanghi primari hanno una densità energetica maggiore rispetto ai secondari le cui sostanze organiche sono state consumate dai microrganismi. Una delle sfide più difficili degli impianti di trattamento delle acque risulta essere la gestione e lo smaltimento dei fanghi. Gli obiettivi principali della gestione dei fanghi sono: ridurre il volume e rimuovere i suoi agenti patogeni, nonché la rimozione dei metalli pesanti. Attualmente, ci sono diverse opzioni per il recupero dei fanghi, tra cui i trattamenti idrotermali. Ai fanghi possono essere applicati dei pretrattamenti termici, per distruggere le pareti cellulari e rendere degradabili i composti presenti. Le temperature raggiunte dipendono dalla natura dei fanghi. Il trattamento meccanico più utilizzato per i fanghi è l'ultrasonificazione che migliora la solubilizzazione del particolato COD. Il bio-olio ottenuto dai fanghi è costituito da un'alta percentuale di composti esteri, fenolici e azotati [1].

### 2.7 Ultimate Analysis

L'ultimate analysis e il potere calorifico sono fondamentali per la definizione della biomassa in un modello termochimico. Per ultimate analysis si intende la composizione elementare della biomassa in termini di: carbonio elementare (C), idrogeno (H), azoto (N), zolfo (S), ossigeno (O) e cloro (Cl). La biomassa contiene in piccole quantità una frazione inorganica (Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, P e altri elementi che caratterizzano le ceneri). La biomassa può contenere anche tracce di metalli pesanti [21].

Il carbonio è sicuramente il componente più importante della biomassa. La sua presenza nei vegetali deriva dalla fotosintesi della CO<sub>2</sub>. Generalmente, il contenuto di C viene stimato mediante la composizione di lignina, emicellulosa e cellulosa. In particolare, la biomassa erbacea contiene un quantitativo di carbonio minore rispetto alla biomassa legnosa.

Un altro elemento che deriva dal processo fotosintetico è l'ossigeno. Il contenuto di ossigeno è di fondamentale importanza per quanto concerne il potere calorifico superiore. Infatti, come si vedrà

nei capitoli successivi, mediante l'analisi elementare è possibile stimare il potere calorifico superiore. Questa stima può essere effettuata con diverse correlazioni e modelli teorici, nonché tramite analisi sperimentali. In questo lavoro verrà utilizzato quello di Boie, ma in generale anche con gli altri il quantitativo di ossigeno ha un effetto negativo sul risultato finale. La concentrazione in peso dell'ossigeno non viene misurata direttamente ma deriva da una stima (sottrazione da 100 di tutti gli elementi e le ceneri).

Un componente della biomassa è l'idrogeno, che deriva da carboidrati e composti fenolici. Ha un effetto positivo sul potere calorifico, perché viene convertito principalmente ad H<sub>2</sub>O.

L'azoto viene sfruttato come fertilizzante in quanto aiuta la crescita delle piante e il suo quantitativo è maggiore quando si parla di biomassa erbacea rispetto alla legnosa. La sua presenza favorisce la degradazione nei processi biochimici e nel processo considerato non si ossida, contribuendo positivamente anch'esso al potere calorifico della biomassa.

Un altro importante nutriente per le piante è lo zolfo. Anche in questo caso, la biomassa erbacea ha una concentrazione di zolfo superiore rispetto alla legnosa. Il quantitativo cresce significativamente quando si ha a che fare con frazioni di rifiuti [8].

### 3. Modellizzazione e simulazione

Il processo di liquefazione idrotermale è stato completamente progettato e simulato sul software Aspen Plus®V8.8. Il programma permette di prevedere portate, composizioni e proprietà delle correnti, nonché dimensioni e funzionamento delle apparecchiature. I calcoli sono stati effettuati su Microsoft Office Excel e poi implementati sul software. Alcuni parametri fisici sono stati estrapolati dai dati presenti in letteratura, mentre altri sono stati dedotti dalla letteratura e poi ottimizzati. Le unità di misura nell'intera simulazione appartengono al METCHEM (Metric engineering units), un set di unità di misura caratterizzato da: Celsius (°C) per la temperatura; (bar) per la pressione; (kg/hr) per le portate massiche; (kmol/hr) per le portate molari; (Gcal/hr) per l'entalpia massica. Essendo un processo che utilizza come corrente entrante la biomassa, è stato di fondamentale importanza distinguere le classi di componenti: i componenti fluidi (come acqua e idrogeno) sono stati considerati convenzionali e quindi appartenenti alla classe MIXED; La biomassa solida è stata invece considerata come componente non convenzionale, in quanto non è costituita da composti standard per i quali si conoscono le proprietà. Il raggruppamento su Aspen Plus®V8.8 è noto come NC. I metodi termodinamici scelti sono differenti e dipendono dalle sezioni dell'impianto considerato. Pertanto, verranno analizzati nel dettaglio nei paragrafi successivi.

#### 3.1 Modello Aspen del processo di liquefazione idrotermale

Come già preannunciato nel capitolo precedente, il processo di liquefazione idrotermale comprende quattro sottosezioni: pretrattamenti; reattore; separazione; upgrading. Di seguito verranno descritti tre macro-blocchi, ciascuno dei quali è stato simulato separatamente.

#### 3.2 Primo blocco: pretrattamenti e reattore di HTL

Poiché il processo prevede una molteplicità di fasi, così come solidi non convenzionali, i metodi ideali non sono stati presi in considerazione. Il metodo termodinamico scelto per la prima sezione è SRK il quale utilizza l'equazione cubica di stato Soave-Redlich-Kwong. Questo metodo è raccomandato per applicazioni di trattamento gas, raffinaria e petrolchimica.

Il modello simulato è basato sui risultati sperimentali dei test condotti dal PNNL per l'NABC (National Advanced Biofuels Consortium) [16]. Nei pretrattamenti la biomassa viene macinata in particelle fini, senza essiccazione e ammorbidita mediante l'iniezione di acqua calda per produrre un impasto composto da acqua con un quantitativo di solidi pari all'8%. Il liquame così costituito viene ulteriormente preriscaldato e pressurizzato per portare la corrente alle condizioni di reazione. Come mostrato in figura 2.1 questo si traduce su Aspen mediante l'alimentazione di due correnti: 211780,1 kg/hr di acqua (componente convenzionale) e 41666 kg/hr di biomassa umida.

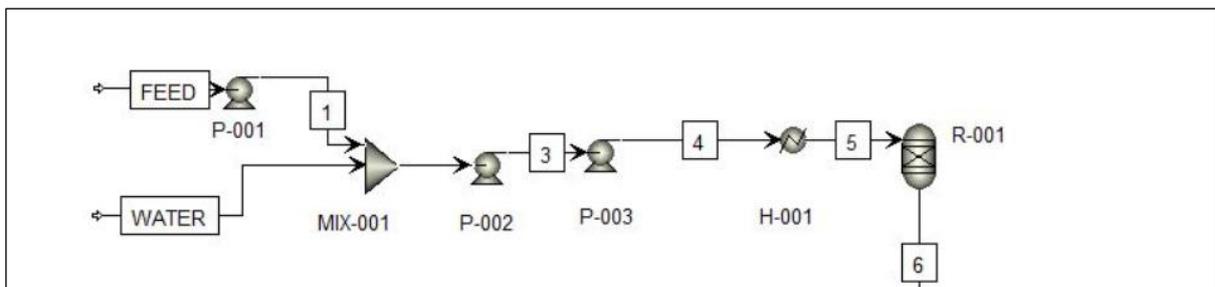


Figura 3.1 Flowsheet pretrattamenti e reattore di HTL

I pretrattamenti vengono simulati da Aspen tramite la miscelazione della corrente acquosa e la biomassa, delle pompe per la pressurizzazione e infine lo scambiatore per il preriscaldamento. In questo processo non sono state considerate le dimensioni delle particelle, che comunque nel caso del processo di liquefazione idrotermale non hanno un'influenza significativa come in altri processi di degradazione termica, ma sono certamente un parametro fondamentale che Aspen permette di inserire quando si parte da una matrice solida e che rende la simulazione quanto più realistica possibile.

### 3.2.1 Componenti non convenzionali e composizione della biomassa

La biomassa utilizzata presenta un'umidità pari al 50% ed è stata considerata come componente non convenzionale (NC). I componenti non convenzionali vengono definiti in base alle correlazioni di entalpia e densità, HCOALGEN e DCOALIGT, rispettivamente. HCOALGEN è un modello di entalpia generale che include differenti correlazioni. La scelta di quest'ultima si esplica nell'interfaccia utente impostando quattro diversi codici di opzione. Se si imposta il codice 6-1-1-1 per l'entalpia, come mostrato in figura 3.2, la correlazione scelta è basata sulla possibilità di fare inserire manualmente dall'utente il valore del calore di combustione (HCOMB) che viene equiparato al valore del potere calorifico superiore HHV della biomassa considerata.

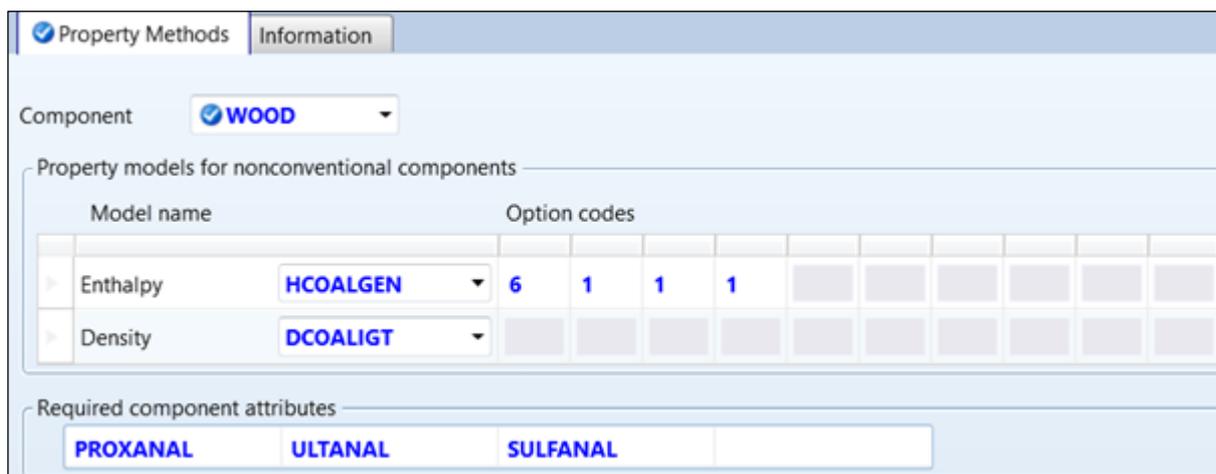


Figura 3.2 Property methods Hcoalgen-Dcoaligt

L'utilizzo di queste correlazioni richiede come input tre differenti analisi tramite le quali è possibile definire la composizione della biomassa:

- un'analisi approssimativa, definita come Proximate Analysis, che dà un'idea della percentuale in peso (su base secca) delle ceneri, della sostanza fissa e di quella volatile;
- un'analisi ultima, definita come Ultimate Analysis, che fornisce la percentuale in peso (su base secca) degli elementi principali che costituiscono la biomassa.
- un'analisi del quantitativo dello zolfo presente, definita come Sulfur Analysis.

Nella tabella 3.1, vengono riportate PROXANAL e ULTANAL della biomassa utilizzata in questo progetto.

**Tabella 3.1** Biomass Dry analysis

Proximate Analysis, %		Ultimate Analysis, %	
Ash	1,5	Ash	1,5
FC	18,5	C	50,87
VM	80	H	6
		N	0,3
		S	0,03
		O	41,3

La conoscenza di queste informazioni permette di stimare le proprietà fisiche e chimiche dei componenti non convenzionali. In particolare, grazie all'analisi elementare risulta possibile calcolare il valore del HHV (Higher Heating Value) tramite la correlazione di Boie. In tabella 3.2 vengono riportati i diversi modelli utilizzabili. Questo tipo di correlazioni sono state ampiamente studiate e mostrano un'accuratezza dei risultati entro 1,93%-2,38% [21].

**Tabella 3.2** Calcolo dell'HHV mediante un'analisi elementare[21, 24]

Authors (year)	Correlations: HHV (kJ/kg), dry basis
Boie (1953)	$351,70 \cdot C + 1162,49 \cdot H + 104,67 \cdot S - 110,95 \cdot O + 62,80 \cdot N$
Sheng and Azevedo (2005)	$-1367,25 + 313,7 \cdot C + 700,9 \cdot H - 31,8 \cdot O$
Dulong (1880)	$338,29 \cdot C + 1442,77 \cdot H + 94,2 \cdot S - 180,36 \cdot O$

In questo lavoro il valore di HHV è stato calcolato mediante la formula di Boie e quindi inserito come valore di HCOMB negli input del processo. Per questa biomassa il potere calorifico superiore stimato è 19865,37 kJ/kg.

### 3.2.2 Reattore di liquefazione idrotermale

Il processo di liquefazione idrotermale è stato ampiamente descritto nel capitolo precedente. La biomassa dopo essere stata trattata, miscelata con acqua, pressurizzata e riscaldata, entra all'interno del reattore.

Il reattore scelto è un reattore tubolare, caratterizzato da una configurazione *shell and tube* che consente il mantenimento della temperatura di reazione, pari a 355°C, con passaggio del liquame lato tubo. Per portare il sistema alle condizioni sub-critiche, così da garantire la solubilizzazione dei composti organici in acqua, la corrente in ingresso deve essere pressurizzata fino alla pressione di 20,3 MPa. Le reazioni di liquefazione idrotermale non vengono catalizzate, per evitare rapidi raffreddamenti che comporterebbero un costo energetico non trascurabile.

Data la molteplicità di reazioni e la grande varietà di composti che costituiscono la biomassa, nonché i prodotti in uscita dal reattore, non è stato possibile scegliere un reattore diverso da Ryield, che permette di definire il rendimento massico o molare di ciascuno dei prodotti considerati. È stato sviluppato un modello di programmazione lineare predittiva (LP) sul software GAMS (General Algebraic Modelling System) che consente di stimare la resa organica e chiudere il bilancio in massa del reattore [17]. Essendo i prodotti organici dell'HTL una miscela complessa di centinaia, se non migliaia di composti, per modellare il processo su Aspen sono stati scelti solo quelli indicati in figura 3.3. Ogni composto rappresenta un gruppo di molecole che nel complesso possiede le stesse proprietà fisiche e chimiche. Ciò implica che questi composti non si verificano esattamente nelle percentuali riportate nel *bio-crude* HTL reale. Pertanto, il processo simulato potrebbe mostrare dei *warnings* legati al bilancio atomico massico del reattore. Alcune di queste molecole non si trovano sul database di Aspen, motivo per il quale sono state disegnate in accordo

con la struttura chimica o sostituite. Nello specifico la pirolignina (C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>) è stata sostituita con il dioctyl-phthalate (C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>), mentre il 2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one, il 4,5-dimethyl-1,3-Benzenediol e il 4-propyl-1,3-Benzenediol sono stati disegnati e le loro proprietà sono state stimate dal software in base alla struttura molecolare. L'anidride carbonica e l'ammoniaca formano specie ioniche in fase acquosa. Tuttavia, non sono state considerate nel lavoro del PNNL e quindi per facilitare la simulazione del modello è stata analizzata solo la formazione dei composti puri originali.

HTL OIL	Wt%	C	H	O	N	S	CAS
2-Pyrrolidone	0.12%	4	7	1	1		616-45-5
ethylthioethanol	0.01%	4	10	1		1	110-77-0
2-Butanone	1.62%	4	8	1			78-93-3
1,2-Benzenediol	0.00%	6	6	2			120-80-9
4-propyl-1,3-Benzenediol	7.75%	9	12	2			18979-60-7
dihydro-5-methyl-2(3H)-Furanone	0.03%	5	8	2			108-29-2
2,6-dimethoxy-Phenol	2.70%	8	10	3			91-10-1
4,5-dimethyl-1,3-Benzenediol	8.11%	8	10	2			527-55-9
2-methoxy-4-propyl-Phenol	24.38%	10	14	2			2785-87-7
Cyclopentanone	5.41%	5	8	1			120-92-3
2-methyl-Cyclopentanone	3.25%	6	10	1			1120-72-5
2-methyl-2-Cyclopenten-1-one	0.41%	6	8	1			1120-73-6
Phenol	1.64%	6	6	1			108-95-2
2,3-dimethyl-2-Cyclopenten-1-one	2.57%	7	10	1			1121-05-7
4-methyl-Phenol	2.27%	7	8	1			106-44-5
Diphenylmethane	7.30%	13	12				101-81-5
Benzyl ether	9.74%	14	14	1			103-50-4
9-methylantracene	14.62%	15	12				779-02-2
Pyrolygnin	1.08%	24	32	4			User Defined
Formic Acid	1.46%	1	2	2			64-18-6
Water	5.53%		2	1			7732-18-5
<b>Total</b>	<b>100%</b>						

**Figura 3.3** Olio prodotto dalla liquefazione idrotermale della biomassa del PNNL [16].

Dalle reazioni di liquefazione idrotermale si formano i prodotti in quattro differenti fasi:

- fase oleosa, che andrà a costituire il *bio-crude*;
- fase acquosa, nella quale si trovano composti organici disciolti;
- fase gassosa, dalla quale potrà essere recuperato l'idrogeno e il metano e verrà quantificata la CO<sub>2</sub>;
- fase solida, costituita da *char* (caratterizzato da una determinata composizione elementare) e ceneri (inerti durante tutto il processo).

Di seguito, nella tabella 3.3 vengono riportati i rendimenti del reattore di HTL che sono stati estrapolati dalle *stream tables* del PNNL [16] e quindi basate sui risultati sperimentali del processo a quelle condizioni di temperatura e pressione con la biomassa considerata, la cui composizione è stata precedentemente tabellata.

**Tabella 3.3** Rendimenti del reattore di liquefazione idrotermale

<b>Component</b>	<b>Basis</b>	<b>Basis Yield</b>
H2	Mass	0,00012938
CO2	Mass	0,01303018
H2O	Mass	0,91990169
H2S	Mass	0
NH3	Mass	0
CH4	Mass	0,000430388
C2H6	Mass	0,000120997
C3H8	Mass	0,000356151
N-C4H10	Mass	0,000300683
2-PYRROL	Mass	0,000693596
ETHYLTHI	Mass	6,97E-05
METHANOL	Mass	0,002147203
ACEACID	Mass	0,001631650
PROACID	Mass	0,001631650
BUTACTO	Mass	0,000809659
2-BUTANO	Mass	0,001619320
12BENOL	Mass	0,001631650
C9H12O2	Mass	0,005799137
23HFDH5M	Mass	0,000809659
26DMPHE	Mass	0,000809659
C8H10O2	Mass	0,004048298
PHE-2M4P	Mass	0,008108927
CYCLOPEN	Mass	0,001619320
CYCPO-2M	Mass	0,001619320
2CYC-2M	Mass	0,001214492
PHENOL	Mass	0,001631650
C7H10O	Mass	0,000809659
PHENO4M	Mass	0,001700287
C13H12	Mass	0,002428979
C14H14O	Mass	0,003238639
C15H12	Mass	0,004376191
DIOCT-01	Mass	0,000323864
FORMI-01	Mass	0,008758300
CHAR	Mass	0,006967208
ASH	Mass	0,001232985

### 3.3 Secondo Blocco: Separazione

In figura 3.5 si riporta lo schema di processo relativo a questo blocco.

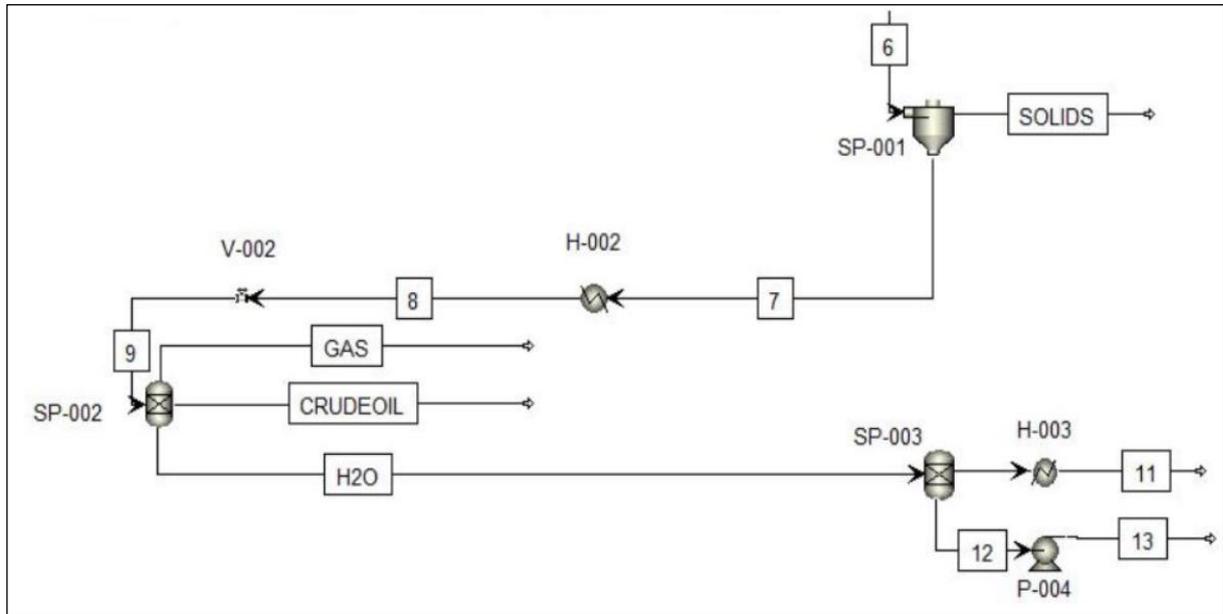


Figura 3.4 Flowsheet separazione

#### 3.3.1 Separazione solidi

L'effluente caldo che fuoriesce dal reattore di HTL viene inviato a un sedimentatore/filtro SP-001 per separare le particelle solide. In questo lavoro la separazione dei solidi viene considerata ideale e quindi completa; viene simulata su Aspen mediante un semplice blocco di *split*, in cui si chiede al software di separare tutti i componenti solidi identificati come non convenzionali. La portata di solidi separata è pari a 2078,31 kg/hr, 1765,81 kg/hr di char e 321,495 kg/hr di ceneri. Le reazioni di liquefazione idrotermale non sono reazioni di combustione ma di degradazione e decomposizione in condizioni subcritiche. Pertanto, il quantitativo di ceneri presenti inizialmente nella biomassa rimane invariato. Un'ulteriore lavorazione dei solidi separati non è considerata in questo modello e si presume che i materiali siano smaltiti come rifiuti solidi [16].

#### 3.3.2 Separatore trifase

Come mostrato in figura 3.4 la corrente liquida viene raffreddata e depressurizzata per favorire le successive separazioni. Il separatore trifase SP-002 lavora a una pressione di 2 bar e una temperatura pari a 117°C. Anche in questo caso i risultati riportati nelle stream tables del PNNL [16] sono stati chiaramente ricavati da dati sperimentali e inseriti su Aspen mediante le *split fractions*. Simulando il separatore trifase, mediante il blocco Flash3, utilizzando i metodi termodinamici adatti che sfruttano le equazioni di equilibrio tra le fasi (ad esempio RKS-BM), i risultati ottenuti sono differenti da quelli reali. I risultati si discostano maggiormente per quanto concerne i composti organici che si disciolgono in acqua, mentre corrispondono completamente per quanto riguarda la fase gassosa. Questo è principalmente dovuto dal fatto che il software simula il processo di separazione e anche dal fatto che molti di questi composti non erano presenti nei *database* di Aspen e quindi non si conoscono le interazioni che potrebbero avere con le molecole d'acqua. Si ricorda inoltre, che queste molecole sono rappresentative di un gruppo di molecole, ciascuna delle quali presenta il proprio equilibrio di fase.

Per rimanere in linea con i dati ricavati sperimentalmente si è scelto di proseguire con questi per la simulazione. Pertanto, in uscita dal separatore trifase si avranno tre correnti: gassosa, acquosa e oleosa.

Le tre fasi entrano in tre processi differenti. La fase oleosa subisce idrotrattamenti per avvicinarsi alla composizione dei combustibili presenti sul mercato. La fase acquosa viene ulteriormente trattata per poter recuperare i fenoli e per poter entrare all'interno dei trattamenti anaerobici. Il trattamento della fase gassosa, la cui composizione viene riportata nella tabella 3.4, non viene studiato in questo lavoro ma dato l'elevato quantitativo di CO<sub>2</sub> non potrà essere emessa in atmosfera e potrà essere valorizzata. Per semplificazione viene quindi stoccata.

**Tabella 3.4** Composizione della fase gassosa

<b>Gas Phase Composition</b>	
<b>Gas Component</b>	<b>wt %</b>
CO <sub>2</sub>	90,6903
CO	0
CH <sub>4</sub>	2,99551
H <sub>2</sub>	0,90049
Ethane	0,84214
Propane	2,47882
Butane	2,09276
TOTAL MASS FLOW KG/HR	3641,456

### 3.3.3 Separazione fenoli

Come già anticipato, l'acqua che viene separata nel separatore trifase presenta un'alta concentrazione di componenti inquinanti come i fenoli. I fenoli sono considerati inquinanti se la concentrazione supera i 5000 ppm, perché risultano difficili da degradare biologicamente a causa della loro tossicità e alta concentrazione. Affinché possano essere applicati i trattamenti biologici la concentrazione deve scendere sotto i 0,5 ppm. Per far sì che questi limiti vengano rispettati, viene implementata una linea di separazione dei fenoli, i quali possono essere considerati una risorsa in quanto possono essere convertiti a BTEX (benzene-toluene-etilbenzene-xilene) tramite idrotrattamento.

Si ricorre a una tecnologia di separazione dell'inquinante mediante solvente, quindi una estrazione liquido-liquido. Sulla base dei dati reperiti in letteratura possono essere utilizzati o il DIPE (etere diisopropilico), che presenta un punto di ebollizione pari a 67°C, oppure il MIBK (metilisobutilchetone) con punto di ebollizione di 115,9°C. Quest'ultimo, avendo un punto di ebollizione così elevato, comporta dei costi energetici maggiori durante il processo di recupero, tuttavia permette di raggiungere l'obiettivo preposto [25].

Il processo si divide in tre operazioni:

- estrazione liquido-liquido;
- recupero del solvente;
- stripping.



effettuando una simulazione con un  $R = 1:3$  e un numero di stadi superiore a 5. Tramite un'analisi di sensitività si varia la portata di solvente fino a un  $R = 1:9$  considerando via via un numero di stadi crescente. In particolare, il numero di stadi viene cambiato manualmente. Per ogni stadio, tramite la funzione *Model Analysis Tools*, viene analizzata la frazione massica di fenoli in uscita nella corrente acquosa, al variare della portata massica di solvente. Si riporta nelle figure 3.6, 3.7, 3.8, a titolo esemplificativo, la scelta delle variabili manipolate e misurate e i risultati ottenuti nel caso di una colonna con 11 stadi.

The screenshot shows the configuration for a manipulated variable. On the left, under 'Manipulated variable', the following settings are visible: Variable (1), Type (Mass-Flow), Stream (1), Substream (MIXED), Component (METHY-02), and Units (kg/hr). On the right, under 'Manipulated variable limits', the 'Specify limits' radio button is selected. The 'Lower' limit is set to 3000 kg/hr and the 'Upper' limit is set to 9000 kg/hr. The 'Number of points' is set to 10. There are also options for 'Increment' (666,666667 kg/hr) and 'List of values'. At the bottom, there is a 'Report labels' checkbox.

**Figura 3.6** Variabile manipolata

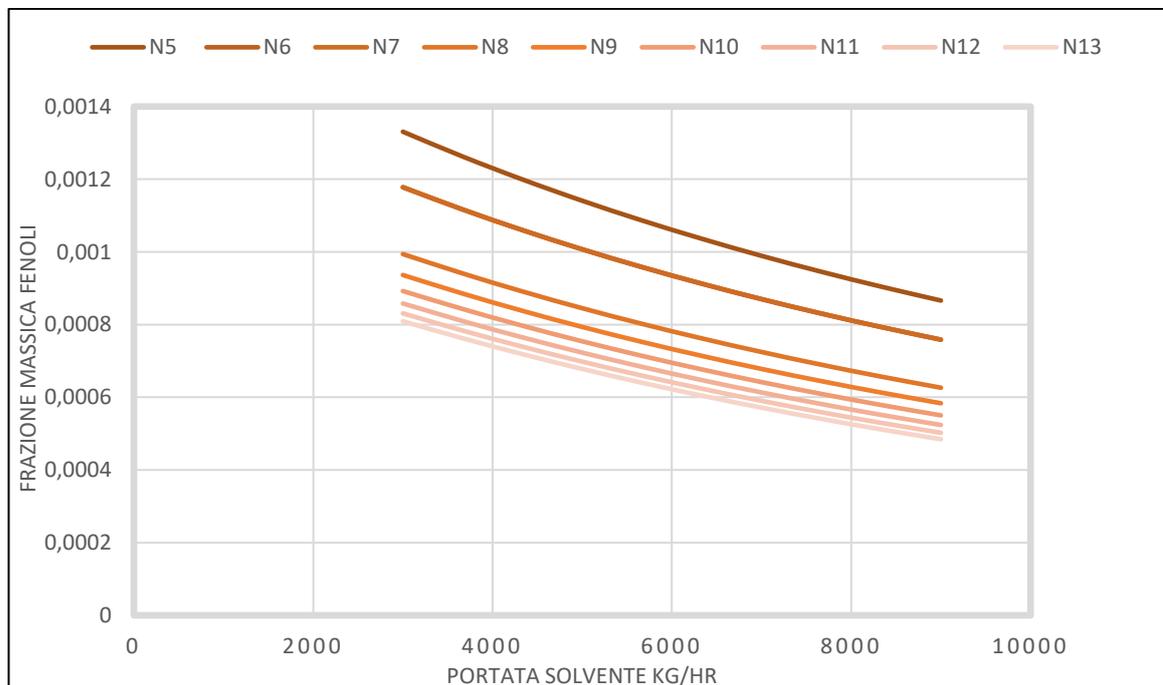
The screenshot shows the configuration for a controlled variable. On the left, under 'Edit selected variable', the 'Variable' is set to PHENOL. The 'Category' section has several radio buttons: All, Blocks, Streams (selected), Model Utility, Property Parameters, and Reactions. On the right, under 'Reference', the following settings are visible: Type (Mass-Frac), Stream (4), Substream (MIXED), and Component (PHENO-01).

**Figura 3.7** Variabile controllata

Row/Case	Status	VARY 1 1 MIXED METHY-02MAS KG/HR	PHENOL
▶ 1	OK	3000	0,00085804
▶ 2	OK	3666,67	0,000809783
▶ 3	OK	4333,33	0,000764804
▶ 4	OK	5000	0,000722881
▶ 5	OK	5666,67	0,000683788
▶ 6	OK	6333,33	0,000647311
▶ 7	OK	7000	0,000613246
▶ 8	OK	7666,67	0,000581405
▶ 9	OK	8333,33	0,000551612
▶ 10	OK	9000	0,000523709
▶ 11	OK	0	0,00111937

**Figura 3.8** Risultati analisi di sensitività fenoli

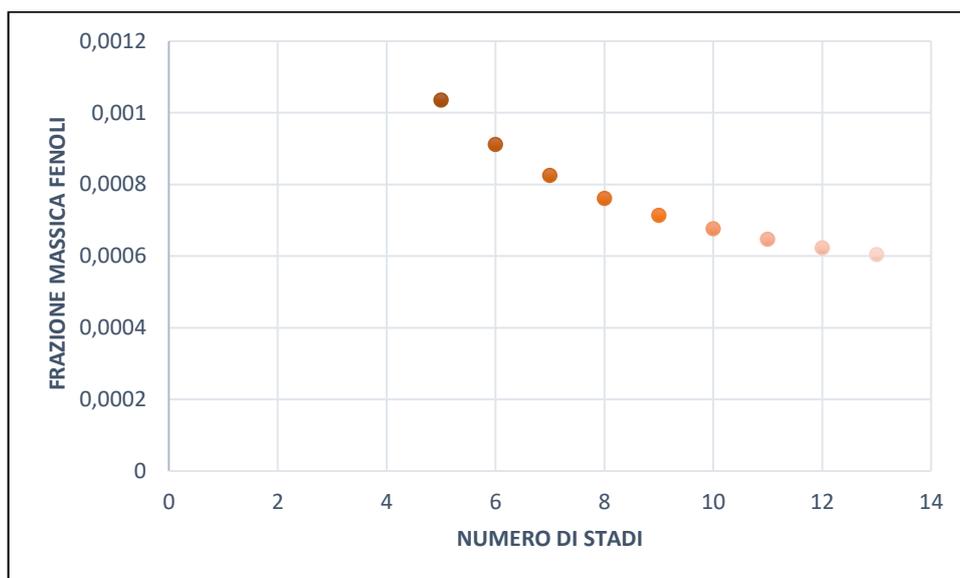
Come già detto, il calcolo viene ripetuto per un numero di stadi che varia da 5 a 13, per evidenziare la tendenza decrescente della frazione massica di fenoli all'aumentare del numero di stadi. Come si evince dalla figura 3.9 con un numero di stadi superiore a cinque si riesce a raggiungere una concentrazione di fenoli in uscita inferiore a 1000ppm, con un rapporto  $R=1:5$ .



**Figura 3.9** Variazione della frazione massica di fenoli in funzione della portata di solvente

Tenendo costante la portata di solvente, con un rapporto fissato  $R=1:5$ , si ottiene una frazione di fenoli in uscita pressoché costante dall'undicesimo stadio in poi, come si può osservare nella figura 3.10.

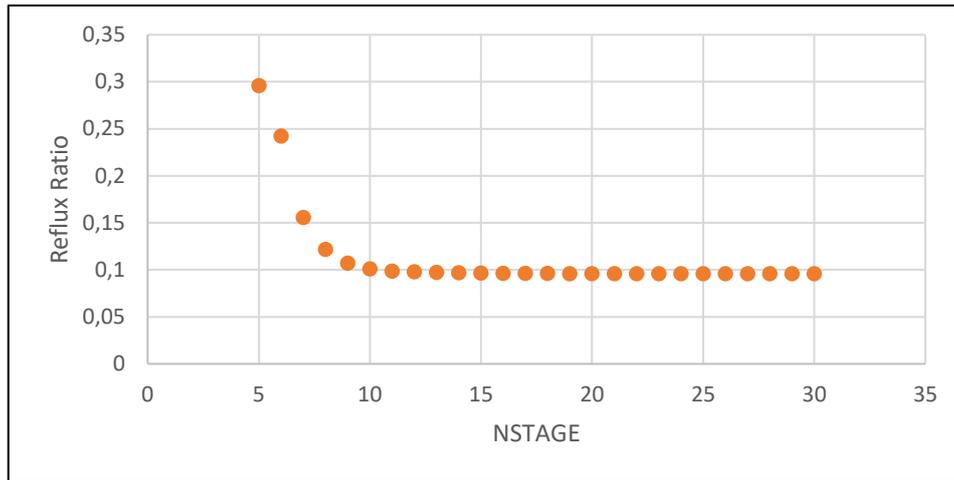
I parametri scelti sono pertanto  $R=1:5$  e  $N=11$ .



**Figura 3.10** Variazione della frazione massica di fenoli in funzione del numero di stadi

### 3.3.6 Simulazione colonna di distillazione

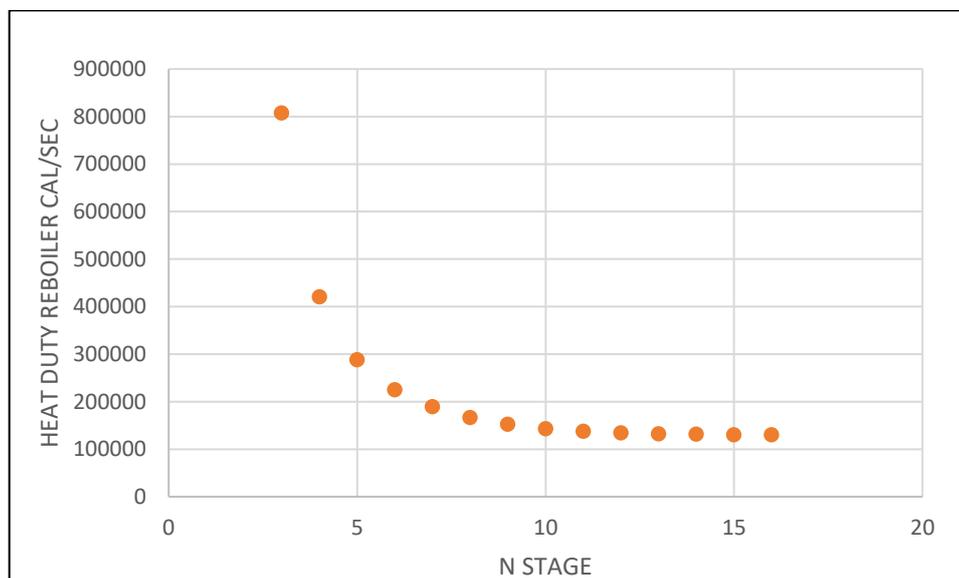
La fase solvente viene immessa nella colonna di distillazione (B3) per recuperare il solvente, che viene separato dai fenoli e riciclato. La portata termica della colonna di distillazione diminuisce con la crescita del fenolo nella corrente di distillato. Pertanto, per ridurre i costi energetici la concentrazione del fenolo nel flusso distillato deve essere superiore ai 100ppm. Tuttavia, la concentrazione elevata di fenolo nella corrente di solvente che viene poi riciclata può influenzare la concentrazione dello stesso nella corrente di acqua in uscita dalla colonna (B1). Quindi, in accordo con i dati trovati in letteratura, la concentrazione massima che può essere accettata nel distillato è pari a 950ppm [25]. Per la colonna di distillazione i parametri da ottimizzare sono il rapporto di riflusso e il numero di stadi. Il primo diminuisce quando il secondo aumenta. Tuttavia, una crescita del numero di stadi comporta un aumento del costo delle attrezzature. Si grafica la variazione del rapporto di riflusso in funzione del numero di stadi e si sceglie un numero di stadi che permetta di avere una tendenza alla diminuzione del rapporto di riflusso molto piccola. Come si può notare nella figura 3.11, dal decimo stadio in poi questa specifica viene raggiunta. Saranno pertanto necessari almeno dieci stadi con i quali il rapporto di riflusso ottenuto mediante analisi di sensitività è pari a 0,10123.



**Figura 3.11** Variazione del rapporto di riflusso in funzione del numero di stadi

### 3.3.7 Simulazione stripper

Mentre la fase solvente entra nella colonna di distillazione, quella acquosa entra all'interno dello stripper (B5), necessario affinché venga eliminato il solvente disperso in acqua. In accordo con i dati reperiti in letteratura [25], la frazione massica di solvente massima accettabile nella corrente di acqua in uscita dallo stripper è fissata a 10 ppm. In questo caso, si analizza come varia la potenza termica fornita al ribollitore in funzione del numero di stadi. In base all'analisi di sensitività, i cui risultati sono riportati in figura 3.12, si sceglie un numero di stadi paria 9.



**Figura 3.12** Variazione della portata termica al ribollitore in funzione del numero di stadi

### 3.4 Terzo blocco: Upgrading

Si è già avuto modo di evidenziare nel capitolo precedente come il *bio-crude*, che viene prodotto mediante il processo di liquefazione idrotermale non presenti le caratteristiche fisiche e chimiche dei combustibili tradizionali. Tra le varie strategie analizzate per il miglioramento dell'olio ottenuto dall'HTL si è scelto di effettuare un idrotrattamento. Di seguito verrà descritto il processo e verranno riportati i risultati della simulazione nel software Aspen Plus®V8.8.

#### 3.4.1 Idrotrattamento

L'idrotrattamento è un processo usato nelle raffinerie del petrolio per aumentare la saturazione degli idrocarburi e ridurre gli eteroatomi presenti nel greggio. L'obiettivo è quello di prevenire la formazione di *coke* e la disattivazione dei catalizzatori usati nei processi in cui l'olio viene impiegato, nonché il miglioramento di tutte le caratteristiche del combustibile. Infatti, tramite l'idrogenazione si cerca anche di evitare l'aumento eccessivo di viscosità dovuto, probabilmente, alle reazioni di polimerizzazione e condensazione. In figura 3.13 vengono riportate le principali reazioni di cracking e idrogenazione [20].

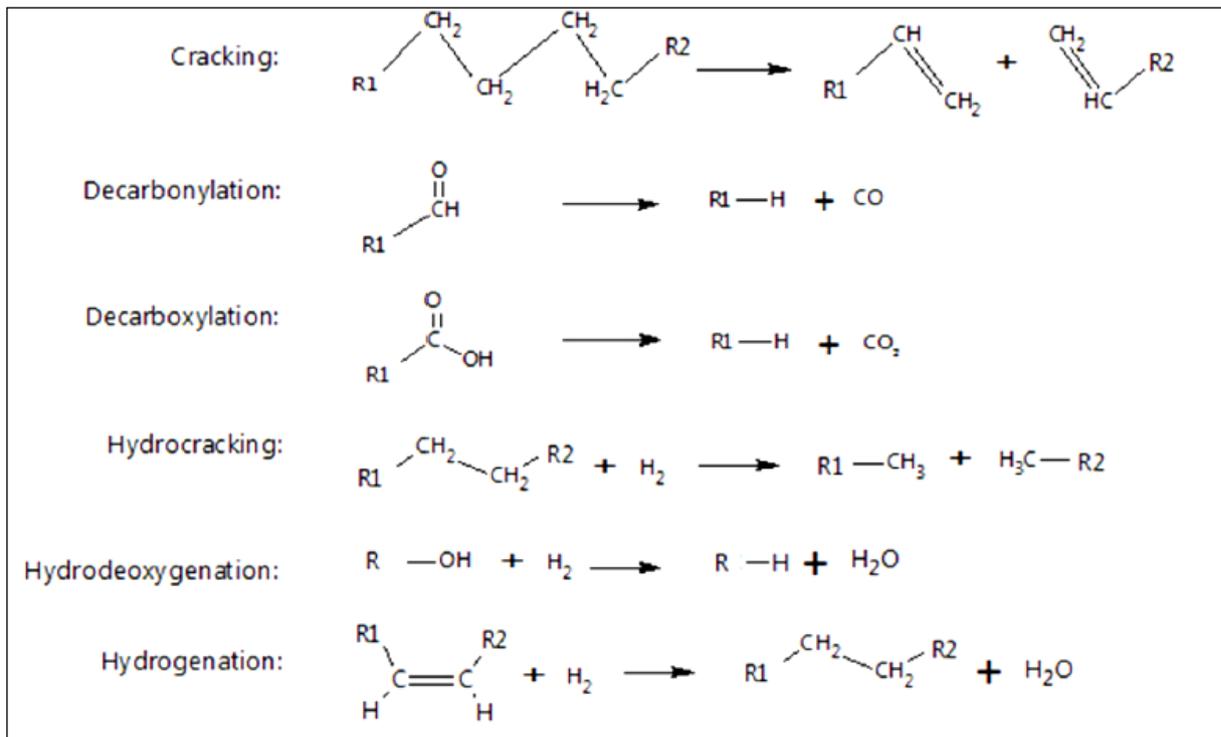


Figura 3.13 Reazioni di cracking e idrogenazione [20].

Il processo riduce l'ossigeno in modo che la sua concentrazione sia inferiore all'1% e comporta la formazione di molecole che rientrano nella gamma di peso appropriata dei combustibili liquidi presenti nel mercato.

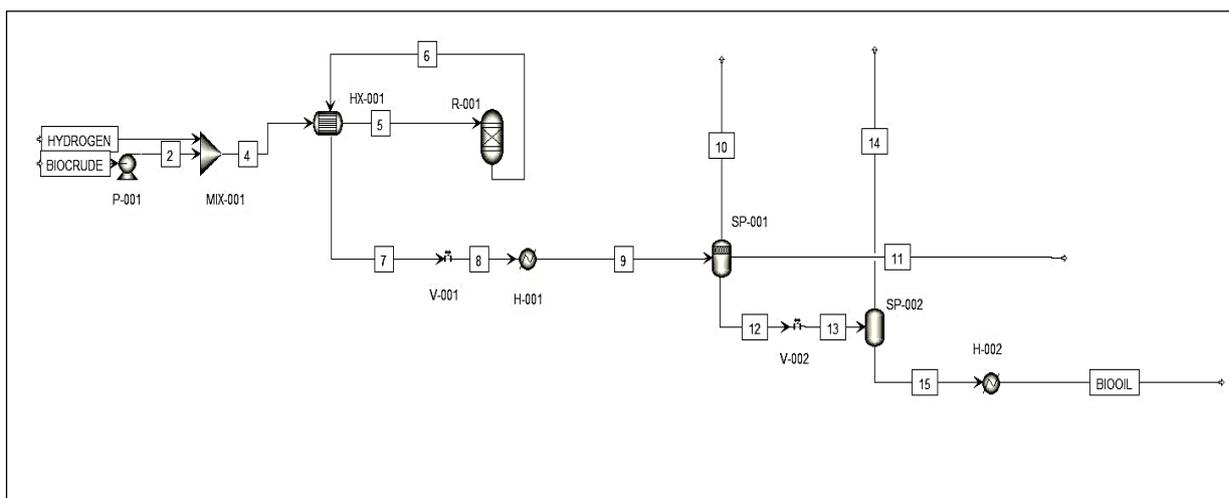
Nel seguente lavoro l'idrotrattamento viene condotto in un reattore continuo a letto impaccato con catalizzatore NiMo. A differenza dell'olio di pirolisi, il bio-crude che fuoriesce dal processo di liquefazione idrotermale può essere trattato in un singolo stadio. Questo perché il greggio dell'HTL, rispetto a quello ottenuto dalla pirolisi, presenta una concentrazione di ossigeno significativamente più bassa prima dell'idrotrattamento [16].

I *bio-crude* altamente ossigenati hanno un elevato potenziale nella produzione di *coke*, motivo per il quale per il bio-olio proveniente da pirolisi viene spesso utilizzato anche il *cracking* termico con idrogeno, chiamato *hydrocracking*. Il processo di *cracking* catalitico avviene per disidratazione, decarbonizzazione, deidrogenazione, idrogenazione, e reazioni di trasferimento di idrogeno della corrente più pesante che fuoriesce dalle colonne di distillazione. L'obiettivo non è solo quello di rimozione degli atomi di ossigeno ma soprattutto quello della produzione di prodotti più leggeri con miglioramento delle proprietà del combustibile. Come vedremo successivamente, in questo processo non sarà necessario l'*hydrocracking* poiché: si ottiene una concentrazione di ossigeno inferiore all'1% nella corrente in uscita dall'idrotattamento; i tagli ottenuti mediante la distillazione sono in linea con i combustibili tradizionali; la concentrazione di ossigeno nella corrente pesante (*heavy-hc*) è inferiore all'1%.

### 3.4.2 Simulazione idrotattamento

Il modello termodinamico utilizzato è il PR-BM (Peng Robinson con funzione di Boston-Mathias). Questo metodo è raccomandato per le applicazioni di trattamento di gas, raffineria e petrolchimica; è adatto per miscele non polari o leggermente polari; è utilizzabile a tutte le temperature e pressioni. Il modello simulato è basato sui risultati sperimentali dei test condotti dal PNNL per l'NABC (National Advanced Biofuels Consortium) [16].

La corrente di olio (7620 kg/hr) in uscita dal separatore trifase viene pressurizzata (137 bar) e miscelata con idrogeno (411,5kg/hr), dopodiché portata alla temperatura necessaria per il reattore. In figura 3.14 viene mostrato lo schema di processo di questo blocco.



**Figura 3.14** Flowsheet idrotattamento

Come preannunciato, il reattore è di tipo letto fisso impaccato con catalizzatore NiMo. Il reattore lavora nella finestra operativa del catalizzatore, alla temperatura di 430°C e 137 bar. Così come nel caso del reattore utilizzato per la liquefazione idrotermale, anche per l'idrotattamento è stato utilizzato il reattore Ryield che permette di definire il rendimento massico o molare di ciascuno dei prodotti considerati. Anche i prodotti dell'HDO (*Hydrodeoxygenation*) sono stati scelti perché rappresentativi di determinate molecole con le stesse proprietà fisiche chimiche. Pertanto, i composti non si verificano nelle percentuali riportate nel *bio-fuel* HDO reale. In figura 3.15 vengono indicati i composti scelti per la modellizzazione del processo su Aspen.

Compound	C	H	O	N	S	Wt%	CAS
Hexane	6	14				3.7%	110-54-3
Dodecane	12	26				4.4%	112-40-3
4-methylnonane	10	22				4.1%	17301-94-9
ethylcyclopentane	7	14				2.9%	1640-89-7
1-methyl-1-ethylcyclopentane	8	16				3.7%	16747-50-5
Cyclohexane	6	12				3.2%	110-82-7
propylcyclohexane,	9	18				3.2%	1678-92-8
1,3-dimethyladamantane	12	20				4.7%	702-79-4
1-ethenyl-4-ethyl-Benzene	10	12				7.0%	3454-07-7
4-methylphenanthrene	15	12				24.4%	832-64-4
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	22	12				6.8%	User Defined
1,2-Diphenylethane	14	14				8.3%	103-29-7
Indane	9	10				3.4%	496-11-7
1-n-hexyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	16	24				17.1%	66325-11-9
1-phenyl-Naphthalene	16	12				2.9%	605-02-7
5-Methyl-2-(1-methylethyl)phenol	10	14	1			3.7%	89-83-8
2-4-6-Trimethyl-pyridine	8	10		1		4.4%	108-75-8
Dibenzothiophene	12	5			1	4.1%	132-65-0
<b>Total</b>						<b>100%</b>	

**Figura 3.15** Prodotti HDO [13]

Di seguito, nella tabella 3.5 vengono riportati i rendimenti del reattore di HDO che sono stati estrapolati dalle *stream tables* del PNNL [13] e quindi basati sui risultati sperimentali del processo a quelle condizioni di temperatura e pressione.

**Tabella 3.5** Rendimenti HDO

<b>Component</b>	<b>Basis</b>	<b>Basis Yield</b>
H2	Mass	0,027045735
H2O	Mass	0,199348647
H2S	Mass	3,54E-05
NH3	Mass	0,000219359
CH4	Mass	0,012628564
C2H6	Mass	0,010487513
C3H8	Mass	0,00918269
N-C4H10	Mass	0,003631246
N-PEN-01	Mass	0,001033053
N-HEX-01	Mass	0,027205834
4-MET-01	Mass	0,030323542
N-DOD-01	Mass	0,032686565
ETHYL-02	Mass	0,021541599
1-MET-01	Mass	0,027515949
CYCLO-02	Mass	0,023695721
N-PRO-01	Mass	0,023690493
1:3-D-01	Mass	0,034556094
4-MET-02	Mass	0,179487968
INDAN-01	Mass	0,061422184
1-N-H-01	Mass	0,024901198
THYMO-01	Mass	0,021644182
P-ETH-01	Mass	0,05164491
1:2-D-01	Mass	0,049915562
1-PHE-01	Mass	0,126156037

L'effluente dei reattori di idrotrattamento viene raffreddato e depressurizzato per favorire la separazione nel separatore trifase delle tre correnti: gassosa, acquosa e oleosa. I gas di scarico vengono inviati a un sistema di trattamento PSA (Pressure Swing Adsorption). Si presume un recupero di idrogeno pari all'80%, che permette di abbattere i costi legati alle materie prime dell'impianto [16]. I gas che non vengono recuperati vengono mandati al processo di produzione idrogeno che non viene trattato nel seguente lavoro. La corrente oleosa, che presenta un contenuto di ossigeno pari al 0,85%, viene ulteriormente depressurizzata fino a 4 bar per separare le sostanze organiche leggere.

L'olio presenta le caratteristiche adatte per poter essere distillato e per ottenere i diversi tagli assimilabili, come si vedrà nel capitolo dei risultati, ai combustibili tradizionali.

### 3.4.3 Simulazione colonne di distillazione HDO

Si è scelto di utilizzare due colonne di distillazione per poter ottenere dei combustibili liquidi. La simulazione è stata effettuata utilizzando il *Templates* di Aspen: *Petroleum with Metric Units*, che permette di ottenere più velocemente le proprietà desiderate nei risultati delle simulazioni. In particolare, è stato scelto come metodo termodinamico BK10 che utilizza le correlazioni di Braun K-10. Le frazioni di petrolio considerate hanno intervalli di ebollizione da 150°C a 450 °C. Questo metodo è adatto per applicazioni sottovuoto e bassa pressione. Per la realizzazione di questo blocco sono stati considerati sia i risultati del PNNL [16] che le simulazioni effettuate per l'olio di pirolisi dal NERL [26]. In figura 3.16 viene riportato lo schema del processo.

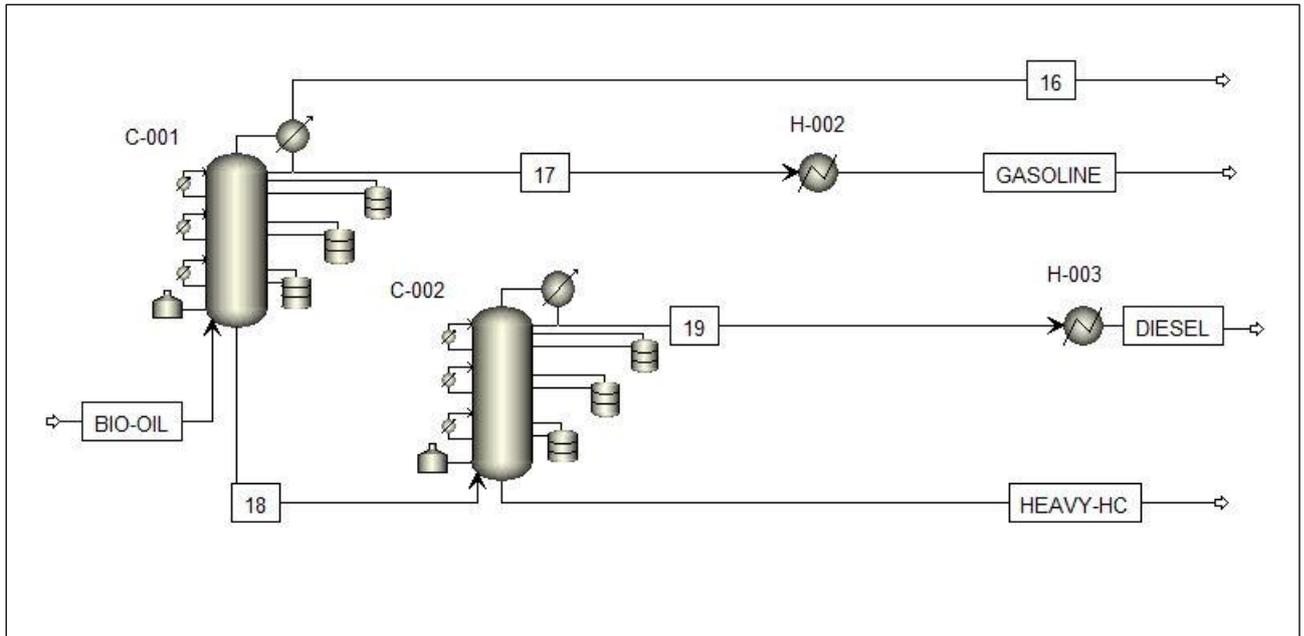


Figura 3.16 Flowsheet colonne di distillazione HDO

#### 3.4.4 Prima colonna

La colonna è dotata di 20 stadi, lavora alla pressione di 1,358 bar con condensatore parziale liquido-vapore e ribollitore Kettle. La colonna opera con un rapporto di riflusso molare pari a 0,689 e una portata liquida al ribollitore pari a 15,663 kmol/hr. Questi parametri sono stati ottenuti mediante *design specification* dove è stato richiesto un recupero massico di uno composto in coda e un altro in testa in funzione dei risultati sperimentali riportati nelle *stream tables* del PNNL [16]. Si può notare che operando con i parametri del NREL [26] si ottengono già dei buoni risultati, questo perché il punto di partenza è plausibile, le portate confrontabili, nonostante si tratti di un olio proveniente da pirolisi. Pertanto, non è necessario effettuare tutto il lavoro di ottimizzazione che invece è più importante e deve essere più rigoroso nella sezione di separazione dei fenoli. Da questa colonna vengono separati 214 kg/hr di gas e 2697,6 kg/hr di benzina.

#### 3.4.5 Seconda colonna

La colonna è dotata di 20 stadi, lavora alla pressione di 1,082 bar con condensatore totale e ribollitore Kettle. La colonna opera con un rapporto di riflusso molare pari a 0,158 e una portata liquida al ribollitore pari a 4.393 kmol/hr. Questi parametri sono stati ottenuti mediante *design specification* dove è stato impostato un recupero massico di uno composto in coda e un altro in

testa in funzione dei risultati sperimentali riportati nelle *stream tables* del PNNL [16]. Da questa colonna vengono separati 2234,7 kg/hr di diesel in testa e 856 kg/hr di composti pesanti in coda.

## 4. Analisi energetica e analisi economica

Per valutare la profittabilità del processo sono state effettuate le analisi energetiche, volte alla ricerca di un risparmio energetico e quindi alla massimizzazione dell'integrazione per ridurre i costi legati alle utilities e le analisi economiche, che insieme alle prime permettono di capire se il processo è conveniente o meno.

### 4.1 Integrazione energetica

L'integrazione energetica dell'intero processo è stata effettuata prevalentemente mediante la *Pinch Analysis* che è un metodo termodinamico tramite il quale è possibile individuare modifiche delle condizioni fondamentali del processo, che possono aver un impatto sul risparmio energetico. È un approccio sistematico che permette di raggiungere il massimo recupero energetico potenziale, in modo che il consumo energetico complessivo del processo venga minimizzato, a discapito dei costi fissi di eventuali apparecchiature, come scambiatori di calore, che però hanno un impatto inferiore rispetto ai costi variabili legati alle utilities.

La metodologia del pinch è applicata alla rete di scambiatori con l'obiettivo di minimizzare il costo annuale totale, vale a dire, capitale e operativo. La principale limitazione dell'analisi energetica è che pone sempre le diverse forme di energia allo stesso livello, perciò non fornisce informazioni sulla qualità dell'energia e sulla sua dissipazione [14].

#### 4.1.1 Metodologia: Aspen Energy

Per effettuare l'analisi energetica si utilizza Aspen Energy che permette di sviluppare la curva composita del processo. La curva composita rappresenta la variazione di una variabile quantitativa, come il calore, in funzione di una specifica qualità, come la temperatura. I flussi vengono distinti mediante le proprie caratteristiche, quali massa, velocità, densità e altre. Per avere un compromesso tra costi di operativi e costi di fissi, viene scelto un  $\Delta T_{\min}$ , così da evitare aree di scambiatori esageratamente grandi ma garantire la massima integrazione dei flussi di calore.

#### 4.1.2 Rete di scambiatori

La rete di scambiatori è stata costruita da prima effettuando una *recommended design*, che prende in considerazione una combinazione dei flussi al fine di raggiungere gli obiettivi. La soluzione è fortemente ideale e non tiene conto delle limitazioni ingegneristiche e soprattutto del controllo della HEN (heat exchange network). Pertanto, sono state scelte le utilities desiderate, in particolare sono state prese in considerazione anche la produzione e il consumo di vapore, che potrebbero rappresentare un'altra voce di risparmio per l'impianto. Le unità sono state integrate separatamente per semplificare il processo. Questo è stato fatto con la consapevolezza che nella realtà i servizi che svolgono le stesse funzioni vengono posizionati tutti nella stessa zona della pianta dell'industria, in particolare la produzione di calore è solitamente centralizzata per poter distribuire alla rete di scambiatori il calore, riducendo le dispersioni termiche. Tuttavia, non

avendo dimensionato le apparecchiature, non è stato possibile considerare la messa in pianta del processo.

La rete di scambiatori è stata costruita su Aspen Energy per ogni blocco, cercando di minimizzare il numero delle apparecchiature ma massimizzare l'integrazione energetica.

I risultati, riportati in Appendice A, sono serviti per il calcolo delle efficienze globali e termiche dell'impianto.

#### 4.1.3 Calcolo delle efficienze

La conversione di biomassa in combustibili liquidi definisce l'efficienza globale dell'impianto. Questa viene calcolata considerando il potere calorifico e le portate della biomassa e dei prodotti.

$$\eta_{HTL} = \frac{q_{HHV,product} \cdot m_p}{q_{HHV,biomass} \cdot m_b} \quad (4.1)$$

Allo stesso modo viene calcolata l'efficienza termica che tiene in considerazione anche l'energia consumata dall'impianto in termini di utilities.

$$\eta_{HTL,thermal} = \frac{q_{HHV,product} \cdot m_p}{q_{HHV,biomass} \cdot m_b + P} \quad (4.2)$$

Dove P rappresenta il calore complessivo che deve essere fornito al processo ed è stato calcolato mediante l'analisi energetica. L'efficienza di trasformazione dei combustibili in energia non viene presa in considerazione. Per il calcolo dell'HHV delle biomasse è stata utilizzata la formula di Boie, descritta nel capitolo 3. Per il calcolo degli HHV dei prodotti è stato simulato il processo di combustione mediante l'utilizzo di un reattore RGIBBS, che opera a 25°C e 1 bar. Per far ciò, è stato calcolato l'ossigeno necessario per la combustione delle correnti di benzina, diesel e residui pesanti.

I risultati vengono mostrati nel capitolo successivo.

## 4.2 Analisi economica

Lo studio del costo capitale di un processo è di fondamentale importanza per la progettazione degli impianti dell'ingegneria chimica. Dopo la nascita dell'idea, la progettazione e lo sviluppo del processo, è necessario ottimizzarlo per renderlo quanto più possibile redditizio. L'ottimizzazione economica consiste nella ricerca di un equilibrio tra costi capitali e costi operativi (compresi costi ausiliari). Questa valutazione deve essere effettuata per ogni apparecchiatura per poter stimare la profittabilità del processo [27].

### 4.2.1 Metodologia: Aspen Process Economic Analyzer

Per poter effettuare l'analisi economica viene utilizzato APEA (Aspen Process Economic Analyzer) il quale scopo è stimare i costi di capitale di processo sfruttando un ampio database di modelli dettagliati per il dimensionamento delle apparecchiature e la stima dei costi delle stesse. Il primo passo consiste nella definizione dei prezzi delle materie prime e dei prodotti, nonché nella scelta delle utilities, che nello specifico sono state selezionate in base ai risultati ottenuti durante l'analisi energetica. Si scelgono come località gli Stati Uniti, così da poter mantenere i

costi che Aspen offre di default, che sono stati estrapolati da indagini aziendali. In tabella 4.1 vengono riportati i prezzi delle materie prime e dei prodotti nel Nord America.

**Tabella 4.1** Prezzi di materie prime e prodotti

FEED-PRODUCT		
	PRICE	UNIT
BIOMASS [16]	30	\$/ton
MIBK[25]	1272	\$/ton
PHENOL[25]	395,9	\$/ton
DIESEL [28]	0,64	\$/l
GASOLINE [28]	0,65	\$/l
HYDROGEN [29]	13,99	\$/kg
DIATERMIC OIL[30]	3,31	\$/kg

Per quanto concerne le utilities sono stati utilizzati i prezzi preesistenti nel database di Aspen, riportati in tabella 4.2

**Tabella 4.2** Prezzi delle utilities

UTILITIES		
	PRICE	UNIT
WATER	2,12E-07	\$/kJ
HP STEAM	2,50E-06	\$/kJ
LP STEAM	1,90E-06	\$/kJ
HP GENERATION	-2,49E-06	\$/kJ

Il passo successivo è quello della valutazione dei parametri temporali, in particolare deve essere definita la durata dell'impianto. In figura 4.1 viene mostrato il template di Aspen. Questi parametri sono stati scelti in accordo con la ricerca del PNNL [16], considerando un operatività di 8000 (hr/year), che viene impostata nel setup del processo.

The screenshot shows the 'Costing Options' dialog box with three tabs: 'Costing Options' (selected), 'Currency', and 'Information'. Under 'Process economic analyzer options', there is a 'Template' field with 'US\_IP', a 'Scenario' field with 'Scenario1', and an empty 'Description' field. A 'Browse...' button is next to the Template field. Under 'Investment options', there are three rows: 'Operating life of plant' with value '20' and unit 'year'; 'Length of plant startup' with value '0,5' and unit 'year'; and 'Start of basic engineering' with value '01', month 'Sep', and year '2020'.

**Figura 4.1** Costing Options Template

Quando l'utente seleziona *Economics Active* il programma avvia tre differenti funzioni: *Mapping*, *Sizing* e *Evaluation*. Tramite un'autovalutazione delle dimensioni delle apparecchiature il software restituisce all'utente una stima dei costi capitali, operativi, delle materie prime, di installazione, nonché una valutazione delle spese energetiche e termiche dell'impianto. Questi costi possono essere valutati mediante un'analisi più approfondita che comprende anche il

dimensionamento delle apparecchiature, mediante l'utilizzo di altri softwares, fogli di calcolo e studi di letteratura.

Nel seguente lavoro molte delle apparecchiature sono state semplificate, pertanto come si vedrà nei risultati per alcune di queste non è stato possibile valutarne i costi. Questo discorso è valido soprattutto per i reattori di HTL e HDO, che sono stati simulati mediante un blocco RYIELD, ma presentano una struttura specifica, che nel caso dell'*Hydroprocessing* comprende anche l'utilizzo di un catalizzatore. Pertanto, i risultati rappresentano una stima e non possono essere confrontati con quelli presenti in letteratura.

L'intero processo è stato suddiviso in tre blocchi:

- HTL
- TRATTAMENTO ACQUE
- UPGRADING

Per ciascuno dei blocchi è stata effettuata l'analisi economica. I risultati sono riportati nel capitolo successivo.

#### 4.2.2 Valutazione costi reattore HTL

Data la mancata analisi mediante APEA dei costi legati al reattore di liquefazione idrotermale, si è scelto di procedere con uno studio della letteratura sull'argomento, per poter valutare l'incidenza dei costi capitali legati a questa apparecchiatura rispetto all'intero processo.

È interessante analizzare lo studio effettuato da Haarlemmer et Al. [31]. Le reazioni di liquefazione idrotermale avvengono in un reattore batch a partire da cinque differenti biomasse, a  $T=300^{\circ}\text{C}$  e con un tempo di permanenza di 15 minuti. La portata considerata è pari a 7000 (tonne/anno), ossia 1 (tonne/hr). Nel processo analizzato in questa tesi si convertono invece 20 (tonne/hr). Nel lavoro di Haarlemmer la produzione di *bio-crude* viene analizzata separatamente dall'upgrading dello stesso per la formazione del *bio-oil*. Dai loro studi emerge come il costo dell'impianto dipenda fortemente dal tipo di biomassa considerato. La stima dei costi capitali ha un range di incertezza del 50% e prevede un tempo di operatività pari a 7000 (hr/anno). In tabella vengono riportati i costi capitali associati alle diverse unità dell'impianto.

**Tabella 4.3** Costi capitali apparecchiature impianto di Haarlemmer et Al. [31]

Heat exchangers	Pumps	Reactor	Storage	Utilities and terrain
0,97 M\$	0,79 M\$	1,46 M\$	0,39 M\$	2,01 M\$

Da questi risultati si nota come il costo del reattore, che come già detto è discontinuo, incida per il 26% rispetto ai costi capitali del processo di produzione di *bio-crude*. I costi capitali totali, relativi a questa parte del processo, sono pari a 6,24 M\$.

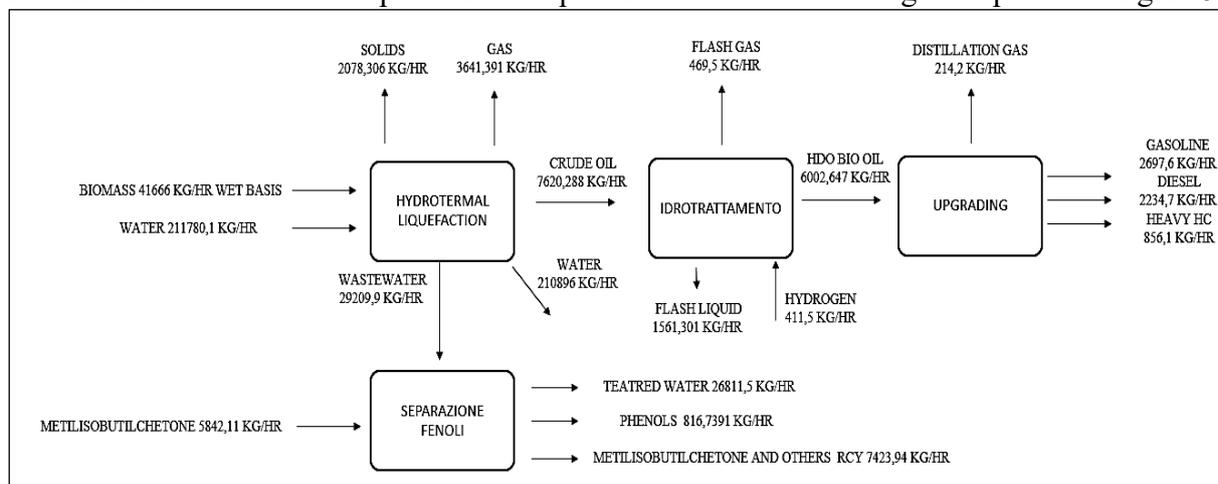
Un altro studio, sviluppato da Helmer Pedersen et Al.[32], prevede la conversione di 500 (tonne/day), rispetto alle 1000 tonne/day processate nel modello descritto in questa tesi. In questo caso la biomassa viene miscelata a glicerolo convertita a *bio-crude* in un reattore continuo a  $T=400^{\circ}\text{C}$  e  $P=300$  bar. Il costo capitale dell'impianto, considerando anche l'upgrading, viene stimato pari a 225,8 M\$ con una operatività pari a 7884 (hr/anno).

Per concludere, possono essere citate le stime del PNNL [16], nonostante non vengano analizzati i costi delle singole apparecchiature, per avere un'idea dei costi capitali totali del processo. Viene considerata un'operatività pari a 7000 (hr/anno) e vengono trattate 1000 tonne/day. I costi capitali per la produzione di *bio-crude* ammontano a 181 M\$. Se si considerano anche i trattamenti acque e l'upgrading i costi salgono fino a 424 M\$.

## 5. Risultati

### 5.1 Bilanci in massa

I bilanci in massa dell'intero processo di liquefazione idrotermale vengono riportati in figura 5.1.



**Figura 5.1** Bilanci in massa intero processo

Nel processo di liquefazione idrotermale vengono introdotti 41666 kg/hr di biomassa umida. Nel seguente lavoro sono state prese in considerazione le produzioni di benzina, diesel e idrocarburi pesanti e il recupero di fenoli. Questi quattro sono i prodotti di interesse del progetto. Non sono stati approfonditi i processi di trattamento degli effluenti gassosi che a loro volta permettono di abbattere i costi delle materie prime dell'HDO. Nello specifico, non è stato considerato il recupero dell'idrogeno, che solitamente viene effettuato mediante PSA (pressure swing adsorption). Di seguito verranno illustrati i risultati, in termini di portate e proprietà, ottenuti dalle simulazioni. Nella tabella 5.1 vengono riportati i risultati in forma tabulare. Il rendimento complessivo di conversione della biomassa secca in idrocarburi liquidi è pari al 27,7% considerando il rapporto tra la portata dei prodotti (gasoline, diesel, heavy hc) e la portata dei reagenti (dry biomass). Dato che la portata di fenoli che fuoriesce dal separatore trifase è pari a 289,5 kg/hr e osservando che nella corrente "phenols" la frazione massica dei fenoli è pari a 0,3, si evidenzia un recupero dei fenoli pari all'87,3%.

**Tabella 5.1** Bilanci in massa processo completo

MASS BALANCE KG/HR	IN	OUT
RESIDUI FORESTALI	41666	
HYDROGEN	411.5	
GAS		4324.6
GASOLINE		2697.6
DIESEL		2234.7
HEAVY		856.1
SOLIDS		2078.3
FLASH LIQUID		1561.3
WATER	211780	237707.5
PHENOLS SOLUTION		816.7
MIBK	5842.1	7423.9

La corrente di acqua viene mandata ai processi di digestione anaerobica ed eventualmente ricircolata per ridurre il make-up di acqua iniziale, mentre la soluzione di metilisobutilchetone viene ricircolata.

## 5.2 Caratteristiche prodotti

Come già affermato i prodotti di interesse del processo sono i fenoli, che si separano nel secondo blocco di trattamento acque, e gli idrocarburi liquidi che dopo una fase di upgrading vengono separati mediante l'utilizzo di due colonne di distillazione.

### 5.2.1 Risultati separazione fenoli

Sulla base degli studi effettuati, per la corrente acquosa proveniente dal processo di liquefazione idrotermale, alla colonna di estrazione liquido-liquido (B1) viene alimentata una portata di solvente (MIBK) pari a 1/5 rispetto alla portata massica di acqua da trattare. Dopo l'estrazione il quantitativo di fenoli viene ridotto fino a 1000 ppm. Questo valore, come visto nel paragrafo 3.3.3, non è ancora accettabile per poter scaricare la corrente nei trattamenti biologici delle acque reflue, ma consente un recupero di fenoli pari a 253 kg/hr, rispetto ai 289 kg/hr inizialmente presenti. Si parla di recupero perché i fenoli non rappresentano uno scarto ma un composto con valore aggiunto, in quanto possono essere convertiti a BTEX. Nella seconda colonna (B3), necessaria per il recupero del solvente, per rendere il riciclo del solvente utilizzabile e ridurre quanto più possibile il carico termico, la concentrazione di fenolo, nella corrente di distillato, è impostata a 850 ppm e la portata di MIBK che fuoriesce dal fondo è pari a 9,7 kg/hr. La colonna presenta 10 stadi. Circa 1/6 della portata massica di solvente si dissolve in acqua. Per recuperare il solvente viene utilizzato uno *stripper* (B5) con 9 stadi. Le acque reflue presentano una frazione massica del solvente inferiore ai 10 ppm. I parametri operativi per le tre colonne sono riportati nella tabella 5.3.

**Tabella 5.2** Risultati separazione fenoli

<b>Parametri operativi</b>	<b>Colonna di estrazione B1</b>	<b>Colonna di distillazione solvente</b>	<b>Stripper solvente</b>
Numero di stadi	11	10	9
Stadio di alimentazione	1/11	6	1/1
Rapporto di riflusso		0,101	
Rapporto solvente/alimentazione	1:5		
Portata di reflusso Kg/hr		576,7	
Potenza termica ribollitore MJ/hr		2192,49	2415,03
Potenza termica condensatore MJ/hr		-3088,94	
Temperatura in testa °C	40	80	91
Temperatura in coda °C	39.6	180	98

Essendo l'acqua riciclata a monte del processo HTL, si potrebbe verificare un accumulo dei composti organici, fenoli compresi. Alcuni studi si sono occupati di verificare l'effetto del riciclo dell'acqua; Nel complesso, è risultata un'efficienza di conversione HTL maggiore e una riduzione del volume delle acque reflue. Tuttavia, l'acqua non può essere riciclata nella sua totalità, poiché le concentrazioni di solidi calerebbero a causa della diluizione con il contenuto di umidità della biomassa. L'acqua viene in parte spurgata e mandata al trattamento di digestione anaerobica per ridurre il COD. Per questo motivo nasce l'esigenza di una linea di separazione dei fenoli, che in un trattamento biologico si comportano come inibitori [33].

### 5.2.2 Risultati colonne di distillazione upgrading

I parametri operativi delle due colonne vengono riportati nella tabella 5.3

**Tabella 5.3** Risultati colonne di distillazione Diesel e Benzina

<b>Parametri operativi</b>	<b>Prima colonna</b>	<b>Seconda colonna</b>
Numero di stadi	20	20
Stadio di alimentazione	6	16
Rapporto di riflusso molare	0,689	0,158
Portata molare ribollitore kmol/hr	15,663	4,393
Portata di reflusso kg/hr	2234,617	353,387
Potenza termica ribollitore MJ/hr	4314,490	738,762
Potenza termica condensatore MJ/hr	-2577,746	-819,828
Temperatura in testa °C	93,33	320,70
Temperatura in coda °C	340,42	352,63

Nella tabella 5.4 vengono riportati i risultati di interesse dal punto di vista della composizione e delle proprietà fisiche e chimiche dell'olio greggio ottenuto dell'HTL, dell'olio idrotrattato in uscita dall'HDO e dei combustibili ricavati dalle distillazioni.

**Tabella 5.4** Proprietà fisiche e chimiche dei prodotti

	<b>HTL crude bio-oil</b>	<b>HDO bio-oil</b>	<b>Gasoline</b>	<b>Diesel</b>	<b>Heavy-HC</b>
<b>C wt% wet basis</b>	0,6953657	0,8958037	0,86941	0,92944	0,937633
<b>H wt% wet basis</b>	0,0754518	0,0956452	0,123873	0,0689091	0,062364
<b>N wt% wet basis</b>	0,000189804	1,104E-05	5,51E-06	0	0
<b>O wt% wet basis</b>	0,2289547	0,00852317	0,006696	0,001649	2,51E-07
<b>S wt% wet basis</b>	3,498E-05	1,313E-05	5,19E-06	0	0
<b>Mass frac H<sub>2</sub>O</b>	0,0550718	0,0061237	0,001356	0	0
<b>Density kg/L</b>	0,916	0,727	0,828	1,004	0,761
<b>Viscosity mPa·s</b>	-	1,4 (40°C)	-	<b>4,13 (40°C)</b>	-
<b>HHV -15 MJ/kg</b>	42,81	40,19032	46,06008	34,93371	35,0747
<b>H/C molar</b>	1,29	1,27	1,70	0,88	0,79
<b>HHV RGIBBS MJ/kg</b>	<b>33,07</b>	-	<b>42,16</b>	<b>39,21</b>	-

I risultati ottenuti sono confrontabili con quelli del bio-diesel ricavato da un'altra matrice di partenza e soprattutto confrontabili con il diesel tradizionale. Nella figura 5.2 vengono mostrati i risultati del lavoro di Ramirez et al. [20] per essere confrontati con questi ottenuti nella simulazione.

Feedstock Type	Feedstock	Composition <sup>a</sup>	Viscosity, mPa·s	Density, kg/L	Heating Value, MJ/kg	H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>	References
Liquefaction bio-crudes								
	Beech wood	C: 44.2%; H: 33.5%; L: 21.8%	-	1.1	35	1.11	0.16	[16]
	Bagasse	C: 49.2%; H: 25.8%; L: 19.5%	$6.7 \times 10^5$	-	31	1.12	0.21	[21]
Lignocellulosics	Bagasse/black liquor	C: 41.3%; H: 23.7%; L: 25.6% <sup>a</sup>	-	-	28	1.35	0.39	[39]
	Coconut husk	C: 30.6%; H: 25.9%; L: 38.8%	$1.3 \times 10^6$	-	30	1.00	0.21	[21]
	Corn stalk	C: 42.4%; H: 25.8%; L: 21.7%	$1.6 \times 10^6$	-	30	1.01	0.21	[21]
	Garbage	Carb: 55%; Prot: 18.4%; Fat: 5.3%	53,000	-	36	1.48	0.13	[25]
	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Carb: 14.7%; Prot: 63.6%; Fat: 20.5%	15–330, 50 °C	-	36	1.36	0.09	[30]
Microalgae	<i>Botryococcus braunii</i>	98% organic content; 50% hexane soluble	64–160, 50 °C	-	48	2.42	0.02	[32]
	<i>Spirulina platensis</i>	Carb: 30.2%; Prot: 48.4%; Fat: 13.3%	189.80, 40 °C	0.97	34	1.44	0.1	[35]
	<i>Scenedesmus</i> sp.	-	3.27–3.75, 25 °C	0.97–1.04 <sup>d</sup>	30	1.60	0.1	[40]
Reference fuels								
Fuel		Diesel	1.1–3.5, 40 °C	0.85	45.1	1.79	0	[41]
		Biodiesel	1.7–5.3, 40 °C	0.88	40.5	1.87	0.11	[41]

Note: a. Cellulose, Hemicellulose, Lignin; Carbohydrate, Protein, Fat; b. Molar ratio; c. Bagasse; d. Calculated.

Figura 5.2 Proprietà fisiche e chimiche dei prodotti di riferimento [20]

Il confronto ha una grande importanza per avere un riscontro sulle caratteristiche dei prodotti finali del processo di liquefazione idrotermale. Essendo la biomassa di partenza dei residui forestali, si evidenziano elevati contenuti di ossigeno nel *crude-oil*. È utile focalizzarsi sui valori di potere calorifico superiore del *bio-crude* e del *bio-diesel*. Questi valori sono stati dapprima calcolati mediante il software, aggiungendo HHV-15 nei *property sets* e poi utilizzando un reattore RGIBBS che opera a 25°C e 1 bar e simula una combustione completa.

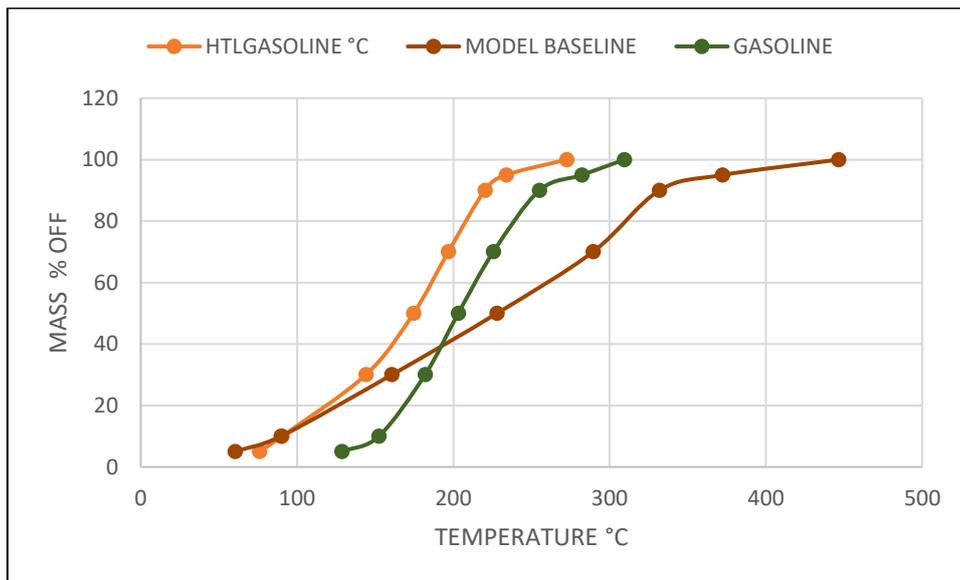
Il valore di HHV dell'olio greggio di HTL è pari a 33,07 MJ/kg, quindi in linea con i valori di HHV delle diverse biomasse analizzate in figura 5.2. Anche per quanto riguarda il *bio-diesel* questa proprietà viene verificata. Infatti, si ottiene un bio-diesel con un HHV pari a 39,21 MJ/kg che si avvicina ai 40,5 MJ/kg del bio-diesel di riferimento.

Un'altra conferma è data dal valore di viscosità a 40°C, che è fondamentale per la caratterizzazione di un combustibile. Si ottiene un valore di viscosità pari a 4,13 mPa·s per il *diesel* ottenuto da HTL, che rientra nel range 1,7-5,3 mPa·s del *bio-diesel* di riferimento [20].

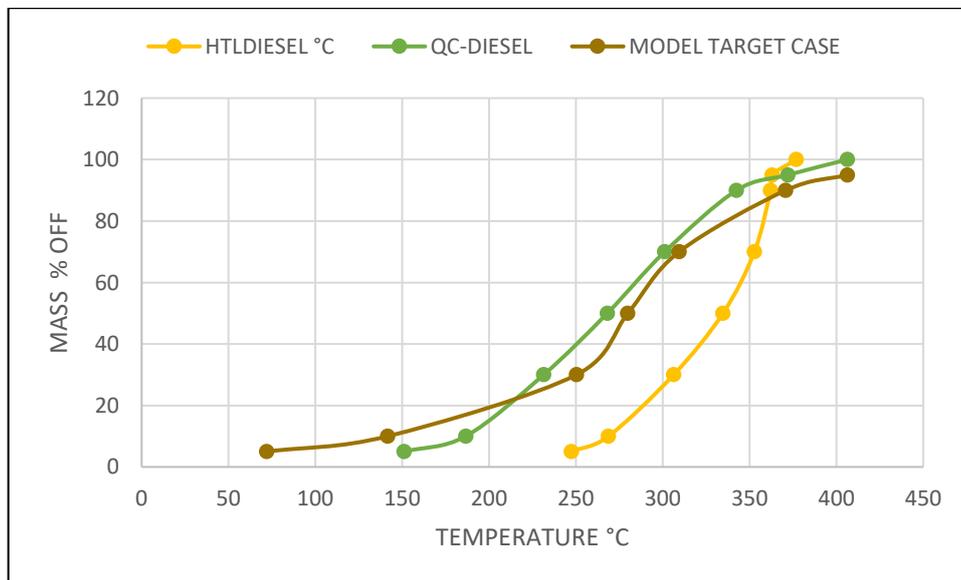
Il confronto di tutte le proprietà fisiche e delle composizioni dei tagli ottenuti risulta un lavoro molto lungo e di difficile comprensione. Per avere un riscontro diretto sono state utilizzate le curve ricavate mediante il metodo ASTM D2887. Il metodo consente di avere un riscontro sulla validità del modello di composizione del prodotto; è un metodo di prova standard per la distribuzione dell'intervallo di ebollizione delle frazioni di petrolio mediante gascromatografia. Quest'ultima può essere utilizzata in forma analoga ai metodi di distillazione convenzionali per il controllo delle operazioni di raffinazione. Le distribuzioni dell'intervallo di ebollizione ottenute con questo metodo di prova sono circa equivalenti a quelle ricavate dalla distillazione del vero punto di ebollizione (TBP), mentre non sono equivalenti ai risultati di distillazioni a bassa efficienza come quelli ottenuti con il metodo di prova D86 o D1160. In tabella 5.5 vengono riportati i valori ricavati dalla simulazione di Aspen sia per la benzina che per il diesel prodotti. Nelle figure 5.3, 5.4, vengono confrontati i risultati con quelli ricavati da un'altra matrice di partenza (alghe) e con i combustibili tradizionali [34]. Come si può osservare gli andamenti rispecchiano quelli delle curve ricavate dalla letteratura. La qualità dei prodotti del processo simulato, in termini di ASTM D2887, risulta quindi buona.

**Tabella 5.5** D2887 Benzina e Diesel

	D2887 5%	D2887 10%	D2887 30%	D2887 50%,	D2887 70%	D2887 90%	D2887 95%	D2887 100%
<b>GASOLINE °C</b>	75,924 63	90,4701 1	144,086 8	174,557 7	196,779 5	220,211 6	233,817 6	272,4418
<b>DIESEL °C</b>	247,44 43	268,802 5	306,356 4	334,713 8	352,8	362,127 9	363,020 7	376,9674

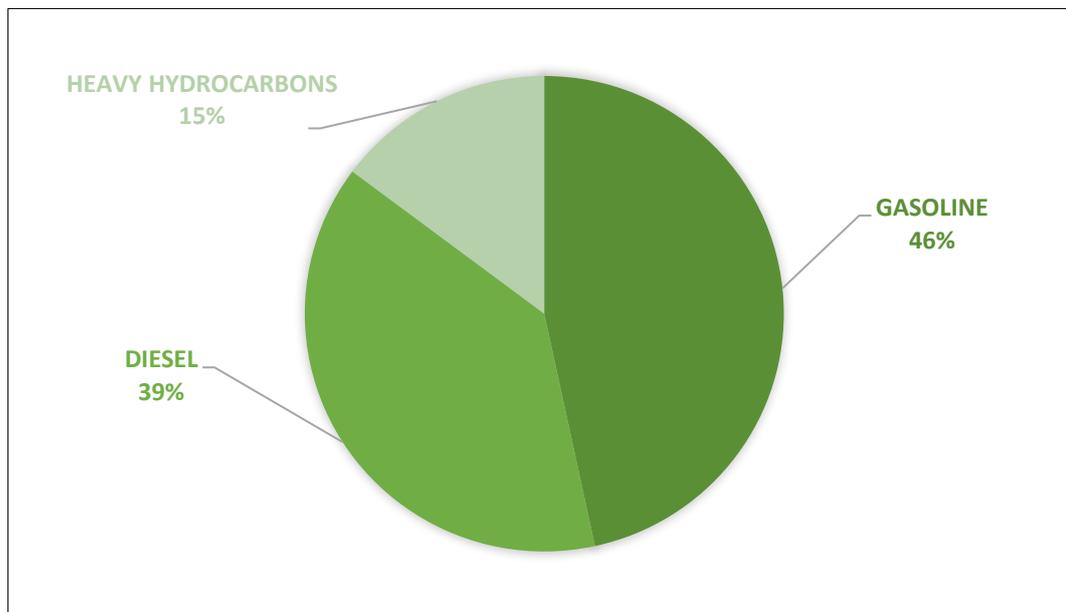


**Figura 5.3** Curve D2887 Benzina prodotta in confronto a quelle di riferimento



**Figura 5.4** Curve D2887 Diesel prodotta in confronto a quelle di riferimento

Dai bilanci in massa si evince come partendo da residui forestali con una specifica composizione (capitolo 3) è possibile produrre una distribuzione in massa di idrocarburi liquidi come quella riportata nella figura 5.5.



**Figura 5.5** Percentuali in massa degli idrocarburi liquidi

In tabella 5.6 sono riportati i valori del potere calorifico superiore e le portate dell'alimentazione e dei prodotti.

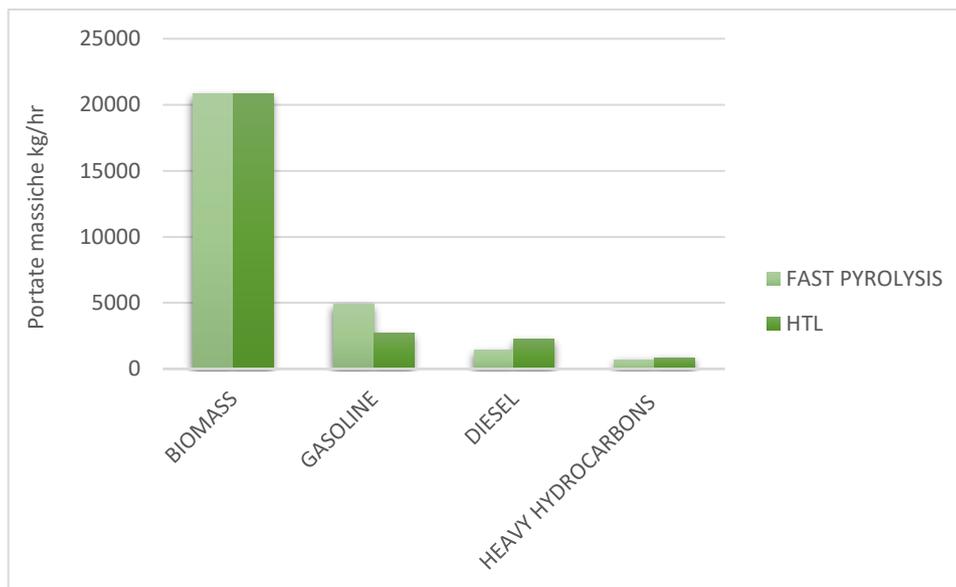
**Tabella 5.6** HHV e Flow Rate biomassa e idrocarburi liquidi

	HHV KJ/KG	FLOW RATE KG/HR
BIOMASS	19865,3654	20833
GASOLINE	42140	2697,6
DIESEL	39217	2234,7
HEAVY HYDROCARBONS	38919	856,1

Gli idrocarburi liquidi prodotti vengono confrontati a quelli ottenuti mediante (FP) Fast Pyrolysis dalla stessa matrice di partenza (stesse portate, stessa composizione), i cui dati sono stati estrapolati dalla ricerca del PNNL [16]. In tabella 5.7 vengono riportati i risultati numerici, mentre in figura 5.6 vengono espressi gli stessi in forma grafica.

**Tabella 5.7** Confronto portate entranti e uscenti dal HTL e FP

FLOW RATE KG/HR	FAST PYROLYSIS	HTL
BIOMASS	20835	20833
GASOLINE	4874	2697,6
DIESEL	1424	2234,7



**Figura 5.6** Confronto portate in kg/hr di HTL e FP

Come è possibile osservare dall'istogramma riportato in figura 5.6, dal processo di liquefazione idrotermale si ottengono delle portate maggiori per quanto concerne gli idrocarburi più pesanti, mentre una portata di benzina inferiore rispetto a FP. La matrice di partenza è la medesima. Si evince, che tramite il processo di liquefazione idrotermale si ottengono composti a catena più lunga. Ciò conferma che probabilmente avvengono reazioni di polimerizzazione e condensazione che generano una crescita di catene a maggior peso molecolare. Come si riscontra in letteratura la viscosità dell'olio ottenuto da HTL è maggiore rispetto a FP.

### 5.3 Risultati analisi energetica

In Appendice A sono riportati i flowsheet integrati (e non) di ciascun blocco considerato. Ad ogni blocco integrato è associata una rete di scambiatori.

#### 5.3.1 Primo blocco: risultati integrazione energetica

Si è scelto di preriscaldare la portata entrante al reattore con quella liquida uscente dallo stesso. Il reattore deve essere mantenuto a temperature elevate, pari a 350°C, per far ciò è stato utilizzato un olio diatermico, così da evitare l'utilizzo di una fornace, nell'ottica della riduzione dell'impatto ambientale del processo. L'olio diatermico è un fluido costituito da una miscela di idrocarburi minerali e/o sintetici e data la sua natura viene impiegato nella trasmissione di calore, poiché permettere il raggiungimento di temperature elevate (300-400°C) [35]. L'olio diatermico deve subire solo un preriscaldamento per arrivare alle temperature desiderate. Il ciclo dell'olio diatermico non è stato considerato.

L'olio diatermico scelto presenta una  $T_{in}$  pari a 380°C e una  $T_{out}$  pari a 360°C. La densità dell'olio è pari a 723 kg/m<sup>3</sup> e presenta una viscosità pari a 0.158 cP. [36]. Per il raffreddamento dei prodotti è stata utilizzata acqua di raffreddamento. Nel paragrafo successivo vengono analizzati i consumi energetici in termini di costi per quanto riguarda le utilities.

#### 5.3.2 Secondo blocco: risultati integrazione energetica

Il secondo blocco, essendo un processo tipico di estrazione liquido-liquido, è stato progettato come già integrato. Durante l'analisi energetica è stata studiata una possibile alternativa,

osservabile in Appendice A, nella quale viene aumentato il numero di scambiatori, ma ridotto il consumo di utilities. Per l'analisi economica è stata scelta la prima configurazione.

### 5.3.3 Terzo blocco e quarto blocco: risultati integrazione energetica

Nel terzo blocco, per mantenere la temperatura del reattore costante, è stata scelta la produzione di vapore ad alta pressione (HP). La corrente entrante al reattore è stata preriscaldata con quella uscente e un'ulteriore integrazione è stata fatta dopo il separatore trifase SP-002.

Nel quarto blocco non è stata effettuata alcuna integrazione però anche in questo caso è stata considerata la produzione di HP.

La rete di scambiatori è osservabile in Appendice A.

### 5.3.4 Calcolo delle efficienze

Dai valori di potere calorifico superiore ricavati nel paragrafo 5.2.1 e dalle portate è possibile valutare l'efficienza globale del processo:

$$\eta_{HTL} = \frac{q_{HHV,product} \cdot m_p}{q_{HHV,biomass} \cdot m_b} = 0.567 \quad (5.1)$$

Considerando l'analisi energetica può essere calcolata anche l'efficienza termica globale:

$$\eta_{HTL,thermal} = \frac{q_{HHV,product} \cdot m_p}{q_{HHV,biomass} \cdot m_b + P} = 0.222 \quad (5.2)$$

A dimostrazione del fatto che l'integrazione energetica è un passaggio fondamentale per la progettazione dell'impianto perché permette un risparmio dal punto di vista del consumo delle utilities, se si calcola l'efficienza termica, prima che venga costruita la rete di scambiatori si ottiene:

$$\eta_{HTL,thermal} = \frac{q_{HHV,product} \cdot m_p}{q_{HHV,biomass} \cdot m_b + P} = 0.182 \quad (5.3)$$

## 5.4 Risultati analisi economica

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti tramite APEA per quanto concerne tre differenti blocchi:

- HTL
- TRATTAMENTO ACQUE
- UPGRADING

Nell'Appendice A è possibile osservare i diversi flowsheet dell'impianto, completamente integrato energeticamente.

### 5.4.1 Analisi economica HTL

Il primo blocco comprende i pretrattamenti della biomassa, il reattore di liquefazione idrotermale e la separazione delle quattro differenti fasi. Come già detto le reazioni di HTL avvengono a temperature elevate (355°C) e pressioni elevate (20,7MPa). I costi associati a questo blocco sono quindi fortemente dipendenti dal raggiungimento di queste condizioni critiche, necessarie per l'attivazione del meccanismo di reazione. Dopo avere effettuato l'integrazione energetica, sono stati studiati i costi legati a questa parte dell'impianto. Il reattore di liquefazione idrotermale è stato escluso dalla valutazione, in quanto non è stato dimensionato ma è stato semplicemente simulato su Aspen mediante un blocco RYIELD che permette di definire i rendimenti delle reazioni; rendimenti che, sono stati estrapolati dai risultati sperimentali del PNNL [16].

In tabella 5.8 sono riportati i risultati economici, mentre in tabella 5.9 sono riportati i consumi associati alle utilities.

**Tabella 5.8** Costi primo blocco

Total Capital Cost	1,26	M \$
Total Operating Cost	12,7	M \$/year
Total Raw Materials Cost	11	M \$/year
Total Product Sales	0	\$/year
Desired Rate of Return	20	%/year
P.O. Period	0	year
Equipment Cost	4,7	M \$
Total Installed Cost	9,8	M \$

**Tabella 5.9** Utilities primo blocco

Utilities	Rate	Rate Units	Cost per Hour	Cost Units
Electricity	2346,27	KW	181,835925	\$/hr
Water	420686400	BTU/H	94,233754	\$/hr
Low Temp Hot Oil	1312299	LB/H	1968448,5	\$/hr

#### 5.4.2 Analisi economica trattamento acque

In questa sezione si procede con il trattamento delle acque per la rimozione dei fenoli che non sono un prodotto di scarto ma bensì vendibili perché utilizzabili per la produzione di BTEX. In questo blocco non si raggiungono né temperature né pressioni elevate. I costi legati a questa parte dell'impianto sono relativi al funzionamento delle colonne, la prima di estrazione, la seconda di distillazione ed infine lo stripper per il recupero del solvente.

Anche in questo caso non è stato possibile stimare i costi relativi alla colonna di estrazione, perché Aspen non riesce a dimensionarla per mancanza di dati all'interno del software.

In tabella 5.10 sono riportati i risultati economici relativi alla separazione dei fenoli, mentre in tabella 5.11 vengono mostrati i consumi energetici. Per quanto concerne il costo del trattamento acque, dopo il recupero dei fenoli, ci si è basati sullo studio di Haarlemmer et Al. [31] che processa 7000 t/anno di biomassa umida. Il costo di trattamento acque viene stimato pari a 0,56 \$/m<sup>3</sup>.

**Tabella 5.10** Costi secondo blocco

Total Capital Cost	1,3	M \$
Total Operating Cost	71,6	M \$/year
Total Raw Materials Cost	65,5	M \$/year
Total Product Sales	2,8	M \$/year
Desired Rate of Return	20	%/year
P.O. Period	0	year
Equipment Cost	316100	\$
Total Installed Cost	1,31	M \$

**Tabella 5.11** Utilities secondo blocco

Utilities	Rate	Rate Units	Cost per Hour	Cost Units
Electricity	54,558	KW	4,228245	\$/hr
Water	4621203	BTU/H	1,035149	\$/hr
HP STEAM	2078040	BTU/H	5,486026	\$/hr
LP STEAM	3426765	BTU/H	5,486026	\$/hr

#### 5.4.3 Analisi economica Upgrading

Questo blocco comprende il reattore di HDO, una serie di flash e scambiatori per favorire la separazione delle fasi e infine le due colonne di distillazione i cui prodotti vengono ulteriormente raffreddati per lo stoccaggio. Il reattore di HDO è stato simulato su Aspen mediante un blocco RYIELD, pertanto non è stato possibile valutare i costi legati al funzionamento di questa apparecchiatura. In questo caso l'errore commesso cresce ulteriormente perché non vengono neanche considerati i costi del catalizzatore (NiMo) che stando al PNNL ammontano a 75 \$/kg [16]. I risultati per questo ultimo blocco sono riportati nelle tabelle 5.12, 5.13.

**Tabella 5.12** Costi terzo blocco

Total Capital Cost	1,2	M \$
Total Operating Cost	50,6	M \$/year
Total Raw Materials Cost	46	M \$/year
Total Product Sales	31	M \$/year
Desired Rate of Return	20	%/year
P.O. Period	0	year
Equipment Cost	557600	\$
Total Installed Cost	2,2	M \$

**Tabella 5.13** Utilities terzo blocco

Utilities	Rate	Rate Units	Cost per Hour	Cost Units
Electricity	148,181	KW	11,484028	\$/hr
Water	13067940	BTU/H	2,927219	\$/hr
HP STEAM GENERATION	765913,9	BTU/H	-2,014354	\$/hr



## 6. Conclusioni

Il seguente lavoro di tesi ha come obiettivi la progettazione, lo sviluppo e l'ottimizzazione di un processo innovativo quale la liquefazione idrotermale. Lo scopo è quello di produrre biocarburanti a partire da una generica biomassa. Il progetto è stato sviluppato sulla base di articoli presenti in letteratura e implementato tramite l'utilizzo di un software, Aspen Plus®V8.8, per l'analisi delle diverse unità dell'impianto. È stato costruito uno schema di processo, suddiviso in blocchi, che ha permesso di analizzare le fasi uscenti dal reattore non catalitico di liquefazione idrotermale, con lo scopo di recuperare quanto più possibile il valore energetico delle biomasse.

Sono quindi stati analizzati i trattamenti acque e l'upgrading del *bio-crude*. Il modello sviluppato ha previsto una separazione perfetta delle fasi. Tuttavia, in un processo reale si presuppone che nel greggio e nel sottoprodotto acquoso rimangano delle ceneri. L'acqua in cui si trovano disciolti i composti organici è stata separata da questi mediante un processo di estrazione liquido-liquido, così da poterla trattare attraverso reattori di digestione anaerobica. Il ricircolo genera un accumulo di sostanze organiche nel reattore di liquefazione idrotermale. Non sono stati considerati gli effetti. Dall'acqua sono stati separati i fenoli, prodotto utilizzabile per la produzione di BTEX.

A partire da una specifica biomassa, sulla base di risultati sperimentali trovati in letteratura, sono stati prodotti i biocarburanti, con caratteristiche chimico-fisiche che trovano riscontro con quelle dei combustibili tradizionali. È stata quindi valutata l'efficienza globale e termica del processo, previa integrazione energetica. Anche in questo caso i risultati ottenuti sono equiparabili a quelli trovati in letteratura. Infine, è stato effettuato uno studio economico, che essendo molto approssimativo non ha permesso l'ottimizzazione economica del processo, ma ha consentito l'identificazione delle apparecchiature più costose.

L'obiettivo di sviluppare l'impianto di liquefazione idrotermale su Aspen Plus®V8.8 è stato raggiunto. Questo permette di poter cambiare la matrice di partenza e studiare come variano i prodotti in funzione della composizione della corrente iniziale.

Il lavoro può essere approfondito sotto diversi aspetti. In primo luogo, devono essere considerate le dimensioni delle particelle per studiare al meglio il funzionamento fluidodinamico del reattore idrotermale. Risulta necessario rappresentare in maniera dettagliata le famiglie di composti utilizzati per la modellazione, così da garantire una rappresentazione reale della liquefazione idrotermale sul software. Devono essere prese in considerazione tutte le fasi uscenti dal reattore, quindi non solo quella oleosa e quella acquosa ma anche quella gassosa e quella solida. Per rispettare il principio di sostenibilità devono essere studiate tutte le emissioni, legate al processo, alle utilities e al trasporto delle materie prime.

Questa tecnologia può essere utilizzata per la trasformazione decentralizzata della biomassa, utilizzando un'ampia varietà di risorse. Questo processo è di grande rilevanza se combinato con altri processi innovativi, quali ad esempio Fischer-Tropsch o gassificazione, al fine di garantire un'elevata efficienza (abbattimento dei consumi energetici) volta al raggiungimento della sostenibilità.



## Bibliografia

1. Rosendahl L (2017) Direct thermochemical liquefaction for energy applications
2. Years of fossil fuel reserves left. <https://ourworldindata.org/grapher/years-of-fossil-fuel-reserves-left>. Accessed 7 Jun 2020
3. sostenibilità nell'Enciclopedia Treccani. <http://www.treccani.it/enciclopedia/sostenibilita/>. Accessed 18 May 2020
4. Tugnoli A, Cozzani V, Chimica I, et al LA SOSTENIBILITÀ DI PROCESSO Parte I : principi e strumenti metodologici. 16–22
5. ODD - ONU Italia. <https://unric.org/it/agenda-2030/>. Accessed 7 Jun 2020
6. World Energy Trilemma Index | World Energy Council. <https://www.worldenergy.org/transition-toolkit/world-energy-trilemma-index>. Accessed 7 Jun 2020
7. Stello I, Arpa V (2011) Workshop ISPRA ( GdL - Energie Rinnovabili sul Territorio ): energetico
8. Gollakota ARK, Kishore N, Gu S (2018) A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renew Sustain Energy Rev* 81:1378–1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
9. Energy Information Administration U (2020) Monthly Energy Review – May 2020
10. Eurostat (2018) Estadísticas de energía renovable
11. Impegnarsi per conseguire la neutralità climatica entro il 2050: la Commissione propone la legge europea sul clima e avvia una consultazione sul patto europeo per il clima | Italia. [https://ec.europa.eu/italy/news/2020304\\_la\\_commissione\\_europea\\_si\\_impegna\\_per\\_la\\_neutralita\\_climatica\\_entro\\_2050\\_it](https://ec.europa.eu/italy/news/2020304_la_commissione_europea_si_impegna_per_la_neutralita_climatica_entro_2050_it). Accessed 7 Jun 2020
12. Moffitt AH (2020) April 2020
13. Definizione Biomassa - Rinnovabili. <https://www.rinnovabili.it/energia/biomassa/definizione-biomassa/>. Accessed 19 May 2020
14. Magdeldin M, Kohl T, Järvinen M (2016) Process modeling, synthesis and thermodynamic evaluation of hydrogen production from hydrothermal processing of lipid extracted algae integrated with a downstream reformer conceptual plant. *Biofuels* 7:97–116. <https://doi.org/10.1080/17597269.2015.1118785>
15. Magdeldin M, Kohl T, Järvinen M (2017) Techno-economic assessment of the by-products contribution from non-catalytic hydrothermal liquefaction of lignocellulose residues. *Energy* 137:679–695. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.166>
16. Tews IJ, Zhu Y, Drennan CV, et al (2014) Biomass direct liquefaction options: techno-economic and life cycle assessment. *Pacific Northwest Natl Lab* 62
17. Magdeldin M, Kohl T, Järvinen M (2018) Techno-economic assessment of integrated hydrothermal liquefaction and combined heat and power production from lignocellulose residues. *J Sustain Dev Energy, Water Environ Syst* 6:89–113. <https://doi.org/10.13044/j.sdewes.d5.0177>
18. Meng W, Xinfeng W, Zhangbing Z, et al (2017) Biocrude oil production from *Chlorella* sp. cultivated in anaerobic digestate after UF membrane treatment. *Int J Agric Biol Eng* 10:148–153. <https://doi.org/10.3965/j.ijabe.20171001.2700>

19. Funkenbusch LLT, Mullins ME, Vamling L, et al (2019) Technoeconomic assessment of hydrothermal liquefaction oil from lignin with catalytic upgrading for renewable fuel and chemical production. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ* 8:1–12. <https://doi.org/10.1002/wene.319>
20. Ramirez JA, Brown RJ, Rainey TJ (2015) A review of hydrothermal liquefaction bio-crude properties and prospects for upgrading to transportation fuels. *Energies* 8:6765–6794. <https://doi.org/10.3390/en8076765>
21. Peduzzi E, Boissonnet G, Maréchal F (2016) Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition. *Fuel* 181:207–217. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.111>
22. Arturi KR, Kucheryavskiy S, Søgaaard EG (2016) Performance of hydrothermal liquefaction (HTL) of biomass by multivariate data analysis. *Fuel Process Technol* 150:94–103. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.007>
23. Microalghe e alghe marine a confronto - AgroNotizie - Fertilizzanti. <https://agronotizie.imagelinenetwork.com/fertilizzanti/2020/02/18/microalghe-agrialgaesupregsup-differenti-dalle-altre-alghe/65855>. Accessed 17 Jun 2020
24. Sheng C, Azevedo JLT (2005) Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy* 28:499–507. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008>
25. Yang C, Yang S, Qian Y, et al (2013) Simulation and operation cost estimate for phenol extraction and solvent recovery process of coal-gasification wastewater. *Ind Eng Chem Res* 52:12108–12115. <https://doi.org/10.1021/ie4007535>
26. Dutta A, Sahir A, Tan E, et al (2015) Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels. *Thermochemical Research Pathways with In Situ and Ex Situ Upgrading of Fast Pyrolysis Vapors*. Nrel 275. <https://doi.org/10.2172/1215007>
27. II TAA (2018) Learn Aspen Plus in 24 Hours
28. I prezzi del diesel in tutto il mondo 15-giugno-2020 | GlobalPetrolPrices.com. [https://it.globalpetrolprices.com/diesel\\_prices/](https://it.globalpetrolprices.com/diesel_prices/). Accessed 23 Jun 2020
29. Cost to refill | California Fuel Cell Partnership. <https://cafcp.org/content/cost-refill>. Accessed 23 Jun 2020
30. diathermic oil, diathermic oil Suppliers and Manufacturers at Alibaba.com. <https://www.alibaba.com/showroom/diathermic-oil.html>. Accessed 23 Jun 2020
31. Haarlemmer G, Briand M, Roubaud A, et al (2018) Economic Evaluation of a Hydrothermal Liquefaction Process. *Detritus In Press*:1. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2018.13695>
32. Pedersen TH, Hansen NH, Pérez OM, et al (2018) Renewable hydrocarbon fuels from hydrothermal liquefaction: A techno-economic analysis. *Biofuels, Bioprod Biorefining* 12:213–223. <https://doi.org/10.1002/bbb.1831>
33. Biller P, Madsen RB, Klemmer M, et al (2016) Effect of hydrothermal liquefaction aqueous phase recycling on bio-crude yields and composition. *Bioresour Technol* 220:190–199. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.053>
34. Jones S, Zhu Y, Anderson D, et al (2014) Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Hydrocarbons : Whole Algae Hydrothermal Liquefaction and Upgrading.

Pnnl 1–69. <https://doi.org/10.2172/1126336>

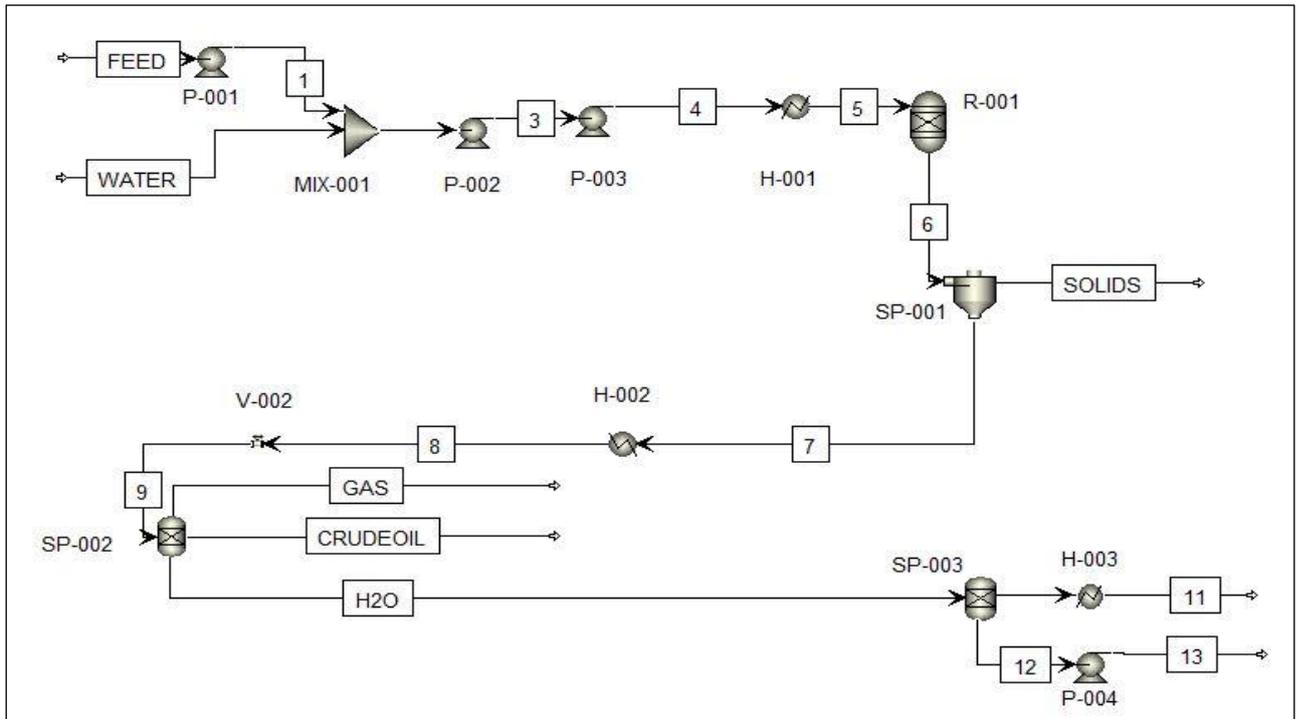
35. Cosa sai davvero sull'Olio Diatermico? - Oil Service SRL. <https://www.oilservice.it/cosa-sai-olio-diatermico/>. Accessed 24 Jun 2020
36. Vp- T Eastman Company, USA. Eastman Company, USA



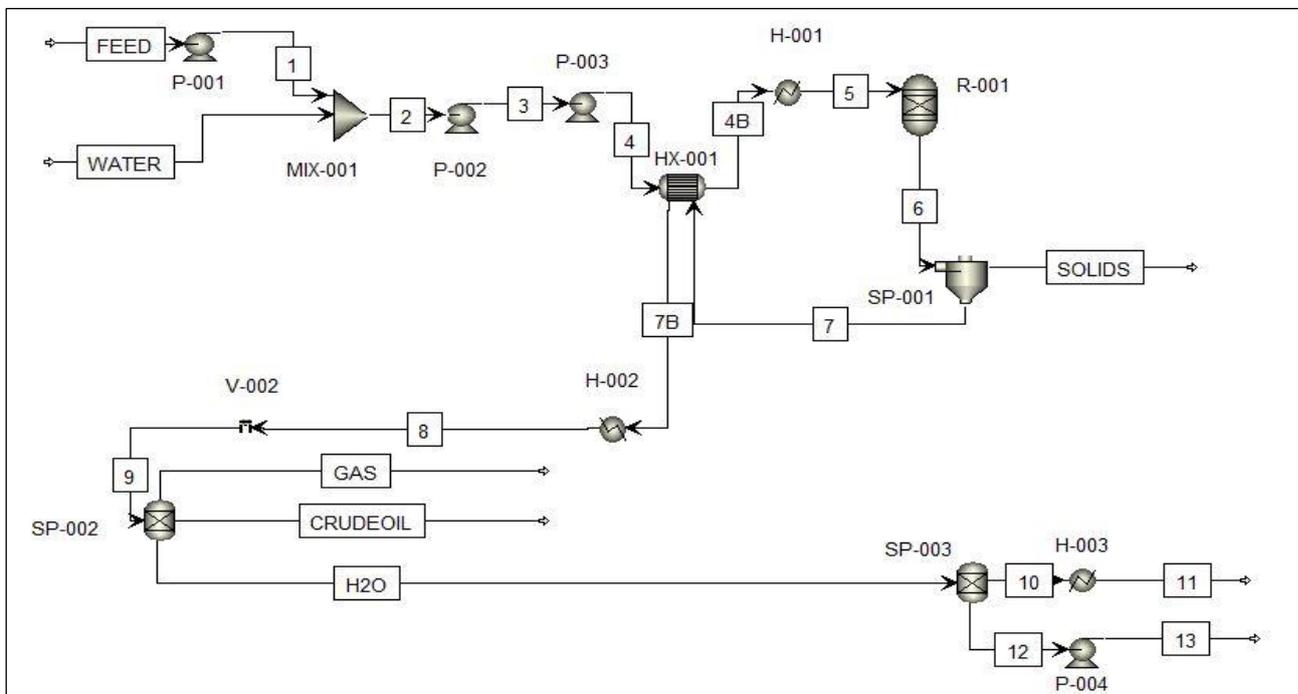


# Appendice A Flowsheet e Rete di scambiatori

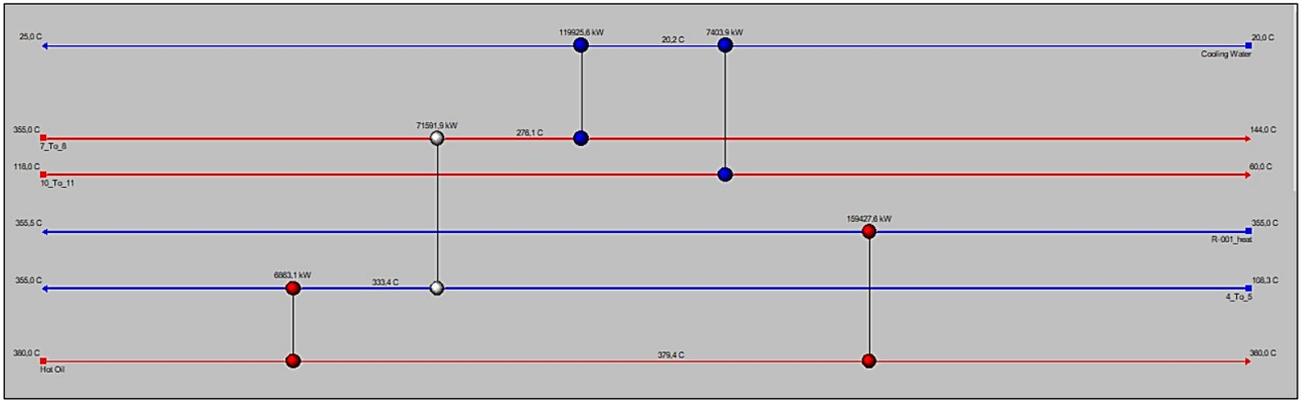
## Primo blocco



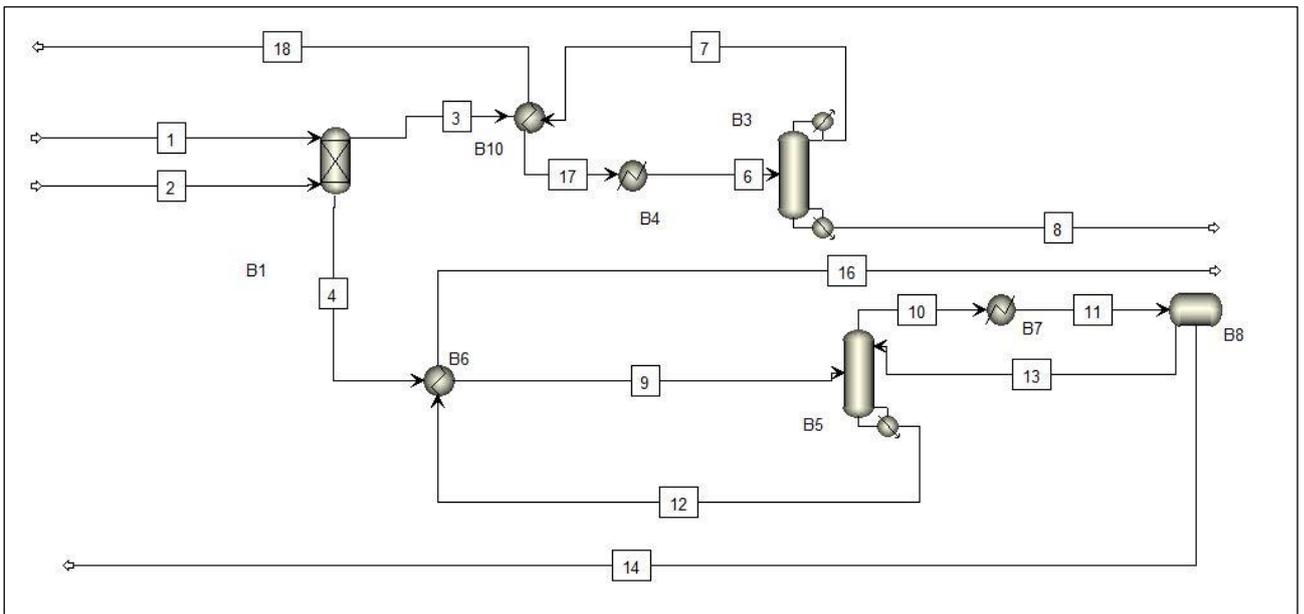
A. 1 Flowsheet primo blocco non integrato



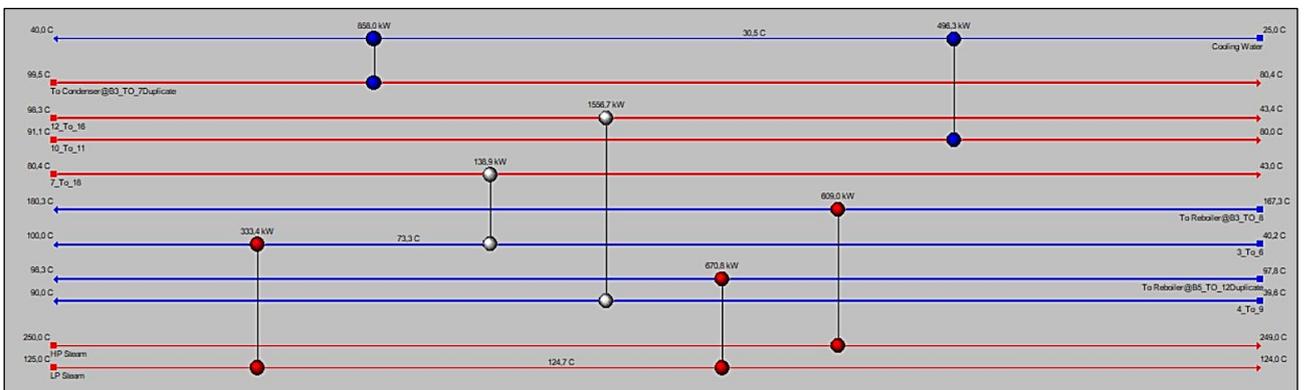
A. 2 Flowsheet primo blocco integrato



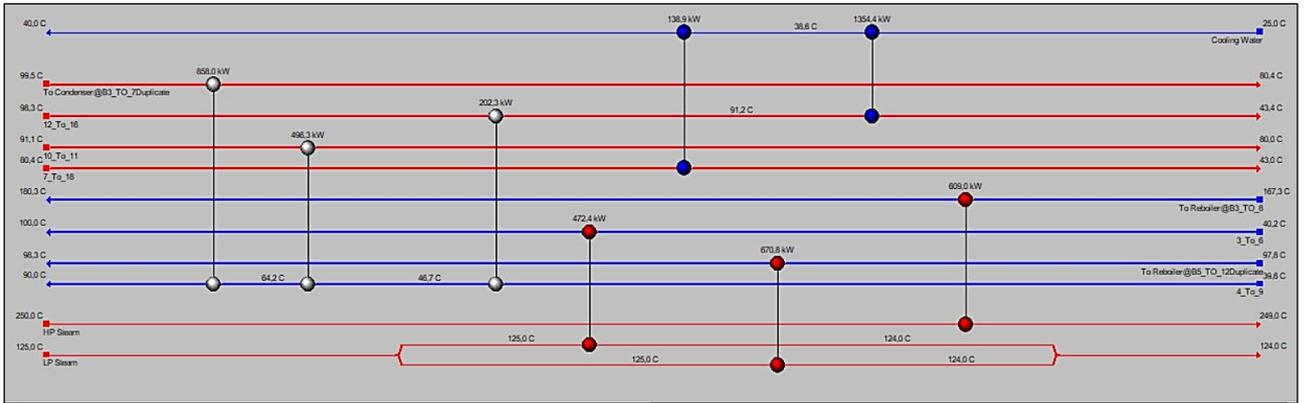
A. 3 Rete di scambiatori primo blocco



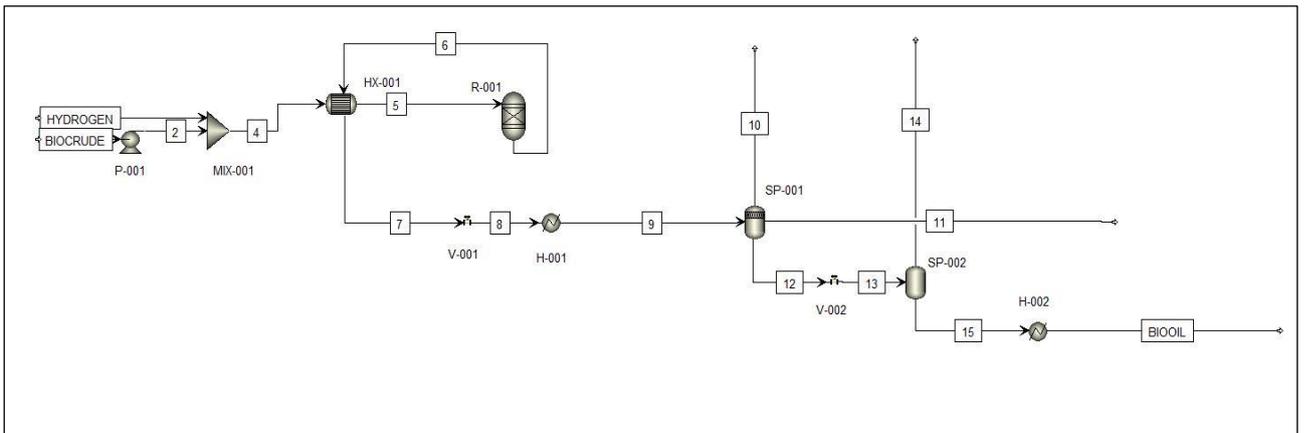
A. 4 Flowsheet secondo blocco integrato



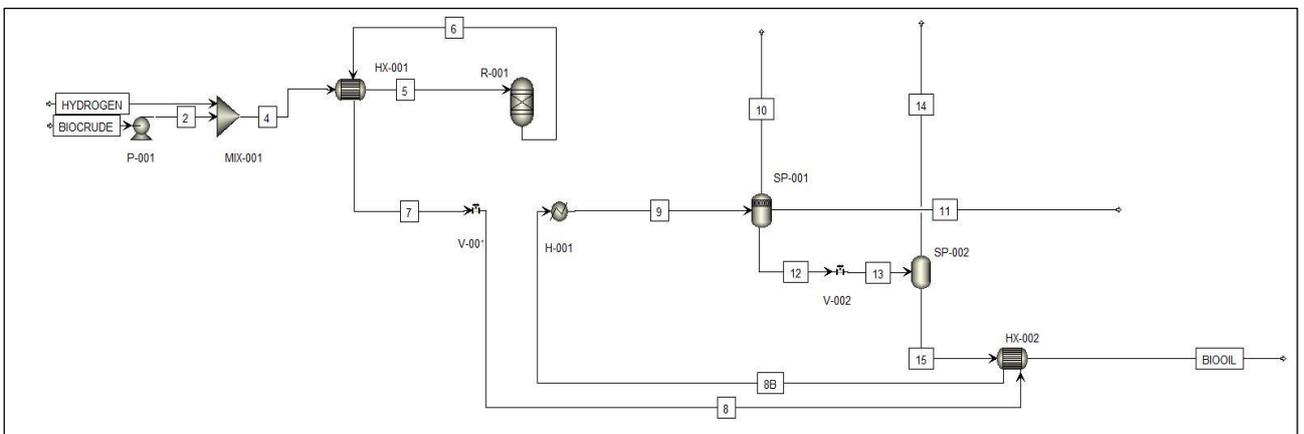
A. 5 Rete di scambiatori secondo blocco



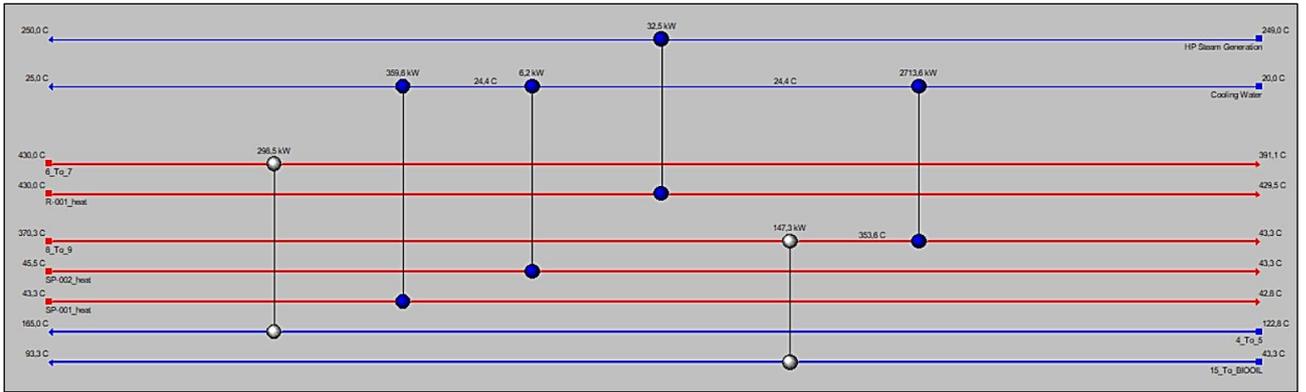
A. 6 Alternativa rete di scambiatori secondo blocco



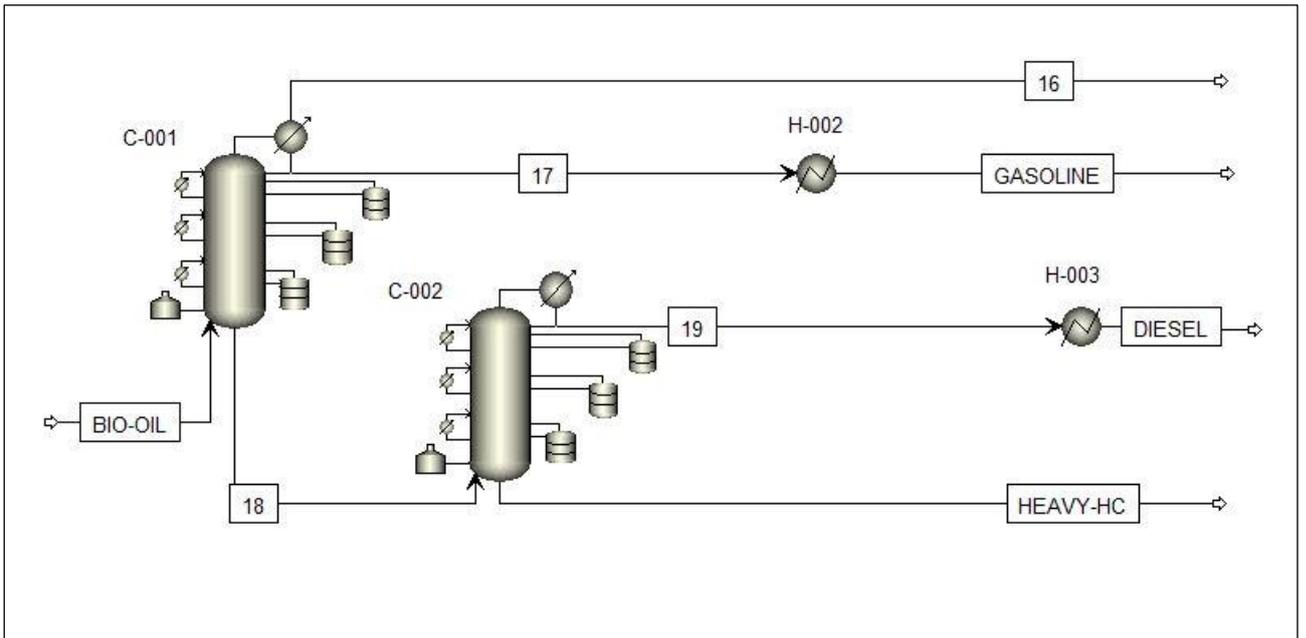
A. 7 Flowsheet terzo blocco non integrato



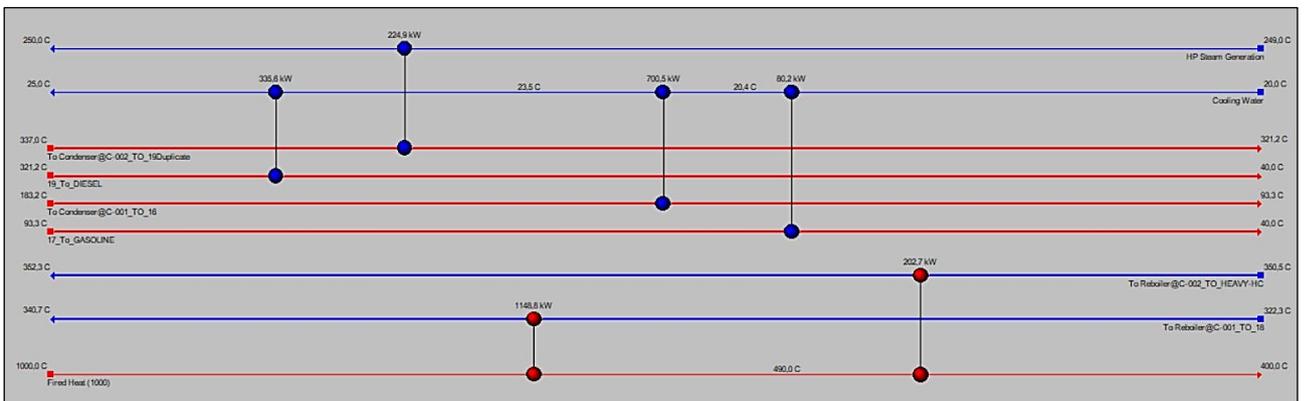
A. 8 Flowsheet terzo blocco integrato



A. 9 Rete di scambiatori terzo blocco



A. 10 Flowsheet quarto blocco



A. 11 Rete di scambiatori quarto blocco

## Appendice B Lista delle apparecchiature Flowsheet integrati

### B. 1 Apparecchiature primo blocco

<b>Blocco 1</b>	
P-001	POMPA ALIMENTAZIONE HTL
MIX-001	MIX ALIMENTAZIONE
P-002	POMPA MISCELA
P-003	POMPA MISCELA
HX-001	SCAMBIATORE INTEGRAZIONE
H-001	SCAMBIATORE PRERISCALDAMENTO
R-001	REATTORE HTL
SP-001	SEPARATORE SOLIDI
H-002	SCAMBIATORE RAFFREDDAMENTO PRODOTTI
V-002	VALVOLA DI LAMINAZIONE PRODOTTI
SP-002	SEPARATORE TRIFASE
SP-003	SEPARATORE ACQUE
H-003	SCAMBIATORE DI CALORE
P-004	POMPA

### B. 2 Apparecchiature secondo blocco

<b>Blocco 2</b>	
B1	COLONNA DI ESTRAZIONE LIQUIDO LIQUIDO
B10	SCAMBIATORE INTEGRAZIONE
B4	SCAMBIATORE DI CALORE
B3	COLONNA DI DISTILLAZIONE
B6	SCAMBIATORE INTEGRAZIONE
B5	STRIPPER
B7	SCAMBIATORE DI CALORE
B9	VASCA DI DECANTAZIONE

### B. 3 Apparecchiature terzo blocco

<b>Blocco 3</b>	
P-001	POMPA ALIMENTAZIONE HDO
MIX-001	MIX ALIMENTAZIONE
HX-001	SCAMBIATORE INTEGRAZIONE
R-001	REATTORE HDO
V-001	VALVOLA DI LAMINAZIONE PRODOTTI
H-001	SCAMBIATORE DI CALORE
HX-002	SCAMBIATORE INTEGRAZIONE
SP-001	SEPARATORE
V-002	VALVOLA DI LAMINAZIONE
SP-002	SEPARATORE TRIFASE

**B. 4** Apparecchiature quarto blocco

<b>Blocco 3</b>	
C-001	COLONNA DI DISTILLAZIONE BENZINA
H-002	SCAMBIATORE DI CALORE
C-002	COLONNA DI DISTILLAZIONE DIESEL
H-002	SCAMBIATORE DI CALORE

## **Ringraziamenti**

Un sincero ringraziamento al mio relatore Alessandro Hugo Antonio Monteverde, che ha mostrato disponibilità quotidiana in una situazione di emergenza come quella in cui ci siamo ritrovati noi laureandi del 2020.

Ringrazio anche il professor Samir Bensaid e la professoressa Debora Fino per aver appoggiato il progetto di tesi e avermi fatto interessare ancora di più al mio percorso di studi.

A special thanks goes to professor Christoph Pfeifer of the Boku University. Unfortunately, our collaboration has never started due to the pandemic, yet I've felt your kindness and openness. Hope one day we will meet in person. Thank you.