

**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

**Simulazione di processo della produzione di  
biocarburanti avanzati da materiale  
lignocellulosico**



**Relatori**

Prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde  
Prof.ssa Debora Fino

**Candidato**

Stefano Giordano

Ottobre 2020



# Indice dei contenuti

<b>Capitolo 1 – Introduzione</b> .....	<b>1</b>
1.1 LA DIPENDENZA DAI COMBUSTIBILI FOSSILI.....	1
1.2 STRUTTURA DELLA LIGNOCELLULOSA .....	2
1.3 TIPOLOGIE DI PROCESSO .....	5
1.3.1 Combustione .....	5
1.3.2 Gassificazione .....	6
1.3.3 Pirolisi.....	6
1.3.4 Trattamenti idrotermali .....	6
1.3.5 Digestione anaerobica .....	7
1.3.6 Fermentazione .....	7
1.3.7 Esterificazione.....	8
1.4 I BIOCARBURANTI.....	8
1.5 OBIETTIVO DELLA TESI .....	9
<b>Capitolo 2 – Produzione di bioetanolo</b> .....	<b>11</b>
2.1 IL BIOETANOLO DI SECONDA GENERAZIONE .....	11
2.2 METABOLISMO DEL GLUCOSIO .....	14
2.3 METABOLISMO DELLO XILOSIO.....	15
2.4 MICROORGANISMI FERMENTATIVI .....	15
2.5 PROCESSO DI PRODUZIONE.....	16
2.5.1 Pretrattamento .....	16
2.5.2 Saccarificazione e fermentazione.....	23
2.5.3 Purificazione del prodotto .....	25
<b>Capitolo 3 – Simulazione di processo</b> .....	<b>27</b>
3.1 SELEZIONE DEI COMPONENTI.....	28
3.2 COMPOSIZIONE DELLA MATERIA PRIMA .....	28
3.3 DEFINIZIONE DEL METODO DI CALCOLO .....	32
3.4 PARTICOLARITÀ IMPIANTISTICHE .....	33
<b>Capitolo 4 – Prima configurazione impiantistica</b> .....	<b>37</b>
4.1 PANORAMICA DEL PROCESSO .....	37
4.2 PRETRATTAMENTO .....	37
4.3 SACCARIFICAZIONE E FERMENTAZIONE.....	41
4.4 PURIFICAZIONE DEL PRODOTTO .....	43
4.5 DIGESTIONE ANAEROBICA E COMBUSTIONE.....	48

4.6 TURBINA .....	51
4.7 VALUTAZIONI ENERGETICHE .....	52
4.8 CONFRONTO TRA SUBSTRATI DIVERSI .....	52
<b>Capitolo 5 – Seconda configurazione impiantistica .....</b>	<b>55</b>
5.1 PANORAMICA DEL PROCESSO .....	55
5.2 PRETRATTAMENTO .....	55
5.2.1 Autoidrolisi .....	55
5.2.2 Trattamento con deep eutectic solvents .....	58
5.3 SACCARIFICAZIONE E CO-FERMENTAZIONE .....	65
5.4 PURIFICAZIONE DEL PRODOTTO .....	66
5.5 DIGESTIONE ANAEROBICA E COMBUSTIONE .....	67
5.6 TURBINA .....	69
5.7 INTEGRAZIONE ENERGETICA .....	70
<b>Capitolo 6 – Discussione dei risultati.....</b>	<b>75</b>
<b>Capitolo 7 – Conclusioni .....</b>	<b>79</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>81</b>

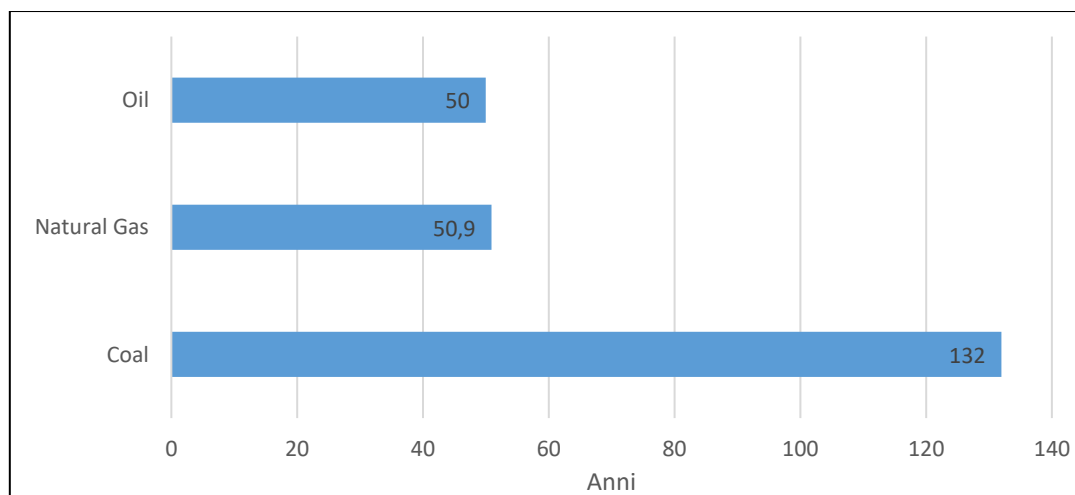


# Capitolo 1 – Introduzione

## 1.1 LA DIPENDENZA DAI COMBUSTIBILI FOSSILI

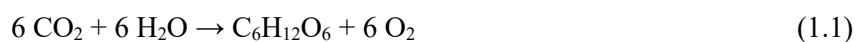
La crescente consapevolezza riguardante i rischi ambientali e politici legati alla dipendenza da risorse fossili come fonte di approvvigionamento energetico e di prodotti chimici, ha stimolato la ricerca a concentrare gli sforzi verso una nuova concezione di industria petrolchimica. La strategia di migliorare l'efficienza con cui viene sfruttata l'energia di natura petrolifera non è sufficiente: è necessaria una progressiva sostituzione dei combustibili fossili con altri rinnovabili e più sostenibili. Questo cambio di rotta è comunque inevitabile per un motivo molto semplice: non ci si può basare su una risorsa finita per un tempo indefinito. La Figura 1.1 è indicativa di quanto siano limitate le riserve fossili: calcolando il rapporto tra l'attuale valore dell'ammontare di riserve di petrolio, gas naturale e carbone e del loro relativo consumo globale annuale, si ottiene una previsione sugli anni rimasti prima dell'esaurimento dei giacimenti [1]. I dati sono soggetti a modifiche continue relative alla scoperta di nuove riserve, all'evolversi delle tecnologie di estrazione e al variare della domanda, ma forniscono una stima concreta ed evidenziano l'imminente necessità di trovare alternative sostenibili alle fonti fossili.

La forma di energia inesauribile per eccellenza è quella solare: annualmente la Terra intercetta circa  $340 \text{ W/m}^2$  di energia radiante solare. Escludendo la parte di radiazione riflessa e quella assorbita dall'atmosfera, la quantità di energia che raggiunge la superficie terrestre è di circa  $200 \text{ W/m}^2$ , più di 10000 volte di quella consumata dall'uomo. [2]. Eccezion fatta per energia nucleare, geotermica e delle maree, dall'energia solare dipendono in modo più o meno diretto tutte le altre forme di energia rinnovabili.



**Figura 1.1** Previsione di durata (anni rimanenti) per le attuali riserve fossili. Dati forniti da BP [1].

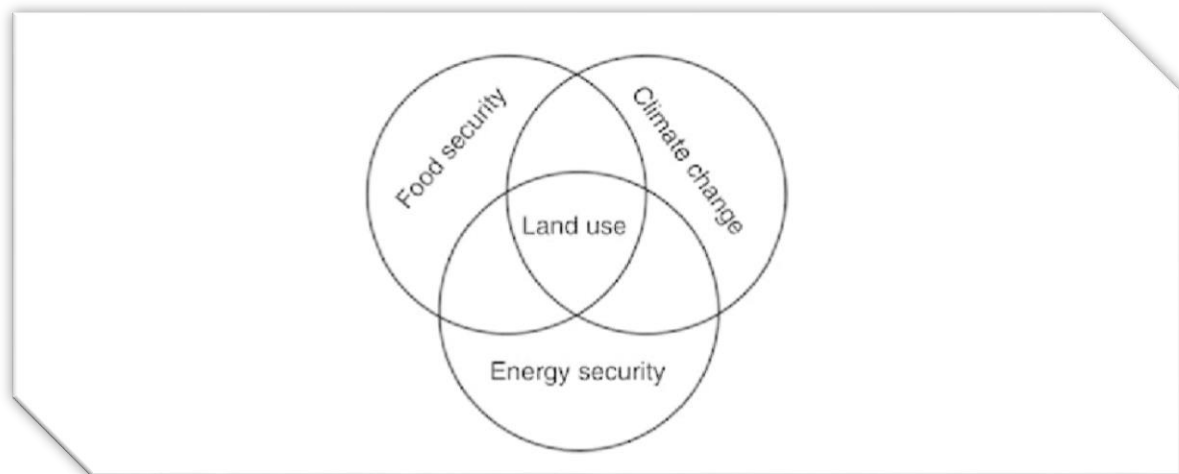
La biomassa lignocellulosica, materia prima rinnovabile più abbondante sulla Terra, è la forma più complessa di stoccaggio naturale dell'energia solare: la radiazione viene sfruttata per catalizzare la fotosintesi di carboidrati a partire da anidride carbonica ed acqua attraverso la reazione (1.1):



Questa risorsa è stata utilizzata fin dall'antichità come combustibile per il riscaldamento e per la cottura dei cibi. Fino a circa 400 anni fa il mondo dipendeva quasi esclusivamente dalla biomassa come fonte energetica; l'impatto ambientale era minimo dato che l'anidride carbonica emessa dalla combustione della legna era riassorbita dalle piante che crescevano al posto di quelle bruciate [3].

Il concetto di rinnovabilità per le biomasse lignocellulosiche è applicabile solo nel momento in cui la quantità processata è minore o uguale di quella riprodotta. Quando tale specifica viene rispettata, lo sfruttamento della biomassa può essere considerata in prima analisi ad emissione di gas serra nulla. In realtà è necessario tenere conto anche del consumo di combustibili fossili per il trasporto e per le richieste energetiche della produzione e dell'eventuale processo di trasformazione della biomassa. Stime suggeriscono che l'utilizzo sostenibile di biomassa a fini energetici permette una riduzione del 90% delle emissioni rispetto alla stessa quantità di calore ed elettricità prodotta da fonti fossili [4]. Prevedendo la cattura e l'immagazzinamento della CO<sub>2</sub> prodotta dagli impianti che sfruttano la biomassa come materia prima, è possibile potenzialmente sottrarre gas serra dall'atmosfera.

La biomassa, a differenza di altre forme di energia rinnovabile, può essere facilmente immagazzinata, garantendo quindi una produzione continua ed il superamento del problema della stagionalità. La bassa densità energetica, comunque, richiede elevati volumi di stoccaggio. Una delle criticità più discusse legata all'impiego della biomassa a fini energetici è la possibilità di conflitto tra lo sfruttamento dei terreni su cui è eventualmente prodotta con il suo utilizzo per altri scopi, come ad esempio nel settore alimentare ed edile [2]. La disponibilità di terreno non è illimitata ed è necessario garantire un giusto equilibrio tra sicurezza nell'approvvigionamento di cibo ed energia limitando l'impatto ambientale, come illustrato in Figura 1.2. La condizione ottimale prevede lo sfruttamento di biomasse svincolate dalla filiera alimentare, aprendo così le porte ad un nuovo mercato per residui forestali, agricoli e scarti industriali e all'utilizzo efficiente di terreni poco fertili.



**Figura 1.2** Utilizzo sostenibile del terreno. Immagine tratta da [5].

## 1.2 STRUTTURA DELLA LIGNOCELLULOSA

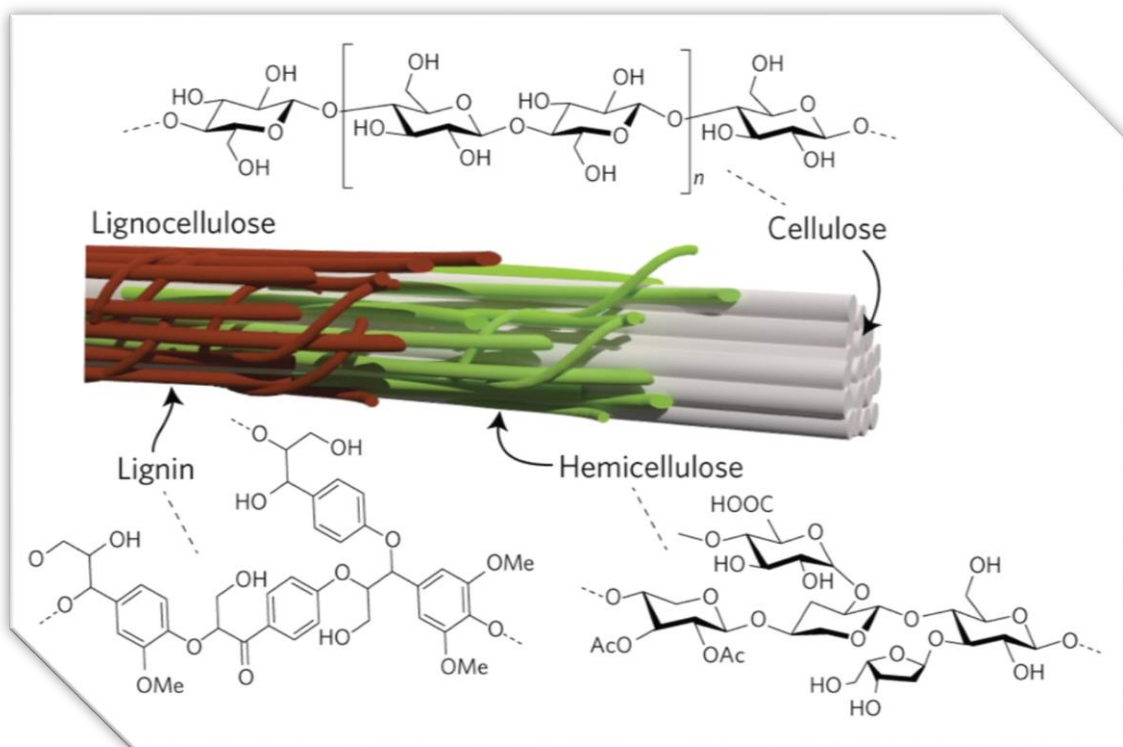
La biomassa lignocellulosica è caratterizzata da una composizione estremamente variabile. I suoi componenti strutturali primari sono (1) la cellulosa; (2) le emicellulose e (3) la lignina, che insieme formano un complesso di polimeri molto resistente agli attacchi enzimatici.

La cellulosa rappresenta la frazione più abbondante della biomassa con valori variabili tra il 40% ed il 60% in peso su base secca. La cellulosa è un polimero le cui catene lineari sono costruite in media da 500-1400 molecole di glucosio (monosaccaride a sei atomi di carbonio, C6) unite da legame  $\beta$ -1,4-glicosidico a formare fibrille, inglobate nella matrice lignocellulosica [6]. Grazie a legami ad idrogeno, la cellulosa presenta un elevato grado di cristallinità che la rende resistente alle reazioni di idrolisi. Questo legame tra macromolecole forma nanostrutture filiformi secondarie delle dimensioni di circa 3-5 nm di larghezza e diversi micron di lunghezza, a loro volta aggregate in microfibrille [7].

Le emicellulose rappresentano il 20-35% del complesso e, a differenza della cellulosa, sono costituite da eteropolimeri composti da unità monomeriche sia a 5 che a 6 atomi di carbonio (arabino-xilani C5; glucani, galattani e mannani C6) e caratterizzati dalla presenza di gruppi acetilici. La lunghezza delle catene di tali zuccheri è dell'ordine delle poche centinaia di unità. Il ruolo principale delle emicellulose è quello di barriera fisica per proteggere la cellulosa dagli attacchi di enzimi. A causa della loro natura amorfa, le emicellulose sono facilmente degradabili per mezzo di acidi diluiti o vapore.

La lignina, corrispondente al 15-40% della biomassa, è un complesso eteropolimero fenolico responsabile della rigidità ed idrofobicità della matrice e contribuisce alla protezione della biomassa da parte di agenti patogeni [8].

Cellulosa ed emicellulosa sono intimamente unite tra loro da legami ad idrogeno, mentre la lignina è legata covalentemente alle emicellulose [6]. La Figura 1.3 fornisce una valida rappresentazione della struttura della lignocellulosa, da cui si può comprendere la sua resistenza alla degradazione biologica.



**Figura 1.3** Struttura della lignocellulosa. Immagine tratta da [9].



Vassilev *et al.* [10] presenta una rassegna sullo studio della composizione di 93 varietà di biomassa ed evidenzia come il contenuto massimo di cellulosa su base secca priva di ceneri può arrivare al 87,5% per il cotone, l'emicellulosa può arrivare al 65,6% per la pianta ornamentale *Syzygium* ed il contenuto di lignina è presente fino ad un massimo di 44,5% nella corteccia del legno. Nella Tabella 1.1 sono indicate le composizioni tipiche delle biomasse più studiate.

Il contenuto di umidità nella matrice lignocellulosica è di fondamentale importanza dato che può richiedere costi di essiccamento tali da rendere non economicamente possibile l'utilizzo di determinate tecnologie, come ad esempio la combustione diretta. Valori tipici per il contenuto di umidità si aggirano attorno al 60% per legno verde, 55% per residui forestali, 30% per scarti di segheria, 10% per la segatura e 4,5% per il pellet [11]. La biomassa presenta in concentrazioni minori sali inorganici e componenti che possono essere estratti da solventi, come grassi, cere, proteine e resine.

**Tabella 1.1** Composizione su base secca tipica delle biomasse lignocellulosiche più studiate [7]. Fino alla linea orizzontale sono biomasse reperibili in natura, oltre la linea sono biomasse rappresentate da scarti industriali.

Biomassa	Cellulosa (% <sub>w</sub> )	Emicellulosa (% <sub>w</sub> )	Lignina (% <sub>w</sub> )
Fibre di cotone bianche	94-96	1-2	<1
Fibre di cotone marroni	85-66	2-3	5-7
Fibre di lino	85-88	5-6	3-5
Legno dolce	46-50	20-23	27-28
Legno duro	44-46	25-27	22-25
Bagassa	37-39	23-25	19-21
Stocchi di mais	35-37	24-26	18-20
Pannocchia di mais	34-36	36-38	9-11
Stoppie del mais	35-37	28-30	18-20
Paglia di grano	34-36	28-30	15-17
Paglia di riso	34-36	25-27	7-9
Switchgrass	36-38	26-28	17-19
Residui tessili	97-98	1-2	<1
Lintor del cotone	95-96	1-2	<1
Carta da ufficio	60-62	4-6	1-2
Carta di giornale	38-40	18-20	20-22
Cartone	58-60	14-14	10-12
Sansa di oliva	23-25	22-24	32-34
Buccia di oliva	23-25	22-24	45-48

### 1.3 TIPOLOGIE DI PROCESSO

La biomassa può essere processata in una bio-raffineria con svariate tecnologie al fine di produrre bioenergia sotto forma di calore, elettricità, biocarburanti e prodotti chimici.

Le strategie di conversione della biomassa possono essere classificate in tre categorie principali:

- Conversione termo-chimica;
- Conversione biochimica;
- Conversione chimica.

I principali processi che possono prevedere l'utilizzo della biomassa come materia prima, accompagnati dai relativi prodotti da essi ottenibili, sono schematizzati in Tabella 1.2 e sono descritti brevemente in questo capitolo.

**Tabella 1.2** Tecnologie di processo per la conversione della biomassa.

Tipologia	Processo	Prodotti
Conversione termo-chimica	Combustione	Calore Vapore Elettricità
	Gassificazione	Bio-syngas
	Pirolisi	Bio-olio Bio-char Bio-syngas
	Trattamento idrotermale	Bio-olio Hydrochar Biogas
	Digestione anaerobica	Biogas Digestato
Conversione biologica	Fermentazione	Bioetanolo Bio-idrogeno Butanolo
Conversione chimica	Esterificazione	Biodiesel

#### 1.3.1 Combustione

La combustione diretta della biomassa è stata la prima forma di energia che l'uomo è stato in grado di controllare e al giorno d'oggi ancora l'11% dell'energia mondiale viene ottenuta bruciando biomasse [12]. L'energia sviluppata dalla reazione di combustione può essere destinata alla produzione cogenerativa di energia elettrica e vapore. La reazione completa della biomassa porterebbe a CO<sub>2</sub>, acqua e minime quantità di ossidi di azoto, ma quando le condizioni di reazione non sono ideali (come sempre accade nella realtà dato che la reazione avviene in condizioni eterogenee), vengono generati anche composti organici volatili, quantità più o meno elevate di particolato, monossido di carbonio, incombusti ed altri composti indesiderati, alcuni dei quali pericolosi per la salute umana [11]. Le emissioni frutto della combustione della biomassa dipendono fortemente dalla tecnologia utilizzata e dalla composizione della biomassa

stessa. L'acqua contenuta all'interno della matrice lignocellulosica sotto forma di umidità è il primo fattore che influenza la reazione.

La biomassa può essere combinata al carbone come combustibile misto per ridurre consumo ed emissioni di gas serra di natura fossile [13]. Il trattamento dei fumi in uscita dal bruciatore è in ogni caso necessario per abbattere gli inquinanti; numerosi accorgimenti possono essere presi prima e durante la combustione per ridurre le emissioni pericolose. La combustione della biomassa è responsabile della produzione inevitabile di ceneri in quantità variabile in funzione dalla natura della materia prima. Le ceneri, composte da minerali, oligoelementi e metalli pesanti, possono accumularsi nella camera di combustione in forma salina (silicati, solfati e clorati), causando la formazione di incrostazioni che possono dare problemi di scambio termico e la loro rimozione è un costo operativo da considerare [14].

### **1.3.2 Gassificazione**

Un metodo di trasformazione della biomassa industrialmente molto sviluppato, grazie al suo analogo utilizzo per il carbone, è la gassificazione. La gassificazione è un processo termochimico che consiste nella degradazione di sostanze ad elevato tenore di carbonio ad alta temperatura (superiore agli 800°C), in presenza di quantità sotto-stechiometriche di un agente ossidante (ossigeno o vapore). Il prodotto di questa degradazione è una miscela di gas costituita principalmente da idrogeno e monossido di carbonio (syngas). Il vantaggio di questa trasformazione risiede nella più facile gestione del gas prodotto rispetto alla materia prima solida di partenza. Il processo permette la rimozione delle ceneri, problematica di rilievo per la combustione diretta. Il syngas può essere utilizzato come combustibile o come base di partenza per molecole più complesse come metanolo, etanolo e combustibili liquidi sintetici. I principali limiti del gas di sintesi prodotto dalla biomassa sono rappresentati dalla difficoltà di purificazione della miscela gassosa, che ne impedisce l'impiego per applicazioni avanzate, e dalla presenza di gas condensabili nel prodotto (tar), che generano problemi di corrosione [15].

### **1.3.3 Pirolisi**

La pirolisi, analogamente alla gassificazione, è un processo di degradazione termica di sostanze ricche di carbonio, ma in questo caso la decomposizione avviene a temperature comprese tra 400 e 800°C e in ambiente privo di ossigeno. Il grado di degradazione dipende da velocità di riscaldamento e tempo di residenza all'interno del reattore e si ottiene un prodotto composto da una frazione gassosa (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), una frazione liquida oleosa ed una frazione solida (char) costituita dalle molecole a più alto peso molecolare. La frazione più interessante dal punto di vista energetico è quella liquida che prende il nome di bio-olio, ma rallentando il riscaldamento è possibile scegliere di ottenere in prevalenza la fase solida (bio-char). In entrambi i casi, il prodotto richiede un processo di raffinamento per migliorarne le specifiche: il bio-olio grezzo ha viscosità troppo elevata, basso potere calorifico e presenza di fase acquosa indesiderata mentre il char ha un'area superficiale bassa che, una volta migliorata, permette il suo utilizzo come mezzo adsorbente [14].

### **1.3.4 Trattamenti idrotermali**

I trattamenti idrotermali sfruttano tecnologie di processo della biomassa in presenza di acqua liquida. Questa tecnologia è molto flessibile in termini di biomassa in ingresso e non prevede limitazioni su matrici organiche: essa permette di trattare biomasse molto umide, le quali altrimenti dovrebbero subire necessariamente un pretrattamento di essiccazione molto oneroso.

Tipiche condizioni per trattamenti idrotermali prevedono temperature comprese tra i 250 e i 400°C con pressioni molto elevate (fino a 200 atmosfere), in modo da poter innescare reazioni di degradazione ma mantenendo l'acqua in fase liquida [16]. I processi idrotermali si suddividono in liquefazione idrotermale, gassificazione idrotermale e carbonizzazione idrotermale a seconda della severità delle condizioni in cui viene effettuato il trattamento. La liquefazione non richiede l'utilizzo di catalizzatori mentre nella gassificazione è necessario per ottenere il prodotto in fase gassosa. La trasformazione avviene in uno slurry quindi l'alimentazione della biomassa deve necessariamente prevedere una pezzatura di piccole dimensioni. Gli svantaggi di questa tecnologia sono legati all'elevate pressione, agli onerosi volumi di acqua e alle reazioni in forma ionica che, seppur forniscano interessanti meccanismi di conversione, possono causare problemi di corrosione.

### 1.3.5 Digestione anaerobica

La biomassa può essere soggetta a degradazione batterica in ambiente anaerobico con formazione di biogas. La molecola che determina il contenuto energetico del biogas è quella di metano, la cui concentrazione in volume può variare tra il 50% e il 75%, a seconda del substrato digerito [17]. Il secondo componente del biogas in abbondanza è l'anidride carbonica e a seguire sono generalmente presenti piccole percentuali di acqua, ossigeno e tracce di S<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Dopo un semplice trattamento di desolforazione ed essiccamento, il biogas può essere sfruttato per la produzione di calore ed elettricità in sistemi cogenerativi. Quando il biogas viene raffinato ad un tenore di metano del 98%, si ottiene il così detto "bio-metano", prodotto con le stesse caratteristiche del gas naturale di natura fossile. Il biogas è quindi un biocombustibile molto flessibile che può essere facilmente stoccato e processato per ottenere carburante, energia termica ed elettrica e presenta il grande vantaggio di poter sfruttare infrastrutture preesistenti.

### 1.3.6 Fermentazione

La fermentazione è il processo di degradazione della materia organica ad opera di batteri, lieviti o funghi che, metabolizzandola in assenza di ossigeno, producono alcoli. Il principale prodotto di interesse generato dalla reazione di fermentazione è l'etanolo, il quale può essere utilizzato come carburante in miscela con la benzina e come building block per la produzione di chemicals e carburanti sintetici. La tipologia di biomassa più idonea a questo trattamento è quella caratterizzata da un elevato contenuto zuccherino, ma è potenzialmente possibile trattare qualsiasi materiale vegetale in quanto i polimeri di cellulosa ed emicellulose che lo compongono possono essere scomposti nei monomeri zuccherini fermentabili. A seconda del microorganismo adoperato, i prodotti della fermentazione possono variare: il batterio *Zymomonas mobilis* produce etanolo metabolizzando glucosio mentre il *Clostridium acetobutylicum* lo impiega nella fermentazione ABE (Acetone-Butanolo-Etanolo). Il butanolo ha un elevato contenuto energetico, molto simile a quello della benzina, e può per questo essere utilizzato in sua sostituzione in qualsiasi percentuale, senza alcuna modifica al motore; trova inoltre numerose applicazioni industriali nei panni di solvente, agente plasticizzante, di rivestimento ed altri ancora [5]. Oltre ad etanolo e butanolo, è possibile sviluppare processi basati su vie metaboliche che portino a propandioli, butandioli ed acidi organici come acido lattico e acido succinico. Attraverso la fermentazione acidogenica della biomassa è possibile ottenere bio-idrogeno [18].

### 1.3.7 Esterificazione

Dalle biomasse ricche di oli o grassi è possibile produrre esteri metilici degli acidi grassi (FAME) attraverso la reazione catalitica di trans-esterificazione. Questi composti, a differenza degli oli vegetali tal quali, possono essere miscelati con il diesel convenzionale in qualsiasi proporzione [2]. Gli oli vengono fatti reagire con metanolo in proporzione 10:1; come sottoprodotti si ottengono glicerina ed acqua, i quali devono essere rimossi insieme alle tracce di alcol, trigliceridi non reagiti ed catalizzatore. La glicerina prodotta è di scarsa purezza; tenendo conto della domanda totale di questo prodotto, l'introduzione di un processo sofisticato per la sua purificazione sarebbe privo di profitto e per questa ragione essa è considerata più uno scarto che un'opportunità [3]. Per la produzione di biodiesel si sfruttano principalmente colture dedicate (colza, soia, palma, ricino) in quanto non è possibile trovare in biomasse di scarto il contenuto acidi grassi tale da poter permettere la loro estrazione e reazione, eccezion fatta per gli oli di cucina usati.

Attualmente la ricerca si sta concentrando su materie prime oleaginose che possano crescere su terreni inadeguati all'agricoltura, con buone rese e minime richieste energetiche. La soluzione più promettente sembra essere quella delle alghe oleaginose che permetterebbero produttività centinaia di volte superiori a quelle delle colture tradizionali [19].

## 1.4 I BIOCARBURANTI

I carburanti di origine petrolifera possono essere estremamente comodi e relativamente economici, ma falliscono nelle basilari aspirazioni dell'attuale politica in materia di ambiente, energia e clima. La ricerca ha puntato molto sul miglioramento dell'efficienza degli attuali veicoli a combustione interna ed è stata idealizzata l'idea che i motori elettrici o ad idrogeno siano la soluzione ad ogni problema. In realtà, come sostiene Athanasopoulou *et al.* [20], analizzando il ciclo well-to-wheel (dal pozzo alla ruota), i veicoli elettrici possano essere considerati più ecologici di quelli a combustione interna solo nei paesi la cui produzione di energia elettrica sia basata principalmente su energie rinnovabili o sul nucleare; al contrario, dove la dipendenza energetica è fortemente legata alle fonti fossili, un veicolo elettrico produce CO<sub>2</sub> in quantità solo leggermente inferiore ai veicoli classici. A questo proposito viene evidenziato il fatto globalmente la maggior parte dell'idrogeno e della energia elettrica viene prodotta a partire da fonti non rinnovabili. Come evidenziato in Figura 1.4, l'energia elettrica viene prodotta per il 38% da carbone, per il 23% da gas naturale, per il 10% da nucleare e per il 3% da petrolio, per un totale di poco inferiore al 75% dell'intera produzione [1].

L'unica soluzione percorribile commercialmente per ridurre la dipendenza dalle fonti fossili appare quindi essere quella di produrre dei carburanti con le stesse specifiche di quelli di origine fossile, ma a partire dalla biomassa, la sola risorsa naturale in grado di esser sfruttata in tal senso [21]. Considerando che la biomassa tal quale è relativamente inefficiente come mezzo per la generazione di energia elettrica e presenta diverse criticità, la sua conversione ad una forma più conveniente quale gas o liquidi rappresenta una sua naturale evoluzione.

I biocarburanti più rilevanti sono il bioetanolo ed il biodiesel, ma come descritto nel Capitolo 1.3, i prodotti ad elevato potere calorifico ottenibili dai vari trattamenti con cui può essere processata la biomassa sono molteplici. A livello mondiale il biocarburante più utilizzato è il bioetanolo, con un impiego del 90% rispetto al totale, mentre in Europa è il biodiesel ad occupare la quota maggioritaria nel mercato dei biocarburanti, con uno sfruttamento pari al 75% del totale [19].

I biocarburanti possono essere classificati in base allo sviluppo tecnologico nel tempo, passando da una generazione alla successiva [22].

- La prima generazione di biocarburanti è quella la cui tecnologia è più consolidata, ma anche la più dibattuta. Essa è rappresentata da tutti quei carburanti prodotti a partire da colture alimentari come mais, soia e canna da zucchero perché fonti facilmente accessibili di zuccheri e oli, che quindi permettono processi di lavorazione più economici.
- La seconda generazione ha previsto il passaggio da materia prima legata alla filiera alimentare a quella lignocellulosica, proveniente da residui dell'industria alimentare e da scarti agricoli e forestali. Appartengono alla seconda generazione anche le colture energetiche dedicate, che permettano un miglioramento delle rese e una riduzione dei costi. In questo caso è necessario tener presente il quantitativo di energia che richiedono per coltivazione, trasporto e lavorazione, in rapporto all'ammontare di energia che mettono a disposizione (indice EROI): una fonte energetica con indice EROI inferiore all'unità in realtà non sta generando energia, ma la sta consumando.
- La terza generazione consiste principalmente in microrganismi geneticamente modificati in grado di catturare anidride carbonica e convertirla in carburanti.

I potenziali benefici conseguenti l'uso di biocarburanti sono molteplici, sia economici che ambientali. Molti paesi costretti ad importare carburanti di natura fossile a causa della mancanza di giacimenti petroliferi, possono avere una miglior sicurezza energetica puntando a sviluppare la produzione di biocarburanti, la cui materia prima è reperibile localmente. La produzione di carburanti con le stesse specifiche di quelli fossili permette inoltre l'utilizzo dei sistemi di distribuzione e tecnologie di utilizzo preesistenti [12].

## 1.5 OBIETTIVO DELLA TESI

Lo scopo del presente lavoro di tesi è quello di fornire uno studio dei possibili processi per la trasformazione di materiale lignocellulosico in biocarburante di seconda generazione. Dato che il bioetanolo è il combustibile rinnovabile più utilizzato a livello globale, nonché uno dei più versatili ed interessanti dal punto di vista economico e ambientale [23], è quello su cui si concentra lo sviluppo progettuale. Viene proposta un'analisi delle attuali tecnologie di produzione di etanolo di seconda generazione, per poi sviluppare il design di due diverse soluzioni impiantistiche che vengono simulate attraverso il software Aspen Plus.

La prima soluzione impiantistica vuol essere una rappresentazione affidabile del processo di produzione di bioetanolo da materiale lignocellulosico attualmente più diffuso e consolidato. L'obiettivo di questa simulazione è quello di verificare l'effettiva possibilità di descrivere realisticamente attraverso il software un impianto di produzione di biocarburanti, che restituisca valori in linea con quelli reperibili in letteratura.

La seconda configurazione impiantistica propone l'alternativa di un processo innovativo le cui tecnologie siano per lo più su scala di laboratorio. L'obiettivo principale di questa simulazione è quello di riuscire a sviluppare il design di un impianto concettuale, unendo le informazioni reperibili in letteratura di una tecnologia non ancora consolidata, verificandone la fattibilità energetica su scala industriale.

Dal confronto dei dati ottenuti dalle due simulazioni si vogliono far emergere le scelte più promettenti e si propongono eventuali sviluppi futuri, nell'ottica di rendere la produzione di bioetanolo di seconda generazione più competitiva sul mercato dei carburanti.

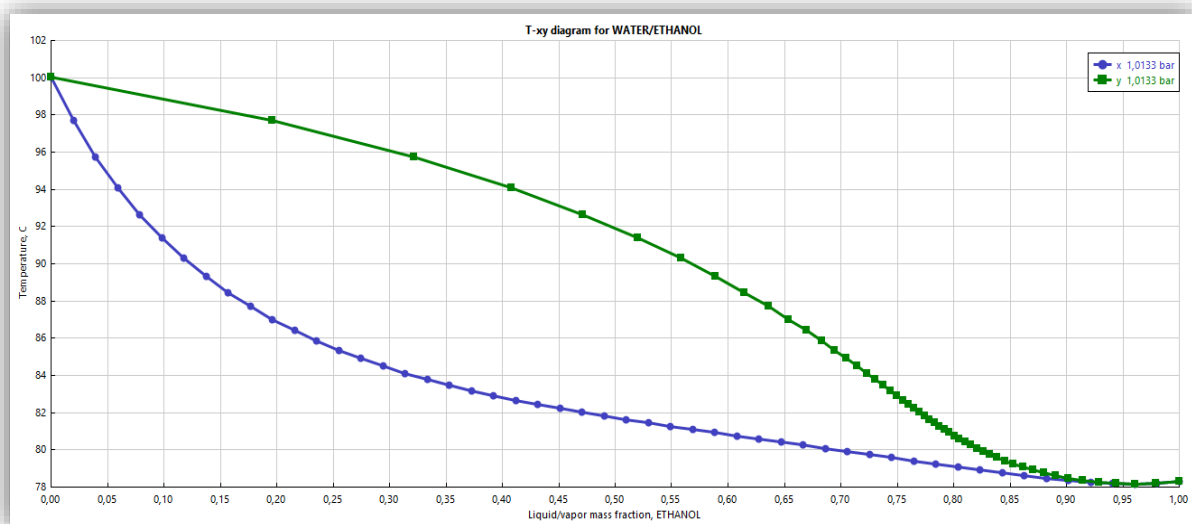


# Capitolo 2 – Produzione di bioetanolo

## 2.1 IL BIOETANOLO DI SECONDA GENERAZIONE

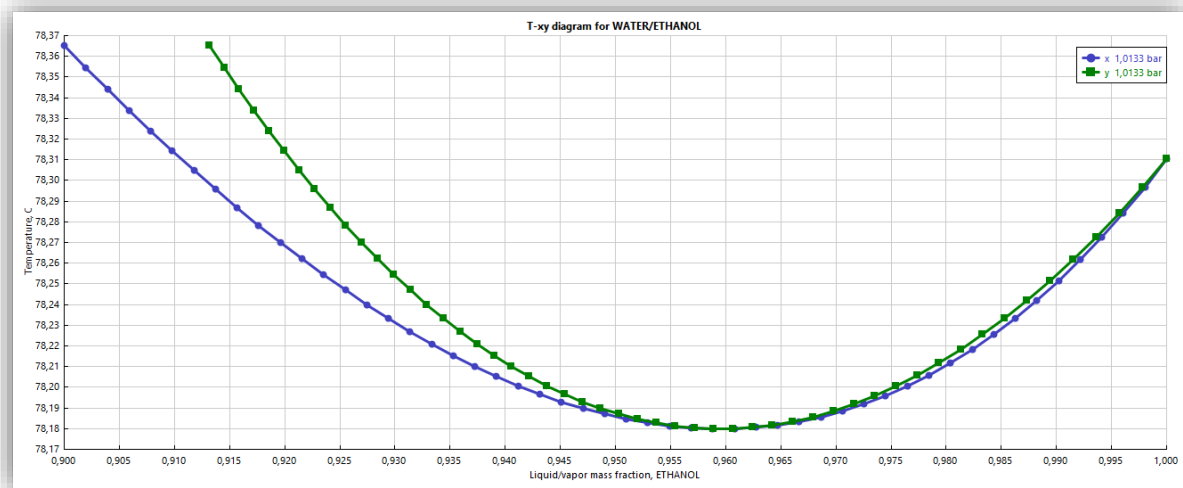
L'etanolo (EtOH), la cui formula di struttura condensata è  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , è un alcol primario molto volatile ed infiammabile con densità  $0,789 \text{ kg/L}$ . È una molecola completamente solubile in acqua, con cui forma un azeotropo di minima di composizione  $95,6\%_w$  EtOH e  $4,4\%_w$  acqua. La presenza dell'azeotropo rende impossibile l'ottenimento di etanolo ad una concentrazione maggiore di quella azeotropica per semplice distillazione. Attraverso Aspen Plus è stato costruito il diagramma di fase (T-xy) della miscela acqua-etanolo a pressione atmosferica, che viene riportato in Figura 2.1. Per una data temperatura e composizione della miscela, il diagramma fornisce informazioni riguardanti il tipo e la composizione di ciascuna fase presente in quella condizione: la zona sopra la curva di colore verde è la regione della fase gassosa, quella al di sotto della linea blu è la regione del liquido mentre tra le due linee è presente la regione bifasica. Andando ad analizzare più nel dettaglio la zona ad elevata concentrazione di etanolo (Figura 2.2), si può osservare come curva del vapore e curva del liquido si incontrano ad una composizione compresa tra  $0,955$  e  $0,960$  ad una temperatura di circa  $78^\circ\text{C}$ , punto corrispondente all'azeotropo.

L'etanolo può essere prodotto nelle raffinerie a partire da fonti fossili attraverso l'idratazione catalitica dell'etilene, secondo la reazione (2.1). L'idratazione dell'etilene avviene a  $250^\circ\text{C}$  ed è catalizzata da acido fosforico, ma fortunatamente questo procedimento ricopre solo il 5% della produzione globale [3].



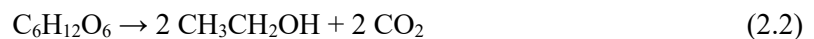
**Figura 2.1** Diagramma T-xy della miscela acqua-etanolo. La composizione della miscela è espressa come frazioni in massa del componente più volatile (etanolo). La linea blu descrive la concentrazione in fase liquida, la linea verde quella in fase gassosa.





**Figura 2.2** Diagramma T-xy della miscela acqua-etanolo nella zona di composizione massica in etanolo da 0,9 a 1. La linea blu descrive la concentrazione in fase liquida, la linea verde quella in fase gassosa.

L'etanolo è prodotto principalmente per fermentazione degli zuccheri provenienti da biomasse (da qui il nome *bio*-etanolo) secondo la reazione (2.2).



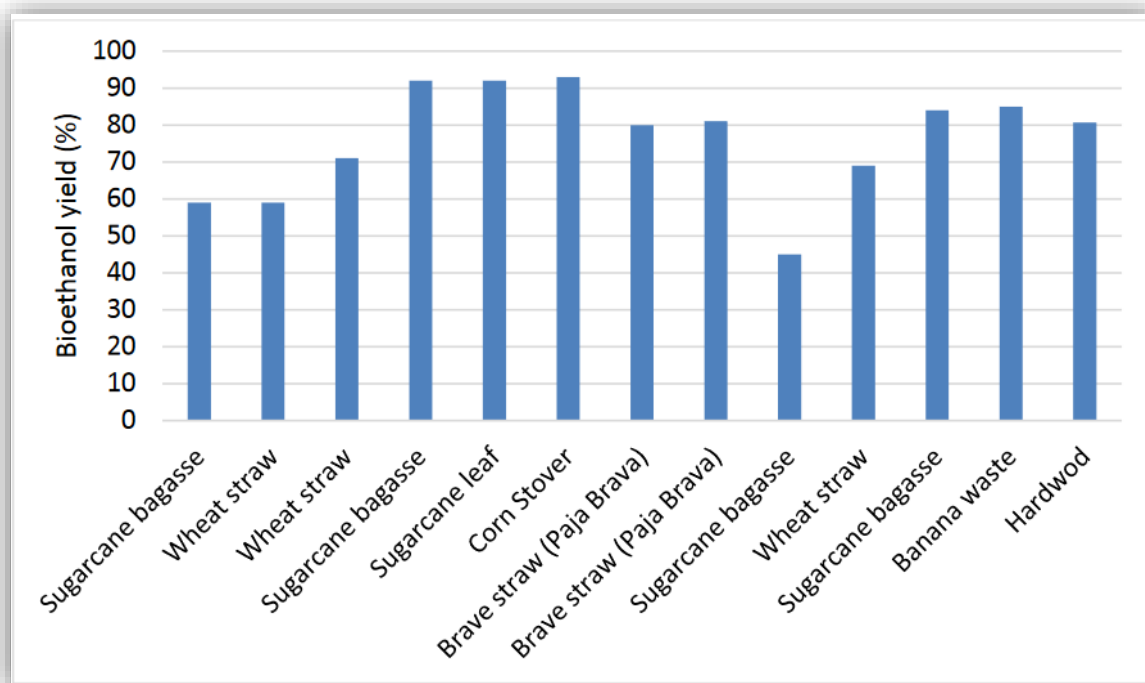
La scelta più semplice ed economica è quella di utilizzare materie prime con contenuto zuccherino elevato e facilmente accessibile, come ad esempio la barbabietola, la canna da zucchero, i cereali o le piante amidacee (bioetanolo di prima generazione). Come discusso nel capitolo 1.1, l'utilizzo di biomasse legate alla filiera alimentare è molto dibattuto per la possibilità di causare un incremento nella loro redditività grazie al loro impiego anche in ambito energetico, con conseguente innalzamento indiretto del prezzo dei prodotti destinati alle nostre tavole. Per ovviare a tale problematica, importanti progressi scientifici sono stati fatti nell'utilizzo di materiale lignocellulosico come substrato fermentativo (bioetanolo di seconda generazione). Le principali fonti di approvvigionamento per l'etanolo da lignocellulosa sono gli scarti agricoli, i residui forestali e di potatura, rifiuti organici urbani, alberi o coltivazioni erbacee dedicate [24]. Il processo di produzione di tale combustibile è più oneroso di quello di prima generazione; il costo non è dovuto alla disponibilità di materia prima, ma al trattamento richiesto per rendere gli zuccheri in essa contenuti disponibili agli attacchi enzimatici.

Oltre al fatto di non competere con il settore alimentare, l'utilizzo di lignocellulosa come materia prima presenta numerosi vantaggi, alcuni dei quali illustrati in seguito.

- La biomassa lignocellulosica è la forma più abbondante di carbonio organico e cresce in ogni parte del pianeta sotto molteplici forme, aumentandone la disponibilità.
- L'utilizzo di etanolo da cellulosa può garantire una significativa riduzione delle emissioni di gas serra se confrontato con quello di prima generazione: se l'etanolo prodotto dal mais permette di ridurre le emissioni del 18% rispetto all'uso della benzina, quello prodotto da cellulosa può arrivare ad una riduzione del 90% [25].
- Processare materiale lignocellulosico al fine di produrre etanolo genera come sottoprodotto la lignina, frazione non fermentabile. La lignina contiene un elevato potere calorifico che le permettono di contribuire in maniera significativa nel soddisfare le richieste energetiche dell'impianto, ma può avere interessanti sviluppi nei panni di materia prima per prodotti chimici ad elevato valore aggiunto.

- L'utilizzo di biomassa può giovare all'economia rurale, creando nuovi posti di lavoro nel mondo della sostenibilità [26].

La Figura 2.3 mostra come la resa in bioetanolo a partire da materiale lignocellulosico dipende fortemente dalla biomassa di partenza.



**Figura 2.3** Resa di bioetanolo da diverse biomasse di seconda generazione. Immagine tratta da [27].

L'importanza dell'etanolo risiede nella possibilità di utilizzarlo come carburante sia in miscela, che in sostituzione alla benzina [28]. Nella pratica qualsiasi piccola molecola della famiglia degli alcoli potrebbe esser utilizzata come carburante, ma l'attenzione si è concentrata sull'etanolo per il suo basso livello di tossicità e relativa facilità di produzione per via fermentativa [24]. Potenzialmente tutti i motori a benzina possono sfruttare miscele che contengano meno del 10% di etanolo senza implementarne alcuna modifica [29]. In alternativa, l'etanolo può esser processato per ottenere etil-t-butil etere (ETBE), un additivo della benzina per rendere la sua combustione più pulita e completa, migliorando le performance del motore [19]. Il vantaggio ambientale e per la salute pubblica derivante dalla sostituzione della benzina con etanolo è dato dal suo più elevato tenore di ossigeno (35%) che comporta una riduzione delle emissioni di idrocarburi incombusti, particolato e monossido di carbonio. Il suo potere calorifico è inferiore del 40% rispetto a quello della benzina, il che si ripercuote in una riduzione dell'autonomia del veicolo a parità di volume del serbatoio, ma il suo maggior numero di ottano (110 per l'etanolo contro 95 per la benzina) ne è una parziale compensazione [23]. L'etanolo, comunque, è una molecola molto versatile che può essere utilizzata anche come building block rinnovabile ed ecologico per la produzione di svariate sostanze chimiche [30]. Alcuni esempi di reazioni che coinvolgono etanolo nei panni di reagente sono presentati nella Figura 2.4.

distillate fuel	$5C_2H_5OH + H_2 \rightleftharpoons C_{10}H_{22} + 5H_2O$
ethylene	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$
BTX	$3.6C_2H_5OH \rightleftharpoons C_{7.2}H_{8.7} + 3.6 H_2O + 3H_2$
propene	$C_2H_5OH + CO + 2 H_2 \rightleftharpoons C_3H_6 + 2H_2O$
hydrogen	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightleftharpoons 6H_2 + 2CO_2$
mixed butenes	$2CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3C(CH_2)CH_3 + 2H_2O$
ethylene glycol	$C_2H_5OH + 1/2O_2 \rightleftharpoons HOCH_2-CH_2OH$
isobutene	$2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_4H_8 + 2H_2O$
acetone	$2C_2H_5OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3C(O)CH_3 + CO_2 + 4H_2$
ethylene oxide	$C_2H_5OH + 1/2O_2 \rightleftharpoons CH_2OCH_2 + H_2O$
acetic acid	$C_2H_5OH + O_2 \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$
1,3-butadiene	$2CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_2CHCHCH_2 + 2H_2O + H_2$
1-butanol	$2CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2CH_2OH + H_2O$
acrylic acid	$C_2H_5OH + CO_2 \rightleftharpoons CH_2CHCOOH + H_2O$ $C_3H_6 + 1.5O_2 \rightleftharpoons CH_2CHCOOH + H_2O$
ethyl acetate	$2C_2H_5OH + O_2 \rightleftharpoons CH_3C(O)OH_5C_2 + 2H_2O$
acetaldehyde	$C_2H_5OH + 1/2O_2 \rightleftharpoons CH_3CHO + H_2O$
ethylene carbonate	$C_2H_5OH + CO_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons C_2H_4O_2CO + H_2O$
diethyl ether	$2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_5C_2 + H_2O$

**Figura 2.4** Possibili sviluppi della molecola di etanolo per la produzione di combustibili sintetici e chemicals. Immagine rielaborata da [30].

## 2.2 METABOLISMO DEL GLUCOSIO

La fermentazione alcolica avviene grazie a microorganismi che convertono gli zuccheri (principalmente glucosio) in etanolo ed anidride carbonica in ambiente anaerobico, secondo il meccanismo descritto nel seguito [31].

- Una molecola di glucosio si scinde in due molecole di piruvato secondo la reazione di glicolisi:



La reazione (2.3) è esotermica e l'energia liberata viene utilizzata per legare un gruppo fosfato ( $P_i$ ) all'adenosina difosfato (ADP) con formazione di adenosina trifosfato (ATP) e riducendo una molecola di nicotinammide adenina dinucleotide (da  $NAD^+$  a  $NADH$ ). Il piruvato ha formula di struttura condensata  $CH_3COCOO^-$ .

- Le molecole di piruvato vengono degradate ad acetaldeidi, liberando due molecole di anidride carbonica come scarto metabolico secondo la reazione (2.4).



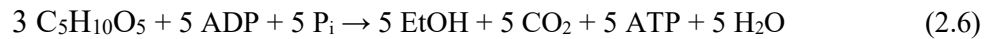
- Le acetaldeidi sono convertite ad etanolo grazie alla riossidazione della molecola di nicotinammide adenina dinucleotide.



La resa teorica della reazione è di 0,51g di etanolo per ogni grammo di glucosio.

## 2.3 METABOLISMO DELLO XILOSIO

Dato che nella lignocellulosa la frazione di arabino-xilani può arrivare al 30% del complesso, per l'economicità del processo di produzione di etanolo di seconda generazione è fondamentale riuscire ad ottenere una buona conversione dello xilosio. La via metabolica è simile per lieviti, batteri e funghi. La metabolismo globale, che come per il glucosio porta ad una resa teorica di 0,51g di etanolo per ogni grammo di xilosio, è descritto dalla reazione (2.6): sono richieste 3 moli di xilosio per la produzione di 5 moli di etanolo.



Il meccanismo prevede [32]:

- Trasporto all'interno della membrana cellulare del microorganismo;
- Conversione dello xilosio a xilulosio attraverso l'enzima xilosio-isomerasi per i batteri, mentre per lieviti e funghi lo xilosio è prima trasformato in xilitolo attraverso l'enzima xilosio-reduttasi e successivamente a xilulosio con l'enzima xilitolo-deidrogenasi;
- Conversione dello xilulosio a xilulosio-5-fosfato ad opera dell'enzima xilulosio-chinasi;
- Trasformazione dello xilulosio-5-fosfato in gliceraldeide-3-fosfato grazie all'enzima transchetolasi;
- Glicolisi a piruvato e successiva conversione ad etanolo secondo la (2.4) e (2.5).

## 2.4 MICROORGANISMI FERMENTATIVI

I microorganismi in grado di seguire la via metabolica fermentativa sono molteplici. Il più noto è sicuramente *Saccharomyces cerevisiae*, ma molti altri lieviti (*Pachysolen tannophilus*, *Candida shehatae*, *Pichia stipitis*, *Candida brassicae*, *Mucor indicus*, etc.) possiedono la stessa abilità [24]. I lieviti, microorganismi eucarioti appartenenti al regno dei Funghi per lo più unicellulari, non sono gli unici organismi responsabili della produrre etanolo: molti batteri (*Zymomonas mobilis*, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium thermocellum* o *Thermoanaerobacterium*) possono seguire vie metaboliche che portano alla formazione di alcol etilico [24].

I microorganismi nativi tradizionali come *Saccharomyces cerevisiae* e *Zymomonas mobilis* fermentano efficientemente gli zuccheri esosi ma non sono in grado di metabolizzare quelli pentosi; lieviti che in natura metabolizzano zuccheri a cinque atomi di carbonio sono *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* e *Candida parapsilosis* [33]. Inoltre i microorganismi fermentativi presenti in natura spesso non soddisfano i requisiti necessari in termini di produttività e resistenza per un impiego a livello industriale; per migliorarne le prestazioni essi possono essere ingegnerizzati in modo da esprimere cellulasi ed emicellulasi, secernere proteine e poter tollerare meglio solventi ed inibitori [34]. Le modifiche genetiche sono indispensabili per ampliare il ventaglio di substrati metabolizzabili da un singolo organismo, rendendo possibile la co-fermentazione di zuccheri pentosi ed esosi: la strategia prevede di inserire geni per la via metabolica dello xilosio in un organismo che in natura predilige il glucosio, come ad esempio *Saccharomyces cerevisiae*.

## 2.5 PROCESSO DI PRODUZIONE

L'etanolo di seconda generazione può essere prodotto per fermentazione di qualsiasi materiale biologico che contenga zucchero, amido o cellulosa, ma che non competa con l'approvvigionamento alimentare. La reazione avviene grazie all'azione di lieviti o batteri, spesso ingegnerizzati per migliorarne l'efficienza. La biomassa utilizzata è generalmente caratterizzata da una bassa densità e sono quindi richiesti elevati volumi di stoccaggio. Per ottenere alcol dalla biomassa è necessario renderla metabolizzabile dai microorganismi fermentativi, decomponendo i polisaccaridi in zuccheri semplici. La produzione di alcol da materiale lignocellulosico è più complicata ed onerosa rispetto a quella da biomasse zuccherine come barbabietola, canna da zucchero o cereali dato che per rendere possibile l'attacco dei microorganismi sono necessarie condizioni più severe di pretrattamento, che permettano di degradare il complesso lignocellulosico per rendere accessibile la frazione zuccherina fermentabile. La componente della biomassa più facilmente degradabile è quella costituita dalle emicellulose che, a valle del pretrattamento, è generalmente disponibile in forma di zuccheri semplici pronti per essere metabolizzati. Durante il pretrattamento la cellulosa viene separata dalle altre componenti strutturali, ma di solito è degradata in modo molto blando, rimanendo un substrato poco adatto alla fermentazione. Per depolimerizzarla a glucosio in modo da renderla appetibile per i microorganismi, la cellulosa viene sottoposta ad un trattamento di saccarificazione operata da enzimi. La lignocellulosa è meno adatta alla fermentazione rispetto a substrati di prima generazione in quanto è costituita da zuccheri sia pentosi che esosi, che rendono più complessa la scelta dei microorganismi adatti allo scopo. Al microorganismo è richiesta elevata tolleranza all'etanolo ed inibitori, buona produttività, velocità di crescita e possibilmente pH di fermentazione acido per prevenire contaminazioni batteriche [35]. Al termine della fermentazione, la miscela costituita da acqua, alcol ed eventuali composti non reagiti viene processata al fine di ottenere bioetanolo anidro e sottoprodotti usati per produrre chemicals, combustibili, calore o elettricità. Il processo di produzione è definito principalmente dalla tipologia di pretrattamento e dalla configurazione scelta per effettuare le operazioni di saccarificazione e fermentazione.

### 2.5.1 Pretrattamento

Entrando nel processo, la biomassa lignocellulosica viene sminuzzata meccanicamente per rendere più efficaci le successive operazioni. Lo scopo della sezione di pretrattamento è quello di liberare l'olocellulosa (cellulosa ed emicellulose) dalla lignina a cui è reticolata al fine di renderla accessibile ad enzimi, lieviti e batteri. Se il pretrattamento non è sufficientemente efficace, la biomassa non sarà efficientemente convertita nelle fasi successive, ma se le condizioni di pretrattamento sono troppo severe, vengono generate elevate quantità di inibitori [36]. Questa sezione del processo di produzione di bioetanolo, dopo quella di purificazione, è la fase più onerosa dal punto di vista energetico. La strategia utilizzata può essere mirata alla rottura dei legami tra cellulosa ed emicellulose oppure alla solubilizzazione della lignina. Il pretrattamento può prevedere l'uso di acidi, soluzioni caustiche o solventi [37]. Le condizioni di alta temperatura e l'impiego di trattamenti chimici possono causare la formazione in quantità variabile di composti tossici come acidi alifatici, composti aromatici e derivati del furano; i principali inibitori, in ordine di tossicità decrescente, sono: (1) composti aromatici; (2) furfurale; (3) 5-idrossimetilfurfurale (5-HMF); (4) acido acetico [38]. Quest'ultimo deriva dalla degradazione dei gruppi acetilici caratteristici delle emicellulose mentre i composti furanici (furfurale e 5-HMF) sono conseguenza delle reazioni secondarie che coinvolgono sia zuccheri pentosi che esosi. Dato che questi composti inibiscono la crescita dei microorganismi e portano a basse rese in etanolo [39], il pretrattamento deve mirare a generarne la minor quantità

possibile o comunque deve essere prevista un'operazione di detossificazione sull'idrolizzato per rimuoverli. Il metodo più comunemente usato per rimuovere gli inibitori è l'utilizzo di carboni attivi (AC) che, grazie alla loro struttura molto porosa e conseguente alta area specifica, garantiscono elevata capacità di adsorbimento [39].

Nel corso degli anni, molte tecniche sono state utilizzate ed includono trattamenti fisici, termici, chimici e biologici che spesso vengono combinate per un effetto sinergico. I metodi di pretrattamento più studiati, riassunti in Tabella 2.1, vengono illustrati nel seguito di questo capitolo.

### ***2.5.1.1 Operazioni meccaniche***

Il materiale lignocellulosico viene ridotto di pezzatura attraverso operazioni di scheggiatura e macinatura. L'energia richiesta dall'operazione dipende dalla dimensione finale delle particelle, aumentando velocemente al diminuire della stessa [40]. La macinatura permette di ridurre il grado di cristallinità della cellulosa, responsabile della limitazione all'accessibilità dei siti di adsorbimento enzimatico [41]. La macinatura a biglie e la macinatura umida a dischi (WDM: Wet Disk Milling) sono le tecnologie fisiche più utilizzate nel trattare la biomassa [42]. Tra gli altri dispositivi per la macinatura reperibili in letteratura si annoverano il mulino planetario, il vibrante, il vibrocentrifugo, il mulino a cilindri ed il jet-mill [43].

### ***2.5.1.2 Autoidrolisi***

L'autoidrolisi (anche nota come pretrattamento Liquid Hot Water-LHW) è un processo che prevede il trattamento della biomassa con acqua ad alta temperatura e pressione, senza l'utilizzo di alcuna sostanza chimica. È un'operazione semplice, a basso costo ed ecologica che permette di liberare zuccheri dalla biomassa. La frazione della lignocellulosa più sensibile a questo trattamento è quella emicellulosica, che viene depolimerizzata e convertita a zuccheri semplici [44]. Nella prima fase la reazione avviene grazie agli ioni  $H_3O^+$  generati dall'autoionizzazione dell'acqua che depolimerizzano le emicellulose e liberano i gruppi acetilici ad esse legati; questi agiranno da catalizzatori per la reazione, migliorandone la cinetica [43]. Le condizioni di processo per questo pretrattamento variano dai 130°C ai 230°C, con tempistiche comprese tra i pochi secondi per le temperature più elevate e le ore per temperature più miti [44].

### ***2.5.1.3 Steam explosion***

Il trattamento chiamato "steam explosion" consiste nell'invio di vapore surriscaldato sulla biomassa ad una temperatura massima di 250°C (40 bar), seguito da una rapida diminuzione della pressione che causa una decomposizione esplosiva a seguito dell'espansione del vapore. I tempi dell'operazione variano da alcuni secondi ad alcuni minuti, generalmente inferiori alla decina [45]. Dal trattamento si ottiene una fase liquida ricca di zuccheri in forma semplice ed una fase solida costituita da lignina e cellulosa da inviare alla saccarificazione. La steam explosion è considerata l'opzione migliore nel trattare hardwood (legno duro), ma meno efficiente per il softwood (legno dolce) [46]. Questo processo è economico, ma causa la perdita di parte degli xilani e la formazione di quantità non trascurabili di inibitori. Alcune varianti del trattamento prevedono (1) l'aggiunta di acido solforico o  $SO_2$  come catalizzatori per abbassarne la severità in termini di temperatura e tempo, migliorandone le rese di idrolisi; (2) l'invio di vapore in diversi passi: inizialmente a temperatura inferiore, sufficiente per solubilizzare le emicellulose, in seguito aumento della temperatura per la cellulosa [25].

L'effetto esplosivo dato dal vapore può essere ottenuto utilizzando un fluido in condizioni supercritiche. Il composto più diffuso in questi termini è la CO<sub>2</sub> in quanto non tossica e non infiammabile nel processo chiamato "supercritical CO<sub>2</sub> explosion".

#### ***2.5.1.4 Ammonia Fiber Expansion (AFEX)***

Nel processo AFEX la biomassa viene trattata con ammoniaca liquida ad alta pressione nel range di temperatura dai 90°C ai 100°C, per una durata di circa 5 minuti. Trascorso questo lasso di tempo, la pressione è rilasciata esplosivamente [47] con conseguente passaggio di stato dell'ammoniaca da liquido a gassoso. È attualmente uno dei pretrattamenti più studiati in quanto non vengono prodotti inibitori e non è richiesta una pezzatura fine della biomassa [42]. Questo pretrattamento è particolarmente efficace nei confronti di biomasse con basso contenuto di lignina (biomasse erbacee) come paglia del mais e del riso, switchgrass, Bermuda grass, etc. [24]. L'ammoniaca non libera direttamente gli zuccheri in forma semplice, ma rende i polimeri più suscettibili ad attacchi enzimatici [25]. Il trattamento AFEX possiede vantaggi che lo rendono unico, come: (1) la facilità con cui può essere recuperata gran parte dell'ammoniaca; (2) la possibilità di mantenere una bassa efficienza nella rimozione dell'ammoniaca perché può servire come fonte di azoto per i microrganismi; (3) non dover necessariamente neutralizzare la biomassa pretrattata; (4) possibilità di lavorare con elevate quantità di solido; (5) bassa degradazione della frazione olocellulosica [24].

#### ***2.5.1.5 Microonde***

L'utilizzo di microonde come metodo di riscaldamento efficiente ed omogeneo della biomassa è stato molto studiato, mostrando come queste radiazioni possano degradare la matrice lignocellulosica, rimuovendo parzialmente i legami covalenti della lignina così da rendere gli zuccheri più suscettibili ad un attacco enzimatico [48]. La tecnologia è comunque costosa e numerosi ostacoli limitano il suo utilizzo su scala industriale [42].

#### ***2.5.1.6 Ultrasuoni***

Questa tecnica è impiegata principalmente per il trattamento di biomasse in sospensione (per esempio negli impianti di trattamento delle acque). I benefici legati all'applicazione di ultrasuoni si basano sul fenomeno della cavitazione, descritto come la spontanea formazione, crescita e collasso di bolle microscopiche in seguito alla propagazione delle onde; l'implosione di queste bolle produce localmente alte temperature e gradienti di pressione della durata di microsecondi, sufficienti a modificare la morfologia superficiale della biomassa [49]. A differenza di altri tipi di pretrattamento, l'applicazione di ultrasuoni non altera la composizione della biomassa iniziale [42].

#### ***2.5.1.7 Pirolisi***

Come descritto nel capitolo 1.3.3, la pirolisi è un processo di degradazione termica in assenza di ossigeno che, a seconda delle temperature e velocità di riscaldamento, può generare quantità variabili di sostanze volatili, olio e char. Nelle giuste condizioni di reazione è possibile ottenere un olio ricco di zuccheri e privo di acqua utilizzabile come substrato fermentativo per la produzione di etanolo e come sottoprodotti si ottengono composti ad elevato valore aggiunto come bio-char, fenoli e lignina pirolitica. Quest'ultima è utilizzabile come fonte di composti aromatici [50].

### 2.5.1.8 Wet oxidation

La tecnologia della wet oxidation consiste nel trattare la biomassa con acqua e aria (o ossigeno puro, ma con elevati costi) a temperatura superiore a 120°C, di modo da solubilizzare gran parte della lignina e delle emicellulose. La quantità di lignina rimossa varia dal 50% al 70% a seconda della biomassa di partenza [8]. I principali vantaggi sono legati ai costi energetici relativamente bassi ed alla ridotta formazione di inibitori.

### 2.5.1.9 Pretrattamento acido

I processi in soluzioni acquose acide diluite o concentrate permettono di ottenere elevate rese di zuccheri fermentabili. Sono pretrattamenti molto consolidati e grande lavoro è stato fatto alla ricerca delle condizioni ottimali. L'acido più comunemente impiegato a livello industriale è l'acido solforico, grazie alla sua efficienza e basso costo, ma molti altri sono stati studiati, come ad esempio acido cloridrico, acido nitrico ed acidi organici (ossalico, citrico, tartarico, acetico) [51]. L'acido è responsabile della rimozione delle emicellulose e parziale degradazione di lignina e cellulosa, incrementando l'accessibilità enzimatica della cellulosa residua. Il grado di degradazione del complesso lignocellulosico dipende dal fattore di severità  $S$  [52], calcolato secondo l'equazione (2.6):

$$\log(S) = \log(R_0) - pH \quad (2.6)$$

$$R_0 = t \times \exp\left(\frac{T-100}{14,75}\right) \quad (2.7)$$

I parametri che entrano in gioco nel definire la forza del pretrattamento sono quindi la concentrazione dell'acido (pH) il tempo (t) e la temperatura (T). Nella formula (2.7) il tempo è in minuti e la temperatura in °C. Il pretrattamento può quindi avvenire ad alte temperature con acidi diluiti o a basse temperature ma a concentrazioni acide superiori. La temperatura di processo ottimale è generalmente compresa tra i 130°C e i 210°C; condizioni operative troppo severe causano una degradazione eccessiva di lignina ed emicellulosa con conseguente formazione di inibitori come furfurale e 5-idrossimetilfurfurale (HMF) che possono influire molto negativamente sulle operazioni biologiche successive. Oltre alla generazione di inibitori che possono richiedere operazioni di detossificazione, i risvolti negativi di questa tecnologia sono legati alla potenziale tossicità verso l'uomo e l'ambiente. L'utilizzo di acidi concentrati (in concentrazione superiore al 30% w/w) consente temperature di processo vicine alla temperatura ambiente e permette una depolimerizzazione dei componenti strutturali della biomassa tale da poter evitare la successiva operazione di saccarificazione, ma ha il grosso svantaggio di generare elevate quantità di sali durante la inevitabile neutralizzazione della soluzione con oneroso consumo di composti basici [51]. La sfida, in quest'ultimo caso, è quella di riuscire a recuperare e riciclare l'acido utilizzato.

### 2.5.1.10 Ozonolisi

L'ozono può essere utilizzato per trattare la biomassa a temperatura ambiente per degradare lignina ed emicellulose, aumentandone l'accessibilità per successivi attacchi enzimatici e senza generare inibitori alla fermentazione [25]. Le elevate quantità di ozono richiesto rendono il processo costoso [24].



#### **2.5.1.11 Pretrattamento alcalino (Kraft)**

Trattare la biomassa con sostanze alcaline come NaOH, KOH o Ca(OH)<sub>2</sub> genera all'interno della matrice lignocellulosica dei rigonfiamenti che causano perdita di cristallinità ed aumento dell'area superficiale interna [8]. Il processo molto consolidato a cui si fa riferimento è il processo Kraft nel quale il legno viene trattato con idrossido di sodio e solfito di sodio per ottenere una pasta di legno, fondamentale nell'industria cartiera [53]. Il solvente alcalino è in grado di depolimerizzare e portare in soluzione la lignina e gran parte delle emicellulose. Il suo utilizzo apre la strada ad una promettente strategia che permetta di sviluppare un processo in grado di attuare la completa separazione delle tre fasi che compongono la biomassa (cellulosa, emicellulose e lignina) [54]: nella prima fase la lignina e le emicellulose vengono portate in soluzione. La frazione solida costituita principalmente da cellulosa viene separata e lavata ed è utilizzabile per la produzione di etanolo mentre la frazione liquida viene neutralizzata e ad essa viene aggiunto un contro-solvente che causa la precipitazione dell'emicellulosa; dalla frazione liquida residua è poi ottenibile la lignina. Lo schema a blocchi di questo processo è illustrato in Figura 2.5.

Il pretrattamento alcalino generalmente avviene a basse temperature, prossime a quella ambiente, ma la reazione può durare giorni. È un pretrattamento molto efficace per biomasse a basso contenuto di lignina, ma lo diventa meno all'aumentare della percentuale di lignina [8].

#### **2.5.1.12 Organosolv**

Il processo organosolv sfrutta solventi organici in grado di solubilizzare lignina ed emicellulose, analogamente a quanto avviene nei pretrattamenti alcalini. I solventi che hanno questo potenziale sono il metanolo, l'etanolo, l'acetone, il glicole etilenico e l'alcol tetraidrofurfurilico [42]. In assenza di catalizzatori l'operazione viene effettuata ad una temperatura di circa 200°C, ma solitamente vengono aggiunte piccole quantità di acidi (acido solforico o cloridrico) per migliorarne le prestazioni [55]. La lignina disciolta può essere recuperata come prodotto secondario dopo l'aggiunta di un antisolvente, come l'acqua. I solventi utilizzati sono facilmente recuperabili per distillazione e possono essere riciclati di modo da rendere il processo meno oneroso. I principali svantaggi che rendono questa tecnologia difficilmente applicabile nell'industria sono: (1) le significative perdite di solvente, il quale è sempre costoso; (2) le condizioni di pretrattamento molto stringenti e la necessità di controlli efficienti data la pericolosità del solvente organico (volatile ed infiammabile) [56].

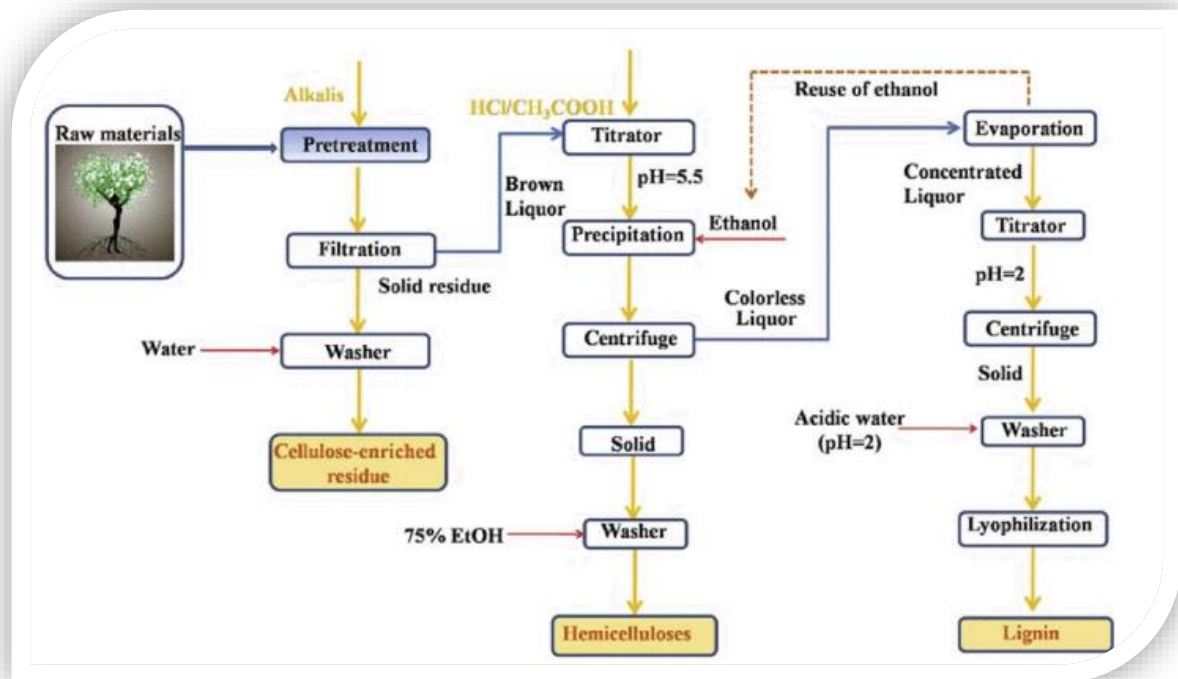
#### **2.5.1.13 Liquidi ionici (ILs)**

I liquidi ionici, anche noti con la sigla ILs (Ionic Liquids), sono solventi costituiti da sali ionici allo stato liquido. Grazie alle forti interazioni ioniche, questi solventi sono caratterizzati da una volatilità trascurabile e bassa infiammabilità [57].

Se gli ioni sono di piccole dimensioni, la temperatura di fusione del sale che li compone sarà alta (>800°C), ma con l'ingrandirsi degli ioni il loro punto di fusione si abbassa fino a temperature inferiori ai 100°C. Gli ILs sono considerati solventi "green", anche se la loro produzione non è sempre pulita [58]. Alcuni di questi sali sono in grado di rimuovere selettivamente lignina ed emicellulosa [59]. I liquidi ionici rompono i legami non covalenti del complesso lignocellulosico, senza depolimerizzazione dei suoi componenti; la cellulosa al termine dell'operazione possiede una miglior convertibilità enzimatica [42]. In ogni caso, l'utilizzo di liquidi ionici come solventi per pretrattare la biomassa è un metodo molto dispendioso che lo rende principalmente studiato a livello di laboratorio [5].

### 2.5.1.14 Deep Eutectic Solvents (DES)

Una nuova classe di solventi “green” sta emergendo: i solventi eutettici profondi (DES – Deep Eutectic Solvents). Rispetto agli ILs, i DES sono più economici, meno tossici, più biodegradabili e biocompatibili e più facilmente preparabili [60]. Questi solventi sono costituiti da due o più composti che si comportano da accettori e donatori di legami a idrogeno (HBA e HBD); esistono svariati composti in grado di donare ed accettare legami ad idrogeno che potrebbero potenzialmente formare un solvente eutettico, ma solo alcuni agiscono in modo efficace sulla biomassa [61]. I principali composti utilizzati per la produzione di DES sono acido formico, acido lattico, acido acetico, cloruro di colina e betaina [58].



**Figura 2.5** Processo innovativo per la separazione di cellulosa, emicellulose e lignina dalla biomassa utilizzando un pretrattamento alcalino. Immagine tratta da [51].

### 2.5.1.15 Pretrattamenti biologici

Alcuni microrganismi sono in grado di degradare selettivamente lignina ed emicellulose, lasciando inalterata la frazione cellulosa che può essere facilmente idrolizzata se esposta ad enzimi della saccarificazione; la depolimerizzazione può richiedere settimane ma garantisce efficienze molto elevate [24]. I microrganismi più studiati per questa tipologia di pretrattamento appartengono al regno dei funghi: già nei primi anni '90 Hatakka [62] ha riscontrato l'abilità di delignificazione in funghi come *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata*, *Dichmitus squalens*, *Rigidosporus lignosus*, e *Jungia separabilima*. Il metodo è pulito, economico e non richiede né di fornire energia dall'esterno, né l'impiego di prodotti chimici, ma la velocità di pretrattamento è molto bassa. Un'ulteriore sfida riguarda la perdita di emicellulose e parzialmente della cellulosa, riducendo così la quantità di zuccheri fermentabili [5].

**Tabella 2.1** Metodi di pretrattamento della biomassa lignocellulosica.

Metodo	Tipologia	Meccanismo
Fisico	Operazioni meccaniche	Riduzione della pezzatura
	Microonde	Riduzione cristallinità della cellulosa
	Ultrasuoni	Rottura legami idrogeno nel complesso
	Pirolisi	Degradazione termica
Fisico-chimico	Autoidrolisi	Dissoluzione emicellulose
Chimico	Steam explosion	Dissoluzione emicellulose e parzialmente lignina
	AFEX	Eliminazione lignina e parzialmente emicellulose
	Wet oxidation	Dissoluzione lignina ed emicellulose
	Pretrattamento acido	Decomposizione emicellulose e parzialmente lignina e cellulosa
	Ozonolisi	Dissoluzione lignina ed emicellulose
	Pretrattamento alcalino	Saponificazione della lignocellulosa, alterazione della lignina
	Organosolv	Dissoluzione della lignina e delle emicellulose
	ILs	Separazione della cellulosa dal complesso lignocellulosico
	DES	Dissoluzione della lignina e parzialmente delle emicellulose
Biologico	Funghi	Degradazione della lignina e parzialmente delle emicellulose

Molteplici fattori sono di vitale importanza per la scelta del pretrattamento da implementare nel processo [5].

- **Efficienza di trattamento:** lo scopo del pretrattamento è quello di generare un substrato facilmente idrolizzabile ad opera di enzimi e batteri fermentativi, degradando la matrice lignocellulosica e la struttura cristallina della cellulosa. Alcuni pretrattamenti, come l'utilizzo di solventi, sono molto efficaci in tal senso; altri, come la steam explosion, lo sono meno.
- **Costo dei reagenti:** processi che si basano su composti chimici costosi come liquidi ionici, ozono o ammoniaca possono risultare svantaggiosi se il prezzo non è compensato dall'efficienza di pretrattamento.
- **Sottoprodotti:** il pretrattamento può generare elevate quantità di sottoprodotti che possono essere desiderati o meno. Alcuni sottoprodotti, come la lignina, possono diventare un composto prezioso per la redditività dell'impianto, mentre la formazione di inibitori può richiedere una sezione di detossificazione per garantire un'efficiente attività biologica durante le operazioni successive. I metodi di condizionamento dell'idrolizzato sono molteplici: (1) overliming; (2) scambio ionico; (3) stripping con

vapore; (4) trattamento con carboni attivi; (5) estrazione con solvente; (6) trattamento con microrganismi [63].

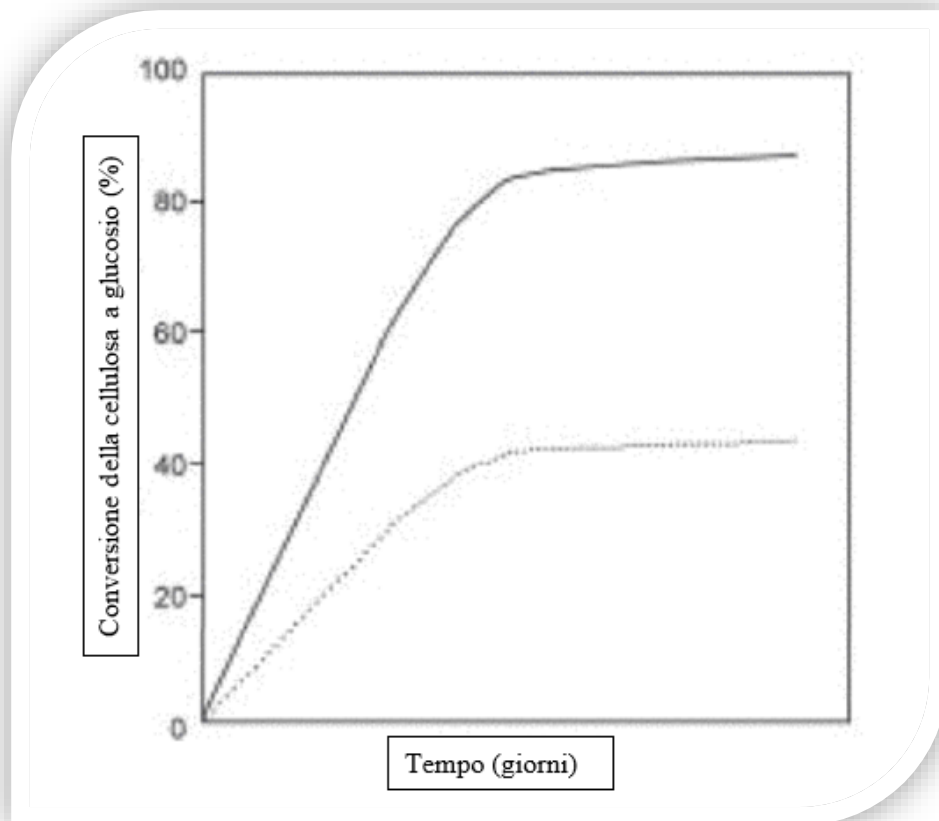
- Consumo energetico: l'obiettivo finale dell'impianto è produrre un composto utilizzato a scopo energetico. Il bilancio energetico dell'intero processo è quindi di fondamentale importanza per la sostenibilità energetica. Alcuni pretrattamenti, come quelli meccanici, consumano elevate quantità di energia elettrica, processi come la steam explosion richiedono il consumo di grandi quantità di vapore, pretrattamenti che si basano sull'utilizzo di solventi richiedono elevati costi energetici per recuperare il solvente per poterlo ricircolare.

In conclusione, non è possibile stabilire a priori quale sia il pretrattamento migliore per convertire la biomassa in etanolo. La scelta può dipendere dalla qualità della materia prima e dalla disponibilità energetica dell'impianto. Il metodo di pretrattamento ottimale prevede considerazioni sull'intero processo, includendo ottimizzazione e recuperi energetici con la possibilità di integrazione con la produzione di altri composti.

### 2.5.2 Saccarificazione e fermentazione

Se la frazione cellulosica non è stata sufficientemente depolimerizzata durante il pretrattamento, deve essere saccarificata con l'obiettivo di rompere le catene polimeriche residue in unità di glucosio tramite l'utilizzo di enzimi. In natura la lignocellulosa è degradata da batteri e funghi che sinergicamente la attaccano con enzimi idrolitici ed ossidativi [64]. Sebbene attualmente per la produzione di enzimi della famiglia delle cellulasi siano utilizzati microrganismi come il *Trichoderma reesei*, la ricerca si sta impegnando nell'esplorare tecniche di biologia di sintesi con l'obiettivo di costruire sistemi biologici artificiali in grado di produrre le miscele enzimatiche necessarie alla decomposizione con rese più elevate, per migliorare la fattibilità economica del processo [65]. I componenti chiave delle miscele di cellulasi sono le cellobioidrolasi (CBH) e le endoglucanasi (EG). La cinetica della reazione di degradazione della cellulosa è caratterizzata da una rapida fase iniziale, seguita poi da un secondo tratto in cui la conversione è molto più lenta, tendente asintoticamente ad un valore massimo, come illustrato in Figura 2.6. Dall'immagine si può notare come la velocità di conversione iniziale sia direttamente proporzionale alla concentrazione di enzimi. Il plateau è dovuto a diversi fattori, primo fra tutti il fatto che le CBH siano inibite dalla molecola di glucosio [64]. Per ovviare alla problematica dell'inibizione viene comunemente adottata la configurazione impiantistica che prevede di far avvenire la saccarificazione della cellulosa nello stesso reattore biologico in cui si realizza la fermentazione (SSF – Simultaneous Saccharification and Fermentation); in questo modo il glucosio generato dall'azione enzimatica delle cellulasi viene subito consumato dai microrganismi fermentativi permettendo il raggiungimento di rese di conversione più elevate. Il principale risvolto negativo di tale strategia risiede nel fatto che enzimi e microrganismi fermentativi hanno temperature di lavoro ottimali diverse: le cellulasi hanno la massima efficienza a temperatura di circa 50°C a cui i protagonisti della fermentazione non sopravvivrebbero (la loro temperatura ottimale è generalmente di poco superiore ai 30°C). La fermentazione è quindi l'operazione limitante e le condizioni in cui è necessario avvenga rallentano la cinetica della saccarificazione. Alla configurazione SSF si contraddistingue quella in cui le due operazioni di saccarificazione e fermentazione vengono compiute sequenzialmente in reattori separati (SHF – Separate Hydrolysis and Fermentation). Il pregio di quest'ultima configurazione è quello di poter ottimizzare l'operazione di saccarificazione, indipendentemente dalle specifiche di processo richieste dell'operazione di fermentazione. La SSF può essere compiuta: (1) utilizzando una miscela di enzimi dediti alla saccarificazione della cellulosa e di microrganismi fermentativi;

(2) usando microorganismi ingegnerizzati in grado di compiere sia l'operazione di saccarificazione che di fermentazione [24].



**Figura 2.6** Dipendenza temporale della saccarificazione della biomassa ad opera di enzimi prodotti da *Trichoderma reesei*. La curva continua è relativa ad un elevato carico enzimatico, quella tratteggiata ad una concentrazione minore di cellulasi. Immagine rielaborata da [66].

La reazione fermentativa in cui il glucosio viene convertito ad alcol etilico è stata descritta dettagliatamente nel Capitolo 2.2, quella dello xilosio nel Capitolo 2.3. La scelta del microorganismo è di fondamentale importanza a livello impiantistico: utilizzando lieviti e batteri diversi per la fermentazione di zuccheri esosi e pentosi è necessario separare la componente emicellulosica (costituita prevalentemente da arabino-xilani, C5) da quella cellulosa (glucosio, C6) che vengono convertite in unità parallele. Quando si opta per un microorganismo in grado di seguire entrambe le vie metaboliche, indipendentemente dal numero di atomi di carbonio, è possibile far avvenire la reazione in un'unica unità; la configurazione più compatta prevede di far avvenire la reazione di saccarificazione nello stesso reattore in cui avviene la co-fermentazione (SSCF – Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation). Né i lieviti, né gli enzimi possono essere riutilizzati a causa della difficoltà di separazione dal substrato dopo la fermentazione, con conseguente perdita di resa se vengono prodotti all'interno dell'impianto sfruttando parte degli zuccheri, oppure un costo aggiuntivo se sono forniti dall'esterno [67]. Il batterio *Clostridium thermocellum* è il candidato per un'innovativa configurazione in cui viene combinata la produzione di enzimi, la loro secrezione, idrolisi e fermentazione degli zuccheri disponibili in un unico bioreattore (CBP – Consolidate Bio-Processing) [34].

### **2.5.3 Purificazione del prodotto**

Il brodo di fermentazione è costituito da etanolo diluito e residui non convertiti o non metabolizzabili. È necessaria una sezione di separazione, purificazione e concentrazione del prodotto al fine di ottenere etanolo che rispetti le specifiche richieste dal mercato. Le tecnologie utilizzabili possono essere: (1) distillazione multicolonna; (2) pervaporazione; (3) estrazione liquido-liquido; (4) gas stripping. Tutte le strategie di separazione si basano sulla differenza di proprietà fisiche o chimiche dell'etanolo rispetto ai prodotti indesiderati [68]. L'impiego di distillazioni convenzionali non è sufficiente per la presenza dell'azeotropo bassobollente ed è quindi necessaria un'unità di disidratazione. A livello industriale viene generalmente utilizzata una sezione di separazione tramite setacci molecolare nell'operazione di PSA (Pressure Swing Adsorption).

Un metodo di disidratazione alternativo può essere la distillazione azeotropica eterogenea, in cui un componente leggero (comunemente benzene, cicloesano, isottano o glicole etilenico) viene aggiunto per modificare le volatilità dei composti della miscela [69].

La frazione non fermentabile può essere utilizzata per la cogenerazione di calore ed elettricità per soddisfare le richieste energetiche impiantistiche o processate in maniera appropriata al fine di ottenere sottoprodotti ad elevato valore aggiunto.



# Capitolo 3 – Simulazione di processo

Nel presente lavoro di tesi viene presentato uno studio di due possibili processi per la produzione di bioetanolo attraverso l'utilizzo del software Aspen Plus V8.8, un simulatore di processi chimici che permette la costruzione di un flowsheet processo e di simularlo utilizzando modelli matematici per prevederne la performance attraverso rigorosi calcoli termodinamici basati su bilanci di materia ed energia. Grazie a tale strumento è possibile ottimizzare il processo, valutarne la resa, il consumo energetico e trovare possibili variazioni impiantistiche per ridurre il fabbisogno di utilities. Per descrivere correttamente il processo desiderato, è necessario partire da un generico PFD (Process Flow Diagram) e simulare ciascuna unità attraverso il software.

Aspen Plus dispone di numerosi tools che permettono di analizzare e graficare proprietà e parametri di composti puri, soluzioni binarie e miscele di più composti chimici. Due strumenti di fondamentale importanza per il design di processo che il software mette a disposizione sono le analisi di sensitività (sensitivity analysis) e la possibilità di imporre specifiche di progetto (design specifications). Grazie a queste funzionalità è possibile manipolare una o più variabili per osservare in che modo il processo reagisca ad una eventuale modifica nei parametri e determinarne la condizione ottimale per rispettare le specifiche. Spesso, infatti, l'effetto di una variabile manipolata su una certa variabile di progetto è molto importante, per esempio la temperatura di un reattore sulla conversione o la portata di reflusso e di distillato per purezza e recupero di un componente in una colonna di distillazione. Le colonne di distillazione sono apparecchiature particolarmente complesse il cui progetto richiede l'ottimizzazione di numerose variabili; per questa ragione esse dispongono degli strumenti di sensitivity e di design specification all'interno dell'unità stessa, mentre generalmente vengono applicate a livello di flowsheet.

Una volta costruito il modello dell'impianto, Aspen permette di fare delle analisi energetiche in cui viene evidenziato l'ammontare di energia potenzialmente risparmiabile a seguito di modifiche configurazionali della rete di scambiatori che permettono l'integrazione energetica tra correnti calde e correnti fredde. Il programma propone di aggiungere o modificare la posizione di scambiatori, eventualmente in più di un modo, stimando risparmio energetico e riduzione dei costi che ne conseguono. Il software fornisce inoltre la tipologia e quantità di utilities utilizzate nel processo e la potenziale riduzione delle emissioni CO<sub>2</sub>. Quando si vuole lavorare più nel dettaglio nel miglioramento in termini di integrazione energetica, o si desidera analizzare solo una parte di impianto, è possibile trasferire la simulazione su Aspen Energy Analyzer. In questo ambiente si possono aggiungere manualmente scambiatori di calore tra le correnti, studiare curve composite e gran composita relative al processo, valutare differenti configurazioni nella rete degli scambiatori e capire quale sia il miglior valore di  $\Delta T$  minimo tra correnti calde e fredde.



### 3.1 SELEZIONE DEI COMPONENTI

Al fine di simulare l'impianto per la conversione di biomassa a bioetanolo, è necessario specificare tutti i composti chimici che partecipano al processo, anche se non attivamente. In questo lavoro sono stati utilizzati tre tipi di composti.

- Molecole convenzionali presenti nel database di Aspen.
- Molecole non presenti nel database e che necessitano quindi di essere definite attraverso le loro principali proprietà termodinamiche (scalari: temperatura di ebollizione, temperatura critica, pressione critica, massa molecolare, volume critico; dipendenti dalla temperatura: calore specifico, tensione di vapore, viscosità e tensione superficiale).
- Solidi convenzionali e non convenzionali, i quali vengono considerati come correnti interne a quelle di processo (substream).

La biomassa è caratterizzata da una composizione estremamente variabile e molte delle molecole chiave che sono presenti nel processo di produzione di bioetanolo da lignocellulosa non sono disponibili nel database standard di Aspen Plus. Spesso queste molecole si trovano in forma polimerica (cellulosa, arabino-xilani, lignina, ecc.). Per poter avere risultati attendibili è necessario reperire in letteratura i parametri che descrivano correttamente ciascuna proprietà termodinamica per ogni composto chimico non convenzionale.

Il National Renewable Energy Laboratory (NREL) fornisce un database pubblico nel quale è presente il set completo di proprietà per la maggior parte dei componenti di rilevante importanza nel processo di produzione di etanolo [70]. NREL, inoltre, mette a disposizione alcune simulazioni da cui è possibile verificare la correttezza dei parametri impiegati. I composti inseriti ad inizio simulazione ed eventuali loro proprietà modificate sono elencati in Tabella 3.1.

Le entalpie di combustione ottenute dai calori di formazione su Aspen Plus sono fornite da NREL [71].

### 3.2 COMPOSIZIONE DELLA MATERIA PRIMA

Per la simulazione rigorosa del processo di produzione di bioetanolo viene scelta come biomassa di riferimento la canna comune (*Arundo donax* – Giant Reed), una pianta erbacea perenne non edibile. È una delle colture energetiche europee con resa più elevata in biomassa ed è in grado di crescere anche in terreni marginali non adatti all'agricoltura. Presenta un contenuto di carboidrati simile agli scarti agricoli come stoppie del mais e paglia di grano [72]. Nella Tabella 3.2 è indicata la composizione su base secca utilizzata per simulare la materia prima in ingresso al processo.

**Tabella 3.1** Composti utilizzati nella simulazione.

Composto	Proprietà	Valore	Unità di misura	Riferimento/Note
H2O	-	-	-	Database Aspen Plus
ETHANOL	-	-	-	Database Aspen Plus
GLUCOSE	-	-	-	Database Aspen Plus (DEXTROSE)
GALACTOSE	-	-	-	Duplicato GLUCOSE
MANNOSE	-	-	-	Duplicato GLUCOSE
XYLOSE	DHFORM	-216752.65	cal/mol	Database di Aspen Plus con DHFORM = 5/6 DHFORM di GLUCOSE
ARABINOS	-	-	-	Duplicato XYLOSE
GLUCOLIG	MW	162.1424		Oligomero del glucosio. La maggior parte delle proprietà coincidono con quelle di GLUCOSE; MW ottenuto sottraendo a MW GLUCOSE il peso molecolare di H2O
	DHFORM	-192875.34	cal/mol	Calcolato a ritroso per corrispondenza con $\Delta H_c$ CELLULOSE
GALAOLIG	-	-	-	Oligomero del galattosio, duplicato GLUCOLIG
MANOLIG	-	-	-	Oligomero del mannosio, duplicato GLUCOLIG
XYLOLIG	MW	132.11612		Oligomero dello xilosio. La maggior parte delle proprietà coincidono con quelle di XYLOSE; MW ottenuto sottraendo a MW XYLOSE il peso molecolare di H2O
	DHFORM	-149412.58	cal/mol	Calcolato a ritroso per corrispondenza con $\Delta H_c$ XYLAN
ARABOLIG	-	-	-	Oligomero dell'arabiosio, duplicato di XYLOLIG
EXTRACT	-	-	-	Estratti organici, duplicato di GLUCOSE
HMF	MW	126.11		5-idrossimetilfurfurale. Proprietà stimate usando le routine NIST TDE specificando MW, TB e DHFORM.
	TB	532.7	K	
	DHFORM	-79774.53	cal/mol	
	DHVLWT-1	80550000	J/kmol	
	TC	731.012	K	
	PC	5235810	Pa	
	OMEGA	0.993646710		
	VC	0.3425	m <sup>3</sup> /kmol	
RKTZRA	0.198177974			

**Tabella 3.1 (continuazione)** Composti utilizzati nella simulazione.

Composto	Proprietà	Valore	Unità di misura	Riferimento/Note
FURFURAL	-	-	-	Database Aspen Plus
AACID	-	-	-	Acido acetico, database Aspen Plus
NH3	-	-	-	Database Aspen Plus
H2SO4	-	-	-	Database Aspen Plus
NH4SO4	-	-	-	Solfato d'ammonio, database Aspen Plus
NH4ACET	PLXANT/1	-1E20	atm	Acetato d'ammonio, database Aspen Plus forzato a non essere volatile imponendo PLXANT/1 minimo
O2	-	-	-	Database Aspen Plus
NO2	-	-	-	Database Aspen Plus
CO2	-	-	-	Database Aspen Plus
CH4	-	-	-	Database Aspen Plus
H2S	-	-	-	Database Aspen Plus
SO2	-	-	-	Database Aspen Plus
CELLULOS	DHSFRM	-233200.06	cal/mol	Database Aspen Plus a cui viene specificata l'entalpia di formazione
GALACTAN	-	-	-	Duplicato CELLULOS
MANNAN	-	-	-	Duplicato CELLULOSE
XYLAN	Formula	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>		Specifica della formula di struttura del monomero e del suo peso molecolare
	MW	132.117		
	DHSFRM	-182099.93	cal/mol	DHFORM = 5/6 DHFORM di GLUCOSE
ARABINAN	-	-	-	Duplicato XYLAN
LIGNIN	-	-	-	Viene usato come suo sostituto la vanillina presente database di Aspen, formula C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
ACETATE	-	-	-	Duplicato di acido acetico
ASH	-	-	-	Viene usato come suo sostituto l'ossido di calcio presente database di Aspen, formula CaO

**Tabella 3.2** Composizione *Arundo donax* (Giant Reed), espressa come percentuale in peso.

Composizione biomassa		
Glucan	34,6	%
Xylan	20,4	%
Arabinan	1,8	%
Galactan	0,7	%
Mannan	0,2	%
Lignin	20,4	%
Acatate	10,0	%
Estractives	6,0	%
Ash	5,9	%

La composizione e il tipo di biomassa possono incidere fortemente sulla resa finale di bioetanolo e sulle scelte impiantistiche. Al fine di poter valutare quanto possa variare la produzione, vengono considerate in una simulazione semplificata anche due altre tipologie di biomassa molto utilizzate per la produzione di biocarburanti: le piante erbacea switchgrass (*Panicum virgatum*) e mischantus (*Mischantus x Giganteus*). Per questa simulazione semplificata la composizione delle biomasse è valutata secondo i suoi componenti strutturali (emicellulosa, cellulosa, lignina, ceneri e altri non assimilabili nelle precedenti categorie), a differenza delle altre simulazioni in cui per la composizione si fa riferimento alle molecole che la compongono. I valori utilizzati, riassunti in Tabella 3.3, sono ottenuti mediando i dati frutto di un lavoro a lungo termine condotto a Bologna e a Catania dal 2014 al 2016, riportati da Scordia *et al.* [73]

**Tabella 3.3** Composizione strutturale in peso per diverse biomasse.

Biomassa	COMPOSIZIONE MEDIA									
	Emicellulosa		Cellulosa		Lignina		Ceneri		Altro	
Switchgrass	36,04	%	38,00	%	7,46	%	3,87	%	14,63	%
Reed	31,6	%	35,21	%	10,09	%	5,01	%	18,09	%
Mischantus	34,3	%	40,89	%	9,71	%	4,64	%	10,46	%

### 3.3 DEFINIZIONE DEL METODO DI CALCOLO

Tutte le unità operative nel modello dell'impianto richiedono un adeguato metodo di calcolo per le proprietà termodinamiche. Aspen Plus fornisce una procedura guidata per la scelta del metodo più idoneo ad ottenere risultati che rispecchiano correttamente la realtà. La scelta del metodo dipende dai composti presenti nella simulazione e dalle condizioni di processo.

Nel processo di produzione di alcol etilico per via fermentativa sono presenti soluzioni non ideali, quindi la fugacità dei componenti in soluzione devia rispetto a quella dei componenti puri. Il rapporto tra la fugacità di un componente in soluzione e quella del componente puro è come "attività", la quale può essere calcolata tramite i coefficienti di attività. Tra i metodi che si basano sui coefficienti di attività, il più comunemente impiegato è il modello NRTL (Non-Random Two-Liquid). La scelta di questo metodo permette di reperire in letteratura con relativa facilità i parametri di interazione relativi a componenti non presenti nel database di Aspen. È inoltre possibile modificare il metodo di calcolo all'interno delle apparecchiature che richiedono particolari accortezze.

Per il calcolo delle attività dell' $i$ -esimo componente  $\gamma_i$  in una miscela di  $n$  componenti Aspen utilizza la formula (3.1) in cui  $\chi$  è la frazione molare in fase liquida, mentre  $G$  e  $\tau$  sono calcolati secondo le equazioni (3.2) e (3.3) [74].

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad (3.1)$$

$$G_{ij} = \exp(-c_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.2)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (3.3)$$

Il valore di  $\tau$  descrive la dipendenza dell'interazione tra la specie  $i$  e la specie  $j$  dalla temperatura,  $\Delta g_{ij}$  definisce le energie di interazione tra le coppie di composti,  $R$  è la costante universale dei gas e  $T$  è la temperatura assoluta; i parametri  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  e  $c_{ij}$  dipendono dalla coppia di composti considerata e sono reperibili in letteratura.

### 3.4 PARTICOLARITÀ IMPIANTISTICHE

Il set di unità di misura scelto per la simulazione è indicato dalla Figura 3.1 alla Figura 3.4, comunque personalizzabile visionando i risultati.

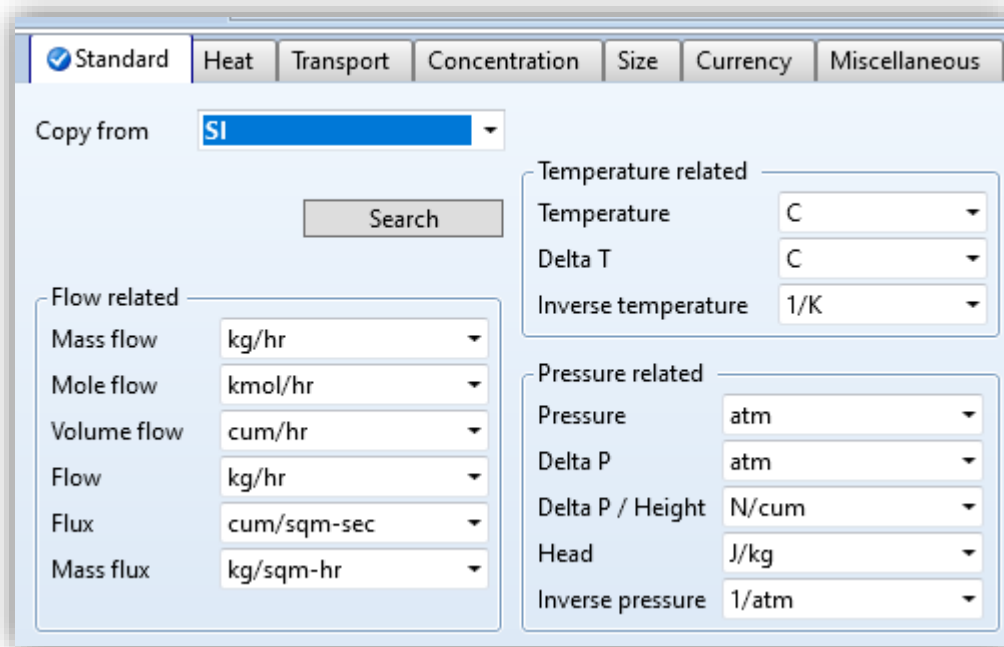


Figura 3.1 Unità di misura per le grandezze principali.

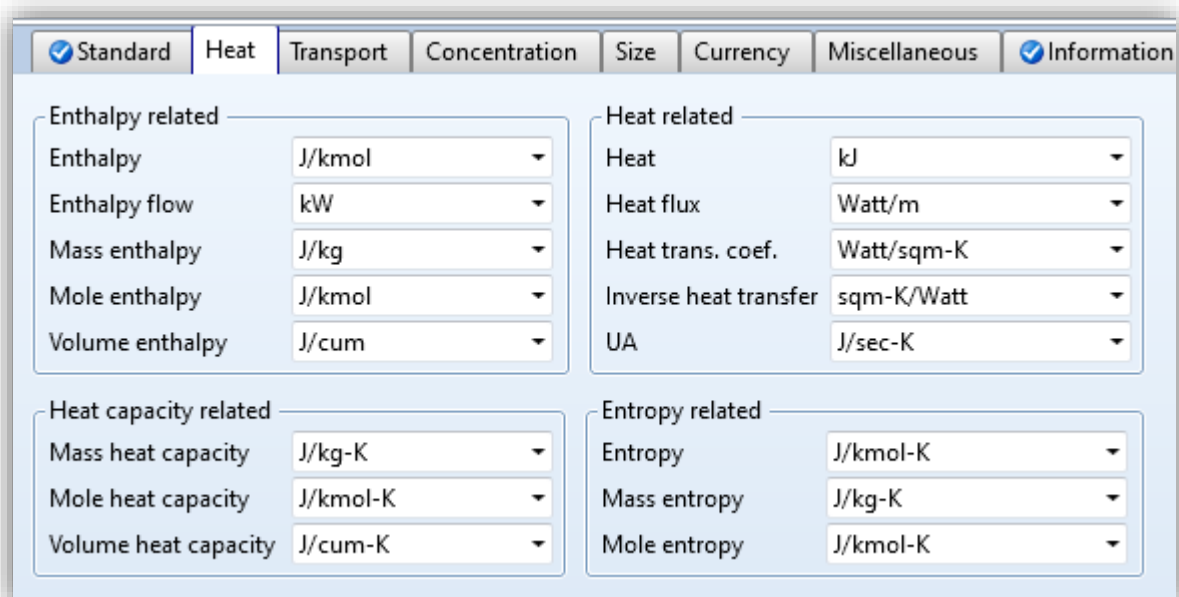
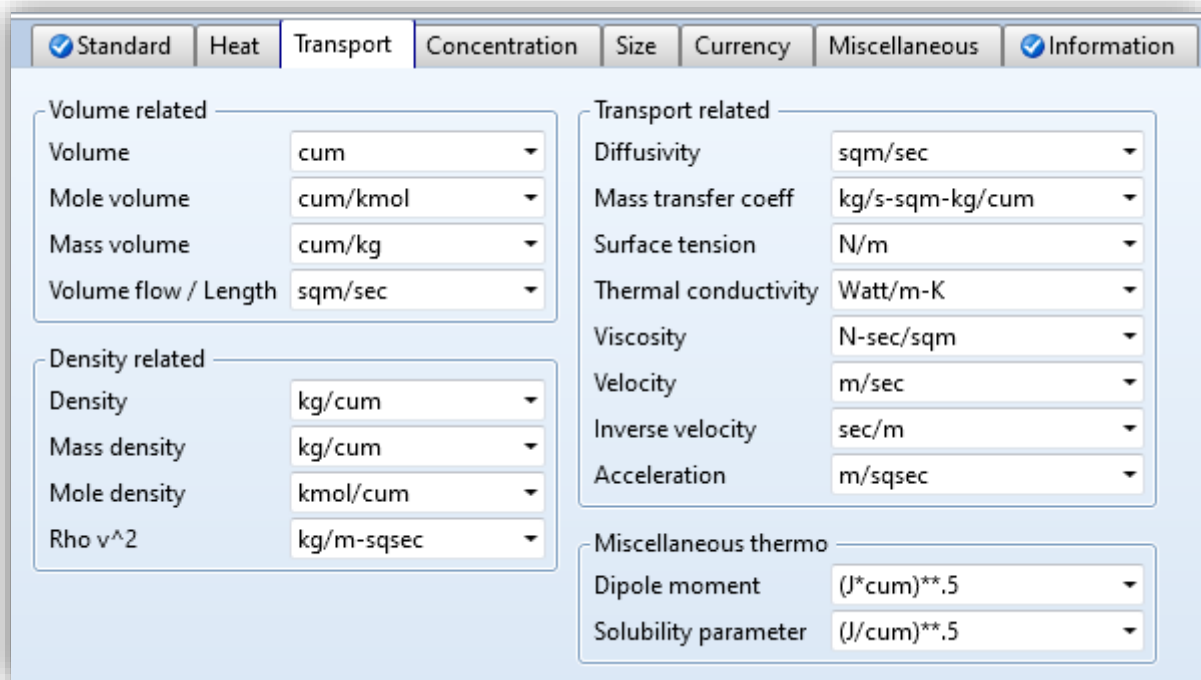
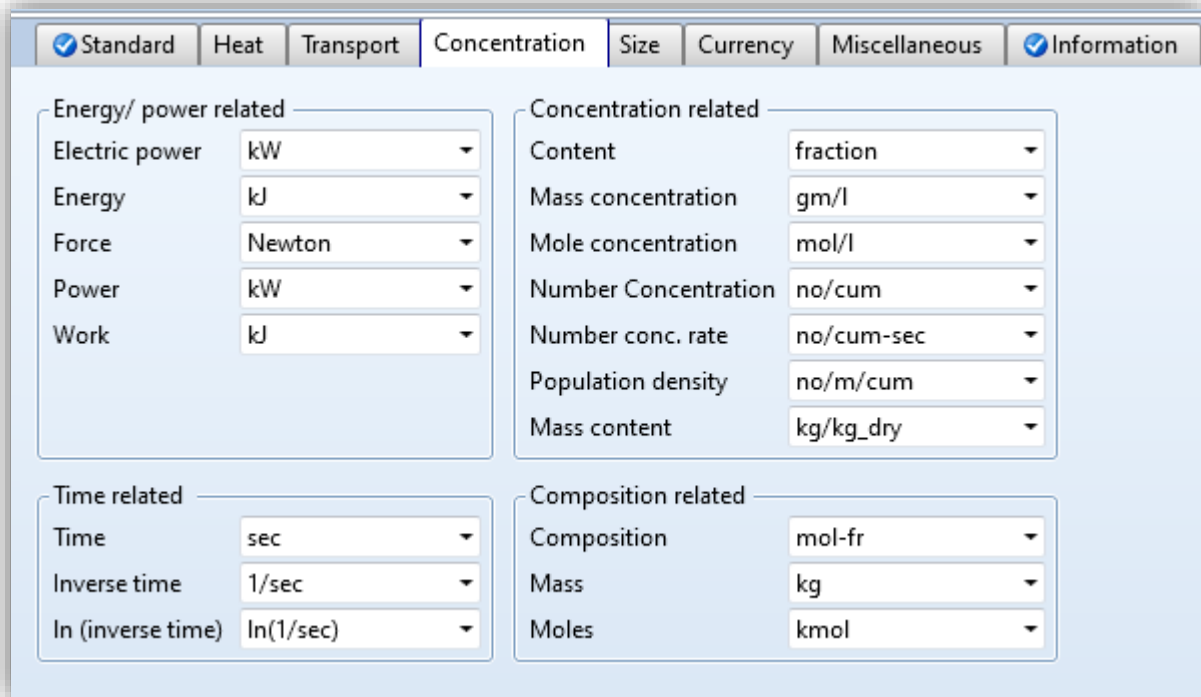


Figura 3.2 Unità di misura per le grandezze legate al calore.



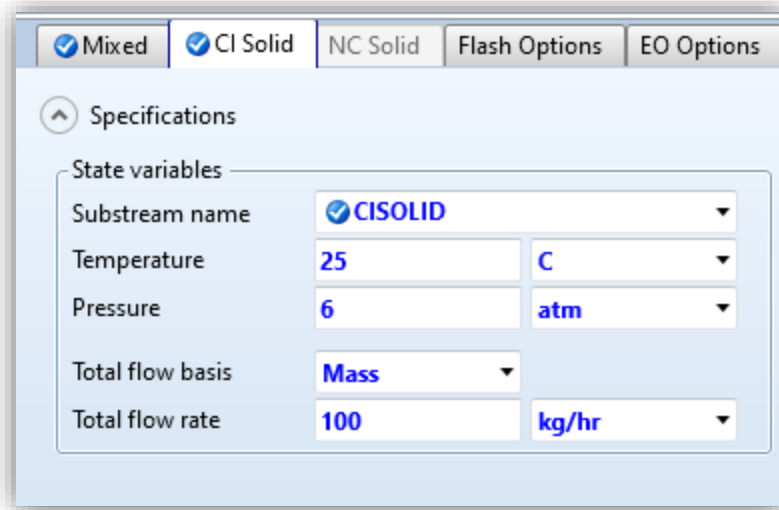
**Figura 3.3** Unità di misura per le grandezze di trasporto.



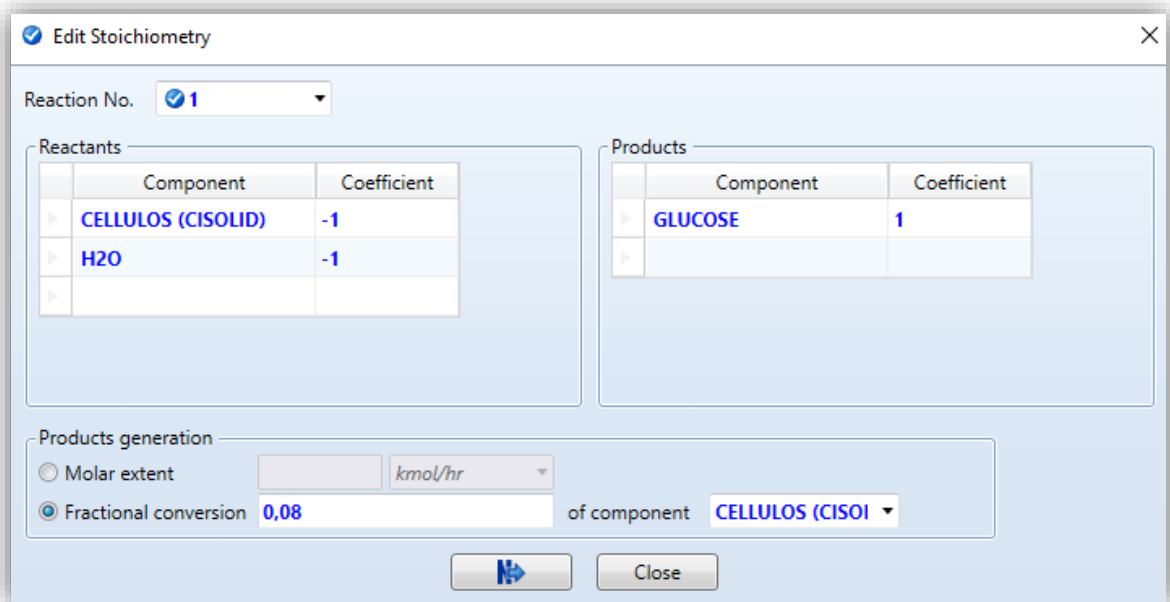
**Figura 3.4** Unità di misura per le grandezze legate a potenza e concentrazione.

I reattori vengono modellati come RStoic usando dati di conversione sperimentali reperibili in letteratura, piuttosto che l'utilizzo di rigorose espressioni cinetiche. All'interno dei reattori possono avvenire reazioni sia in fase liquida, che riguardanti i solidi. Come descritto in precedenza, i solidi sono implementati nella simulazione di processo in forma di substream, come illustrato in Figura 3.5.

Quando un solido prende parte ad una reazione chimica, generando prodotti in soluzione, vengono definite delle reazioni che permettono di trasferire il componente dal substream solido (CISOLID) a quello liquido (MIXED). Un esempio è fornito in Figura 3.6.



**Figura 3.5** Corrente interna componenti solidi (CISOLID).



**Figura 3.6** Esempio di reazione che coinvolge composti solidi.

Tra le reazioni che avvengono in questo processo, sono presenti anche quelle di degradazione polimerica che portano alla formazione di monomeri, oligomeri e altre molecole non desiderate. Gli oligomeri sono considerati come zuccheri solubili ma non fermentabili.



Per progettare le colonne generalmente si parte dall'unità DSTWU con la quale vengono calcolati (1) il minimo numero di stadi; (2) il rapporto di riflusso minimo; (3) il rapporto di riflusso effettivo [75]. Il risultato ottenuto da questo modello è una semplificazione in quanto considera le volatilità relative costanti e può esser utilizzata richiedendo il recupero di due soli composti (leggero e pesante) e senza la possibilità di inserire correnti laterali. Ottenuto il valore indicativo del numero di stadi e rapporto di riflusso attraverso l'unità DSTWU, si passa alla colonna RadFrac con la quale, attraverso il tool di design specifications, si valutano i parametri effettivi. Le colonne di distillazione, sia a piatti che a riempimento, presentano anche routine di calcolo interno per il loro dimensionamento.

# Capitolo 4 – Prima configurazione impiantistica

## 4.1 PANORAMICA DEL PROCESSO

La prima configurazione impiantistica simulata descrive il processo più consolidato a livello industriale. I parametri di processo si basano principalmente su dati sperimentali ottenuti dal NREL, il laboratorio nazionale degli USA dedicato alla ricerca, sviluppo e distribuzione di tecnologie sulle energie rinnovabili e sull'efficienza energetica. Il processo prevede un pretrattamento acido della biomassa ad opera di acido solforico diluito, seguito dalla separazione della frazione liquida contenente gli zuccheri derivanti dalle emicellulose (principalmente xilosio e arabinosio). Gli zuccheri pentosi vengono fatti fermentare separatamente rispetto alla frazione solida contenente cellulosa e lignina. La corrente solida viene sottoposta a saccarificazione enzimatica al fine di idrolizzare la cellulosa a glucosio, il quale viene fatto fermentare nello stesso reattore (SSF). L'etanolo prodotto viene separato dalla frazione solida e viene concentrato ad opera di due colonne di distillazione. Al fine di ottenere etanolo ad elevata purezza, è prevista un'ulteriore separazione ad opera di setacci molecolari per superare la concentrazione azeotropica. La simulazione include digestione anaerobica degli zuccheri non fermentati, combustione della lignina e valutazione dei consumi energetici. Lo schema a blocchi dell'impianto contenente le principali unità operative è illustrato in Figura 4.1.

## 4.2 PRETRATTAMENTO

La sezione di pretrattamento è illustrata in Figura 4.2. Nella simulazione viene previsto l'utilizzo di 100kg/h di biomassa (*Arundo donax*) secca già sminuzzata. Il contenuto di umidità può facilmente essere considerato andando a sottrarre la quantità di acqua contenuta nella biomassa da quella necessaria nella prima unità. La portata di alimentazione può essere scalata modificando l'input della simulazione. Per prima cosa viene scelto l'utilizzo di acido diluito in quanto l'acido concentrato (1) causa un innalzamento dei costi delle apparecchiature che devono resistere ad un ambiente più corrosivo; (2) causa una perdita di zuccheri superiore dovuta alla loro maggior degradazione verso inibitori [76].

Per la scelta dell'acido sono state valutate diverse opzioni a partire dalla letteratura. Scordia *et al.* [72] afferma che l'acido ossalico possa idrolizzare il legame  $\beta$ -1,4-glicosidico più selettivamente, che sia meno tossico per i microorganismi utilizzati nelle operazioni successive e che non produca vapori nocivi. Il pretrattamento con acido fosforico permette di recuperare la cellulosa idrolizzata facendola precipitare aggiungendo acqua [77], ma questa peculiarità non è di utilità se si vuole produrre bioetanolo. L'utilizzo di acido carbonico permette di diminuire la quantità di composto basico da impiegare nella neutralizzazione in quanto il pH della soluzione è determinato dalla pressione parziale della CO<sub>2</sub>, che può quindi essere rimossa per semplice diminuzione della pressione [78]. La scelta ricade però sull'acido solforico perché è quello comunemente impiegato a livello industriale grazie alla sua economicità, all'elevata efficienza di idrolisi [79] e perché permette di evitare alcune complicazioni simulate.

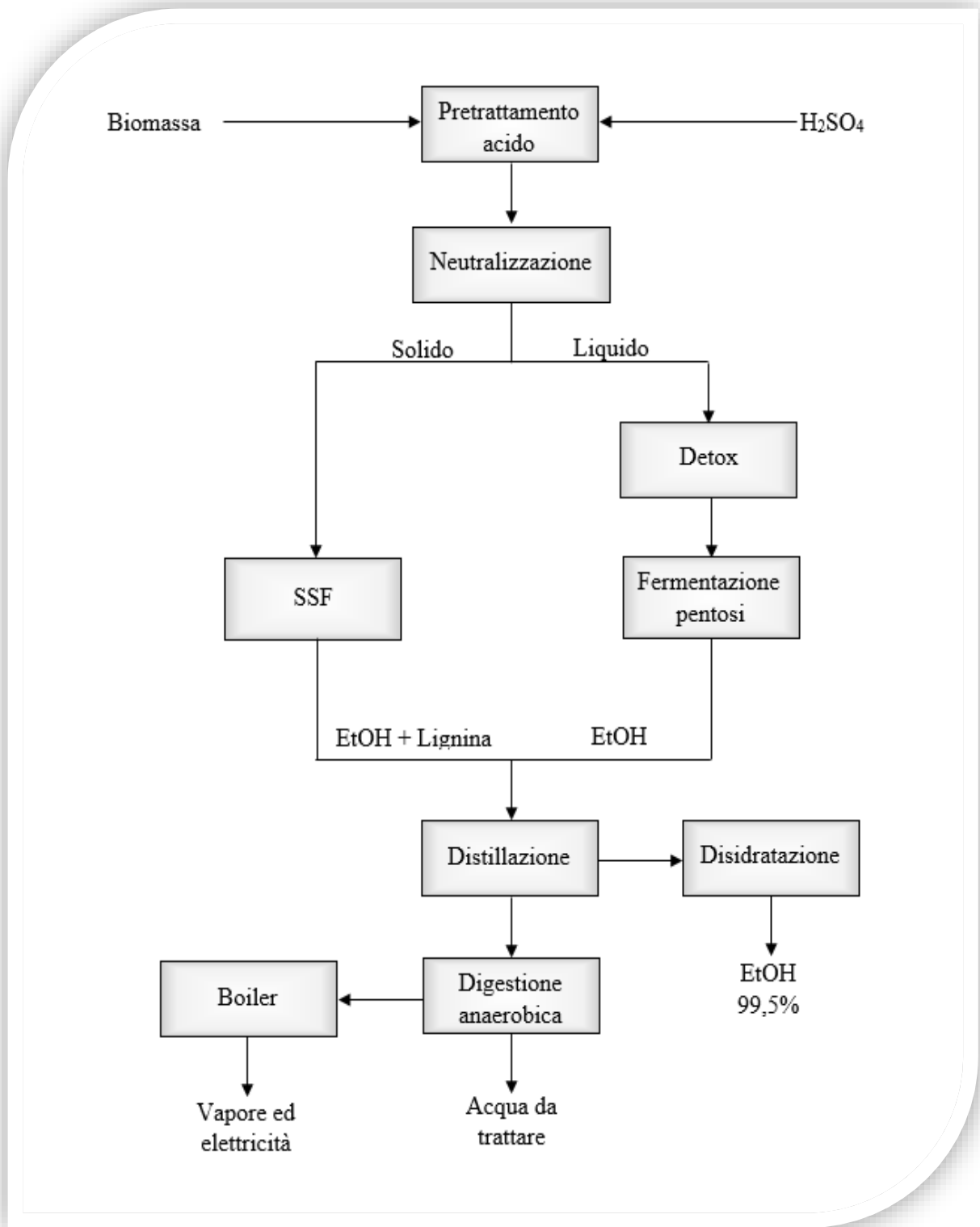
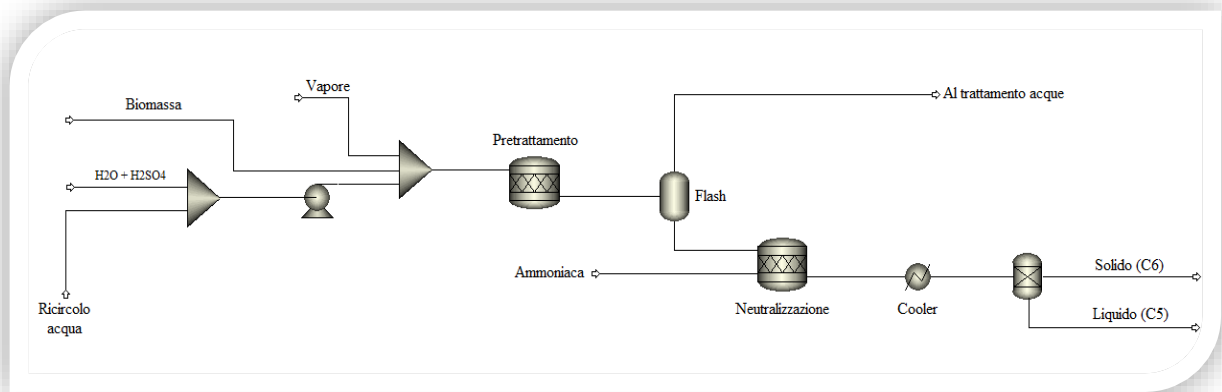


Figura 4.1 Schema a blocchi dell'impianto.



**Figura 4.2** Sezione di pretrattamento.

Il pretrattamento acido avviene ad una temperatura di 160°C per 5 minuti [71]. A questa temperatura, al fine di avere una frazione di vapore nulla, corrisponde una pressione di 6 atm. In queste condizioni vengono prodotti anche zuccheri in forma oligomerica; il pretrattamento generalmente avviene a temperature più elevate per produrre zuccheri in forma monomerica, ma con consumi energetici maggiori e con il rischio di produrre elevate quantità di inibitori, risultato della degradazione degli zuccheri [71]. Il calore necessario per portare la biomassa alla temperatura è fornito da vapore, aggiunto all'alimentazione insieme all'acqua necessaria per arrivare alla concentrazione di solidi di 20%<sub>w</sub>; una concentrazione di solidi superiore renderebbe onerose e meno efficienti le operazioni successive. Circa la metà dell'acqua utilizzata (167kg/h su 325kg/h totali) proviene da un ricircolo interno, che parte dalla seconda colonna di distillazione. Questa corrente si trova ad una temperatura di 114°C, promuovendo un iniziale preriscaldamento dell'acqua a circa 80°C. Le perdite di calore dell'apparecchiatura vengono trascurate. La resa ottimale viene raggiunta con una concentrazione di acido solforico pari a 22,1g per kilogrammo di biomassa secca [71]. L'operazione è simulata in un RStoic, le reazioni e relative conversioni sono elencate in Tabella 4.1. Le reazioni che avvengono nel pretrattamento riguardano sostanzialmente solo la frazione emicellulosica. Nella biomassa il glucosio è presente come monomero sia nella cellulosa che nelle emicellulose, ma nella simulazione tutti i polimeri del glucosio sono descritti come cellulosa. Per questo motivo le conversioni delle reazioni che coinvolgono il glucosio in questa sezione sono molto più basse degli altri composti. Le ultime cinque reazioni della Tabella 4.1 descrivono la degradazione degli zuccheri: quelli pentosi reagiscono per formare furfurale mentre quelli esosi per formare idrossimetilfurfurale (HMF). I gruppi acetilici caratteristici delle emicellulose vengono liberati in forma di acido acetico. Una piccola parte della lignina viene solubilizzata (5%) [80], ma dato che essa non partecipa a nessuna reazione e che la frazione solubilizzata seguirebbe lo stesso percorso della lignina non convertita, la reazione che la riguarda non viene implementata nel reattore. Gli oligomeri sono considerati zuccheri solubili ma non fermentabili.

Il prodotto di reazione viene raffreddato in un flash a pressione atmosferica. In testa al flash esce il 14% di acqua sotto forma di vapore; insieme ad esso viene rimosso l'8% dell'acido acetico e il 45% del furfurale. L'HMF, anche se presente in minime quantità, rimane nella frazione liquida. Data la presenza non trascurabile di inibitori alla fermentazione, il vapore uscente non può essere riutilizzato come corrente di processo, ma potrebbe essere utilizzata per un recupero energetico e successivamente inviata al trattamento acque (digestione anaerobica). La biomassa pretrattata a questo punto è caratterizzata da un pH molto basso dovuto all'acido del pretrattamento ed ai gruppi acetilici delle emicellulose reagiti ad acido acetico nel primo

reattore. Non è economicamente sostenibile recuperare l'acido, ma la corrente in uscita dal flash post-pretrattamento deve essere neutralizzata. L'operazione può essere svolta aggiungendo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ma con una perdita di zuccheri (fino al 13%) a causa di reazioni in ambiente basico che li coinvolgono ed a causa della separazione dei sali di calcio che si formano; l'utilizzo di ammoniaca permette di evitare tale perdita perché, grazie alla sua elevata miscibilità, può essere impiegata sull'intera corrente in uscita dal pretrattamento, senza la necessità di raggiungere pH basici e senza la necessità di separazione, anche se il suo costo è maggiore [71]. L'operazione viene simulata in un reattore RStoic in cui vengono implementate le reazioni illustrate in Tabella 4.2.

**Tabella 4.1** Reazioni di pretrattamento e relative conversioni.

Reazione	Conversione
$(\text{Glucan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Glucose}$	8%
$(\text{Xylan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Xylose}$	85%
$(\text{Arabinan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Arabinos}$	85%
$(\text{Galactan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Galactose}$	85%
$(\text{Mannan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Mannose}$	85%
$(\text{Glucan})_n \rightarrow n \text{ Glucose oligomer}$	0,3%
$(\text{Xylan})_n \rightarrow n \text{ Xylose oligomer}$	2,4%
$(\text{Arabinan})_n \rightarrow n \text{ Arabinose oligomer}$	2,4%
$(\text{Galactan})_n \rightarrow n \text{ Galactose oligomer}$	2,4%
$(\text{Mannan})_n \rightarrow n \text{ Mannose oligomer}$	2,4%
Acetate $\rightarrow$ Acetic Acid	100%
$(\text{Glucan})_n \rightarrow n \text{ HMF} + 2n \text{ H}_2\text{O}$	0,3%
$(\text{Xylan})_n \rightarrow n \text{ Furfural} + 2n \text{ H}_2\text{O}$	5%
$(\text{Arabinan})_n \rightarrow n \text{ Furfural} + 2n \text{ H}_2\text{O}$	5%
$(\text{Galactan})_n \rightarrow n \text{ HMF} + 2n \text{ H}_2\text{O}$	5%
$(\text{Mannan})_n \rightarrow n \text{ HMF} + 2n \text{ H}_2\text{O}$	5%

**Tabella 4.2** Reazioni di neutralizzazione.

Reazione	Conversione
$2 \text{ NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100%
$\text{NH}_3 + \text{Acetic Acid} \rightarrow \text{Ammonium Acetate}$	100%

Il solfato d'ammonio e l'acetato d'ammonio sono due composti per i quali mancano alcune proprietà termodinamiche dal database di Aspen, senza le quali non è possibile implementare reazioni che li coinvolgano. Al fine di simulare l'operazione di neutralizzazione è necessario reperire in letteratura il  $\Delta H$  di formazione dei due Sali ed inserire il loro valore nella sezione "Parameters" alla voce "Pure components". In alternativa è possibile indicare nel reattore i calori di reazione. I valori utilizzati per il parametro DHFORM di Aspen sono indicati nella Tabella 4.3.

**Tabella 4.3** Parametri inseriti.

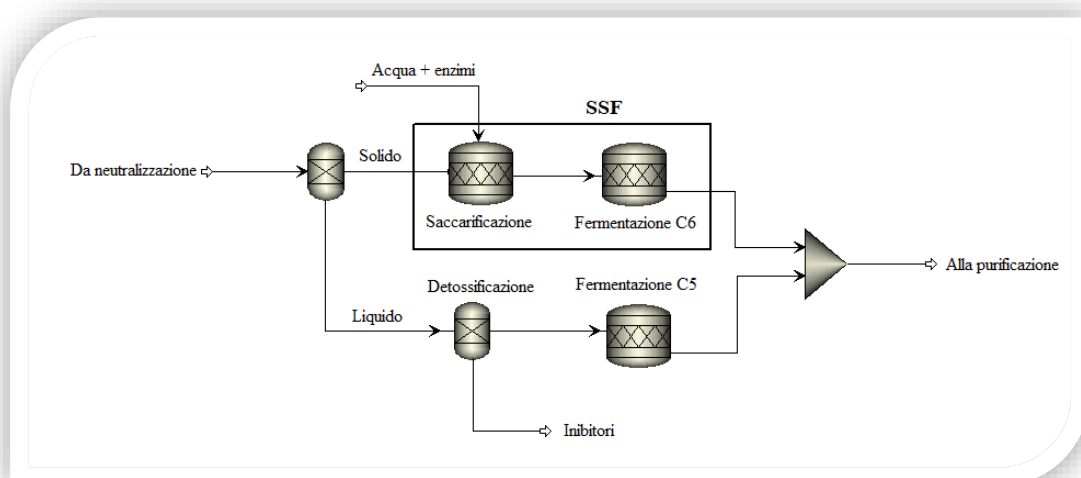
Composto	DHFORM (cal/mol)
Ammonium Acetate	-146890
$(NH_4)_2SO_4$	-165649

La corrente neutralizzata viene raffreddata alla temperatura di fermentazione in uno scambiatore e successivamente la frazione liquida e solida vengono separate per essere inviate alle fermentazioni, le quali avvengono in due reattori separati. La separazione viene considerata ideale.

Il consumo della pompa è di 50 Watt e vengono utilizzati 67 kg/h di vapore a 6 atm (circa 210°C) per portare la biomassa in soluzione acida alla temperatura di pretrattamento di 160°C. Lo scambiatore a valle della separazione deve sottrarre 34,4 kW di calore con acqua di torre.

### 4.3 SACCARIFICAZIONE E FERMENTAZIONE

In questa sezione, illustrata in Figura 4.3, la cellulosa presente nella corrente solida è saccarificata a glucosio per essere resa fermentabile. La reazione di saccarificazione, o idrolisi, avviene per opera di enzimi in grado di spezzare le lunghe catene di cellulosa in oligomeri sempre più corti, fino ad arrivare ai monomeri di glucosio.



**Figura 4.3** Sezione di saccarificazione e fermentazione.

La frazione liquida viene sottoposta ad un'unità di detossificazione tramite carboni attivi a monte del fermentatore per rimuovere gli inibitori residui formati nel pretrattamento. In questa unità viene rimosso il 98% di HMF, l'88% di furfurale ed il 37% di acido acetico accompagnati da una perdita di zuccheri pentosi del 7% [38]. Questo step permette l'utilizzo di microrganismi fermentativi dello xilosio con buone rese che però sono sensibili agli inibitori come *Pichia stipitis* o *Candida shehatae*. La detossificazione viene simulata come un separatore ideale in cui vengono specificate le correnti in uscita. Gli inibitori possono essere inviati al combustore.

Nella simulazione non vengono inseriti esplicitamente gli enzimi né la produzione di organismi fermentativi, i quali richiederebbero una sezione a sé stante che potrebbe prevedere l'utilizzo di parte della frazione liquida in cui sono disciolti gli zuccheri per la loro crescita, un costo ed un consumo energetico. Sono considerati quindi come un acquisto esterno. Le reazioni di fermentazione degli zuccheri pentosi sono elencate in Tabella 4.4.

**Tabella 4.4** Reazioni di fermentazione degli zuccheri pentosi.

Reazione	Conversione
$3 \text{ Xylose} \rightarrow 5 \text{ EtOH} + 5 \text{ CO}_2$	85%
$3 \text{ Arabinose} \rightarrow 5 \text{ EtOH} + 5 \text{ CO}_2$	85%

Utilizzando microrganismi che metabolizzano solo gli zuccheri pentosi, tutti gli zuccheri esosi presenti nella frazione liquida non verranno convertiti, causando una perdita in resa a etanolo, ma la conversione dei C5 è migliore di quanto lo sarebbe con microrganismi co-fermentanti.

La frazione solida segue un percorso differente, che la porta nel reattore di saccarificazione e fermentazione. Viene scelta la configurazione SSF in quanto permette rese più elevate per la depolimerizzazione della cellulosa grazie all'eliminazione della possibilità di inibizione degli enzimi da parte del glucosio, come descritto nel Capitolo 2.5.2.

Nella simulazione il reattore di saccarificazione e quello di fermentazione vengono implementati separatamente per garantire una migliore analisi dei risultati. Per avere una concentrazione di solidi del 20%<sub>w</sub> è necessario aggiungere alla corrente solida post separazione ulteriore acqua, insieme agli enzimi. Il tempo di residenza nel reattore è di 3 giorni alla temperatura di 32°C.

Nella Tabella 4.5 sono descritte le reazioni di saccarificazione mentre nella Tabella 4.6 è indicata la reazione di fermentazione. Dato che tutto il cellobiosio formato viene convertito a glucosio, nella simulazione viene considerato tutto nella prima reazione, cioè il 91,2% della cellulosa viene convertita a glucosio. I reattori di questa sezione devono essere mantenuti alla temperatura di 32°C raffreddandoli con acqua di torre.

**Tabella 4.5** Reazioni di saccarificazione.

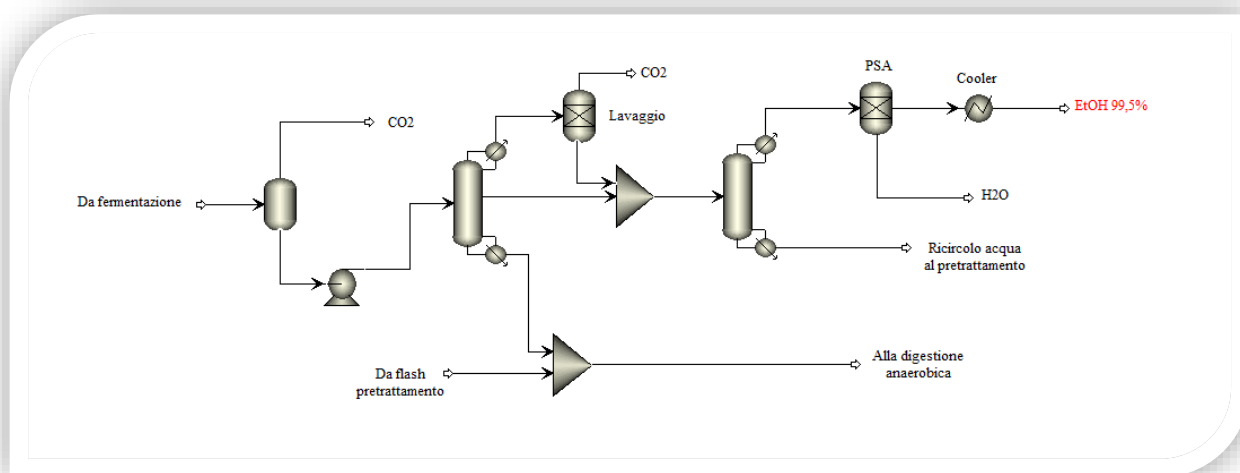
Reazione	Conversione
$(\text{Glucan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Glucose}$	90%
$(\text{Glucan})_n \rightarrow n \text{ Glucose oligomer}$	4%
$(\text{Glucan})_n + \frac{1}{2} n \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} n \text{ Cellobiose}$	1,2%
$\text{Cellobiose} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Glucose}$	100%

**Tabella 4.6** Reazione di fermentazione del glucosio

Reazione	Conversione
$\text{Glucose} \rightarrow 2 \text{ EtOH} + 2\text{CO}_2$	90%

## 4.4 PURIFICAZIONE DEL PRODOTTO

In questa sezione, illustrata in Figura 4.4, la corrente in uscita dai fermentatori viene separata in incondensabili, acqua, solidi combustibili ed il prodotto voluto: l'etanolo anidro. La separazione avviene grazie a due colonne di distillazione e setacci molecolari per ottenere etanolo puro al 99,5%.



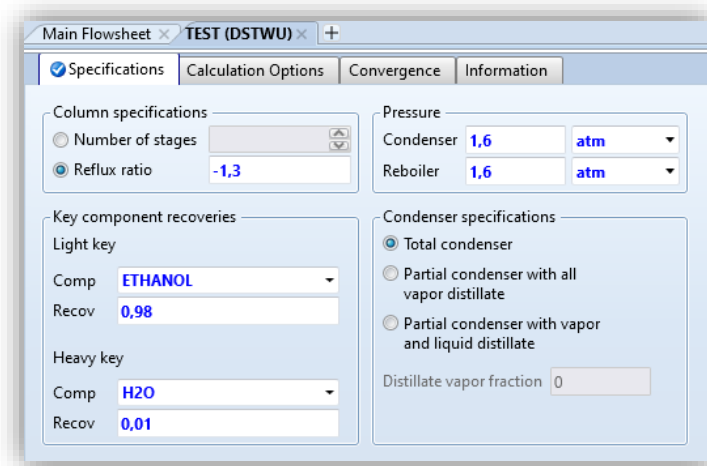
**Figura 4.4** Sezione di purificazione del prodotto.

La maggior parte dell'anidride carbonica (>96%) che si forma nelle reazioni di fermentazione viene rimossa attraverso un flash adiabatico a pressione atmosferica. La corrente liquida viene compressa fino a 2 atmosfere, con un consumo da parte della pompa pari a 27 W, in modo da tenere la temperatura del ribollitore bassa per minimizzare il fenomeno delle incrostazioni [71].



Le colonne sono in prima analisi progettate con il blocco DSTWU imponendo un rapporto di riflusso di -1,3 (1,3 volte il rapporto di riflusso minimo) ed il recupero in testa di etanolo (composto leggero); un esempio è fornito in Figura 4.5. I risultati ottenuti da questo modello, mostrati in Figura 4.6, sono solo un punto di partenza per il progetto effettivo effettuato con RadFrac.

La prima colonna rimuove in testa l'anidride carbonica residua disciolta nella soluzione, in coda i solidi e la maggior parte dell'acqua. Una corrente di etanolo diluito è prelevata lateralmente. Questa colonna è progettata per recuperare dalla corrente laterale il 99,5% dell'etanolo ed è costituita da 19 stadi ideali. L'alimentazione entra al secondo stadio, la corrente laterale è prelevata al terzo stadio. La corrente di testa, costituita principalmente da anidride carbonica, viene inviata ad una torre di lavaggio per recuperare il 99% dell'etanolo in soluzione acquosa, la quale viene inviata alla seconda colonna. La CO<sub>2</sub> viene sfiatata in atmosfera. La torre di lavaggio è stata simulata in maniera semplificata con un separatore ideale; tale approssimazione è giustificata dalle portate in gioco molto piccole. Il ribollitore della prima colonna è simulato come un kettle, ma la presenza di solidi nella pratica richiederebbe un altro tipo di ribollitore.

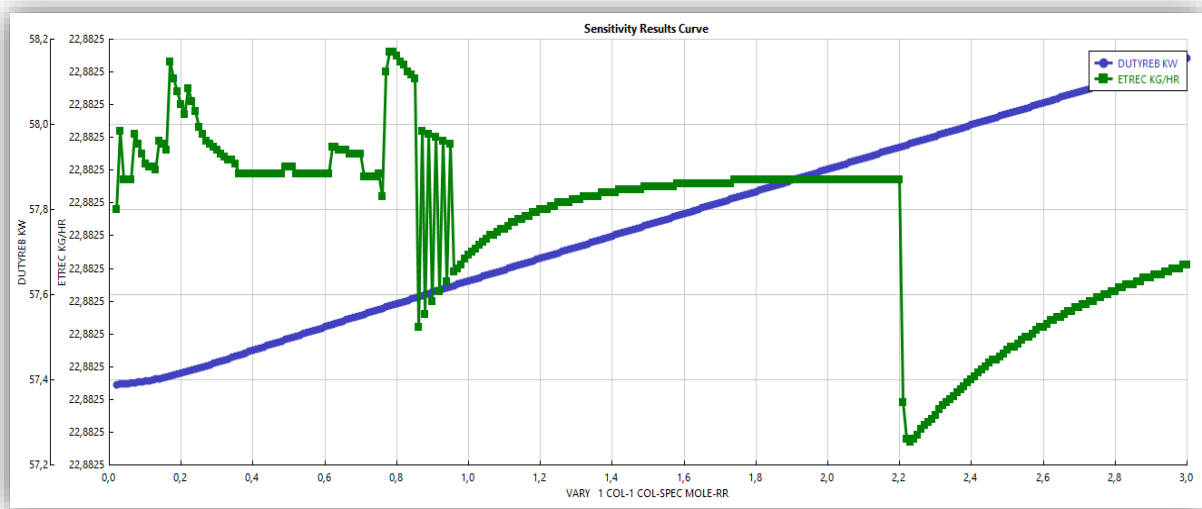


**Figura 4.5** Esempio di specifiche per la colonna DSTWU.

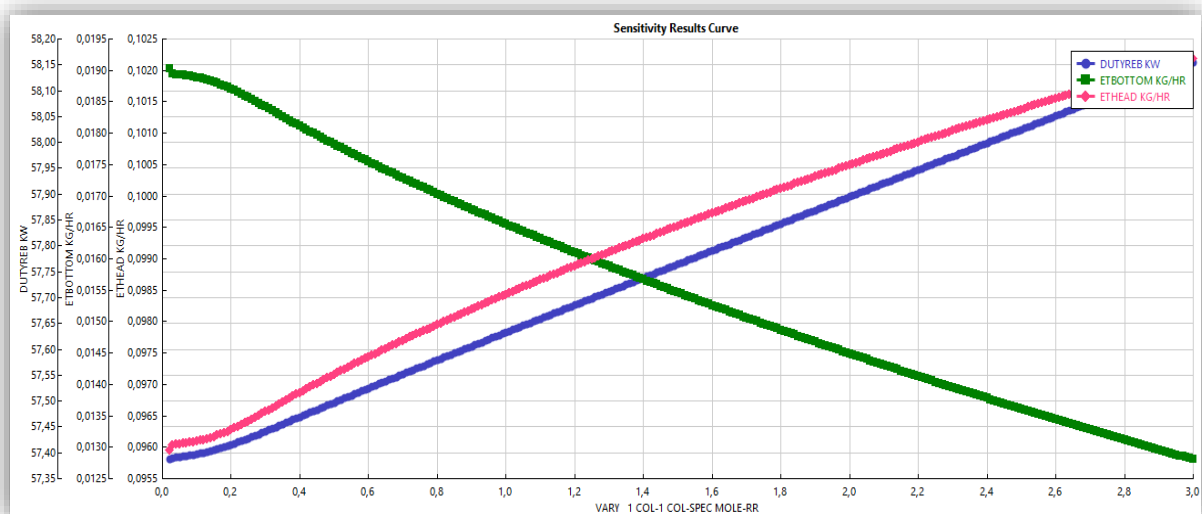
Minimum reflux ratio	84,3015	
Actual reflux ratio	109,592	
Minimum number of stages	28,5585	
Number of actual stages	48,8993	
Feed stage	46,1552	
Number of actual stages above feed	45,1552	
Reboiler heating required	795,292	kW
Condenser cooling required	790,448	kW
Distillate temperature	91,0349	C
Bottom temperature	113,533	C
Distillate to feed fraction	0,0554932	
HETP		

**Figura 4.6** Esempio di risultati ottenuti con il blocco DSTWU.

Per scegliere il miglior valore di rapporto di riflusso, si valuta come variano portata di etanolo recuperato lateralmente, etanolo perso in testa ed in coda e calore necessario al ribollitore al variare del riflusso. Come si evince dal grafico in Figura 4.7, la portata di etanolo recuperato (linea verde) è sostanzialmente costante al valore di 22,9 kg/h mentre il calore richiesto (linea blu) aumenta all'aumentare del rapporto di riflusso. Viene quindi valutato come si ripartisce l'etanolo perso corrispondente allo 0,5% della portata di etanolo in ingresso: la Figura 4.8 mostra come all'aumentare del rapporto di riflusso aumenta l'etanolo perso in testa insieme alla CO<sub>2</sub> e diminuisce quello perso dal fondo insieme ai solidi. Dato che il distillato è soggetto ad un'operazione di lavaggio che recupera il 99% dell'etanolo, non è strettamente necessario puntare al minimo rapporto di riflusso possibile e si opta per un valore di rapporto di riflusso molare di 0,2.



**Figura 4.7** Variazione della portata di etanolo recuperato lateralmente (linea verde) e del calore richiesto al ribollitore (linea blu) in funzione del rapporto di riflusso molare nella prima colonna di distillazione.



**Figura 4.8** Variazione della portata di etanolo perso in testa (linea rosa) e della portata di etanolo perso in coda (linea verde) in funzione del rapporto di riflusso molare nella prima colonna di distillazione.

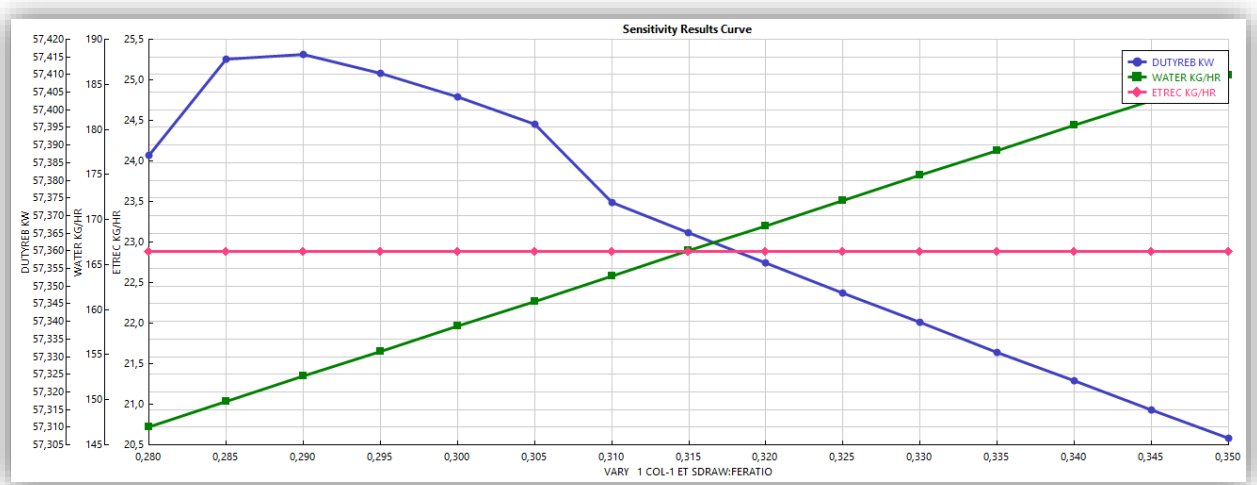
Un altro importante fattore che incide sul design della colonna è la portata della corrente prelevata lateralmente: dalla Figura 4.9 si può constatare che all'aumentare della portata estratta lateralmente il recupero di etanolo è costante ed il calore richiesto al ribollitore varia molto poco (tra 57,3kW e 57,4kW), ma aumenta la portata di acqua che accompagna l'etanolo lateralmente con aumento di consumi per la seconda colonna. Si assume come valore tra il rapporto della portata estratta lateralmente e alimentazione alla colonna pari a 0,3.

La seconda colonna ha il compito di concentrare l'etanolo fino ad una concentrazione prossima a quella azeotropica ed è progettata per recuperare in testa il 99,9%<sub>w</sub> dell'etanolo con purezza massica del 92,5%. Questa colonna consta di 30 stadi ideali ed opera ad 1,6 atmosfere, pressione necessaria all'unità dei setacci molecolari. Attraverso analisi di sensitività si valutano come variano purezza e calore richiesto dal ribollitore al variare del rapporto di riflusso massico. La Figura 4.10 mostra come aumentando il rapporto di riflusso aumentano sia calore al ribollitore che purezza, ma al valore del rapporto di riflusso di 2,5 la purezza raggiunge il massimo e non varia più ed è quindi questo il valore assunto. L'etanolo concentrato uscente dalla testa della seconda colonna in forma di vapore viene ulteriormente disidratato fino al 99,5%<sub>w</sub> attraverso setacci molecolari in un processo di PSA (Pressure Swing Adsorption). La scelta di questa tecnologia dipende dal fatto che rispetto ad altri metodi, come ad esempio la distillazione azeotropica, la richiesta energetica è inferiore e per il fatto che è una tecnologia regolarmente impiegata nell'industria del bioetanolo [81].

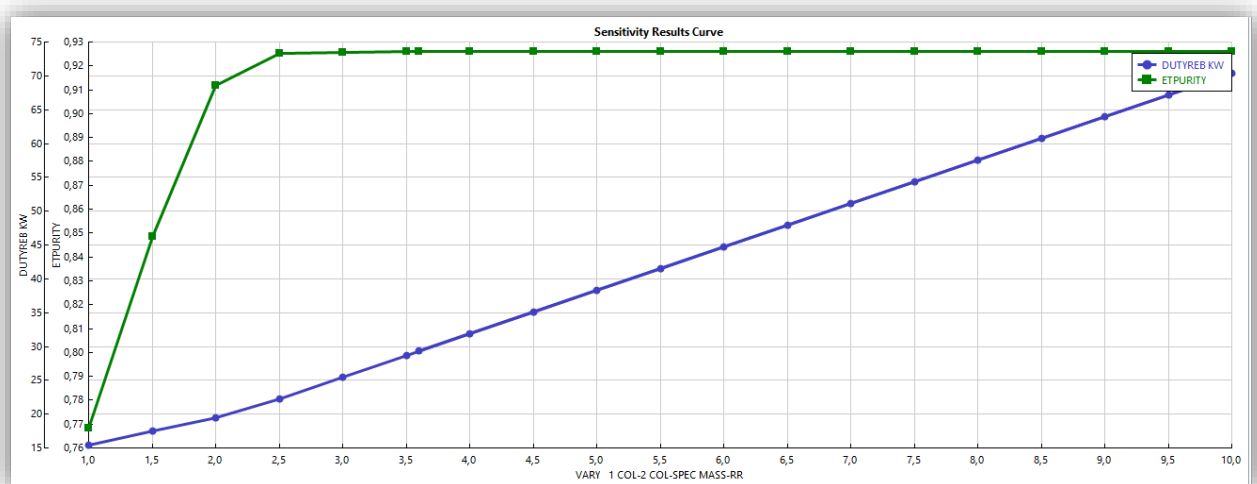
Nell'unità di PSA l'acqua viene rimossa grazie ad un mezzo adsorbente i cui pori sono propriamente dimensionati, generalmente costituito da zeolite 3A ("3A" rappresenta la dimensione dei pori di 3 angstrom). Dato che i diametri di collisione di acqua ed etanolo sono rispettivamente di 2,7 Å e 4,3 Å, le molecole di acqua possono penetrare nei pori ed essere eventualmente adsorbite sulla superficie zeolitica mentre le molecole di etanolo sono escluse a causa dell'ingombro sterico [82]. L'operazione di PSA è ciclica e consiste in due o più letti impaccati di cui uno in fase di adsorbimento, l'altro in rigenerazione. Il vapore proveniente dalla testa della seconda colonna viene surriscaldato a circa 170°C ed inviato al letto disponibile, in cui viene rimosso il 95% dell'acqua [71]. Il vapore di etanolo puro al 99,5% viene condensato e portato alla temperatura ambiente ed è pronto ad essere stoccato. Quando la colonna è satura deve essere rigenerata: la pressione deve passare da 1,6 atmosfere a circa 13,8 kPa e viene fatta passare una minima portata di vapore di etanolo in controcorrente. L'alcol strippa il letto trascinando l'acqua, la miscela viene fatta condensare e viene rinviata alla colonna di distillazione. L'operazione di adsorbimento dura circa 345 secondi, tempo richiesto per la rigenerazione dell'altra colonna (210 secondi per la depressurizzazione, 15 secondi per strappare la colonna, 120 secondi per ristabilire la pressione di 1,6 atmosfere) [82]. Il consumo della pompa per generare la depressione viene simulato sulla corrente acquosa ed ha un consumo inferiore al Watt. Una rappresentazione del processo di pressure swing adsorption è fornita in Figura 4.11.

La corrente di fondo della prima colonna, che contiene elevati livelli di composti organici e lignina, viene inviata alla digestione anaerobica. La corrente di fondo della seconda colonna è costituita principalmente da acqua, zuccheri disciolti e tracce di etanolo e viene quindi ricircolata come acqua di diluizione nella sezione di pretrattamento, garantendo in questo modo un recupero di etanolo, zuccheri e calore ed un minor utilizzo di acqua.

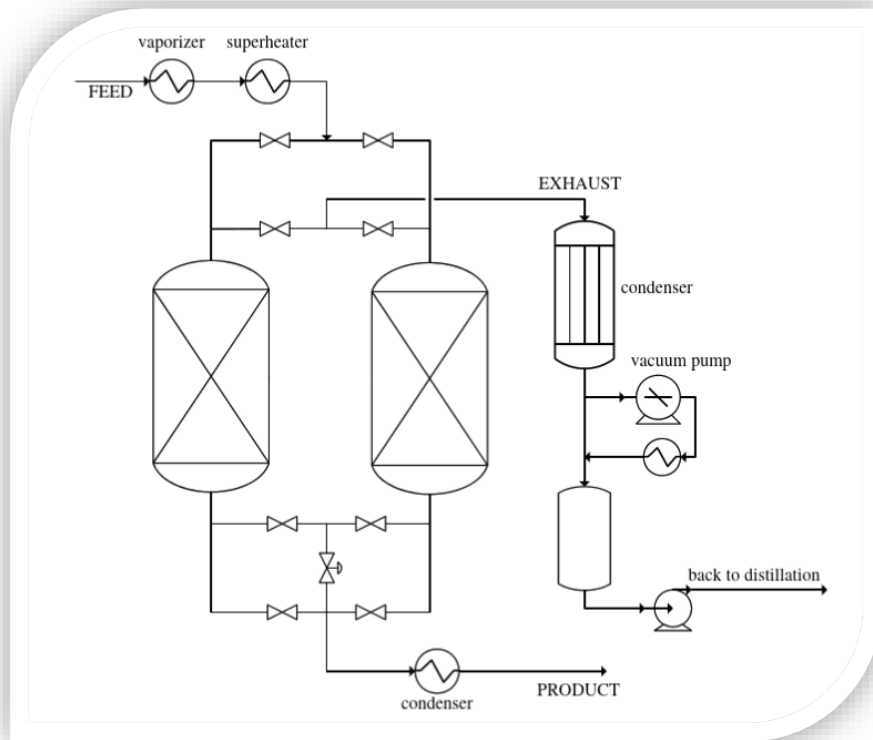
La prima colonna di distillazione consuma al ribollitore circa 64kW di calore per mantenere una temperatura di 121°C, mentre la seconda consuma 23,4 kW; il calore è fornito dal vapore prodotto nella sezione della turbina. Il condensatore parziale della prima colonna si trova ad una temperatura di poco superiore ai 64°C mentre la seconda a 90,6°C per un totale di calore da sottrarre di circa 18kW, richiesti per il rapporto di riflusso desiderato.



**Figura 4.9** Variazione della portata di etanolo recuperato lateralmente (linea rosa), del calore richiesto al ribollitore (linea blu) e dell'acqua estratta lateralmente insieme all'etanolo (linea verde) in funzione del rapporto tra portata della corrente prelevata lateralmente e alimentazione nella prima colonna di distillazione.



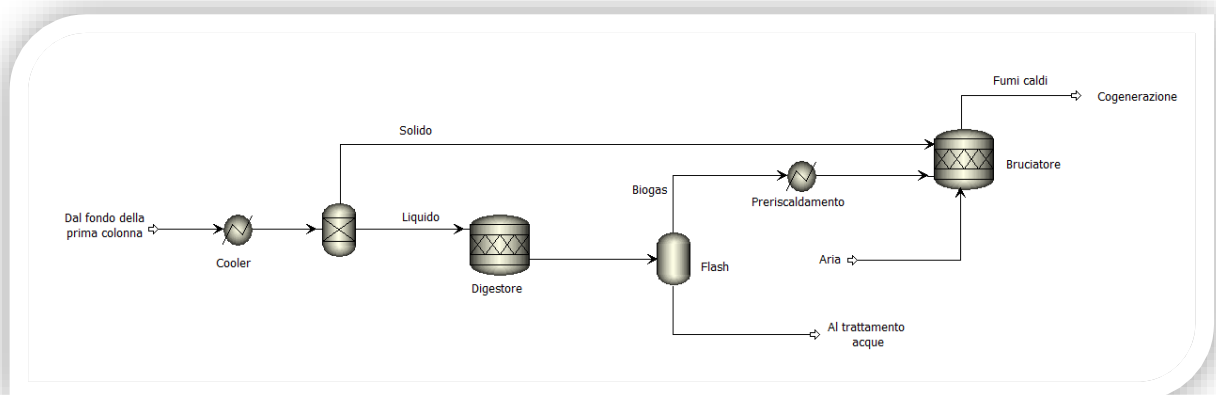
**Figura 4.10** Variazione della purezza di etanolo nella corrente di distillato (linea verde) e del calore richiesto al ribollitore in funzione del rapporto di riflusso massico nella seconda colonna di distillazione.



**Figura 4.11** Processo di PSA a due letti. Immagine tratta da [82].

## 4.5 DIGESTIONE ANAEROBICA E COMBUSTIONE

In questa sezione, schematizzata in Figura 4.12, arrivano tutti i sottoprodotti ed acque da trattare, i quali vengono convogliati in un'unica corrente. La corrente viene raffreddata fino a 35°C per poter effettuare la separazione della frazione liquida da quella solida; quest'ultima viene essiccata ad un valore di umidità del 35-40% per essere inviata al bruciatore. L'aria dell'essiccazione viene utilizzata per la combustione mentre la frazione liquida prosegue al reattore dove avviene la digestione anaerobica. Le reazioni che avvengono in questa unità, simulata come blocco RStoic, sono elencate nella Tabella 4.7.



**Figura 4.12** Sezione di digestione anaerobica e combustione.

**Tabella 4.7** Reazioni di digestione anaerobica.

Reazione	Conversione
Glucose $\rightarrow$ 3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
Mannose $\rightarrow$ 3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
Galactose $\rightarrow$ 3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
2 Xylose $\rightarrow$ 5 CO <sub>2</sub> + 5 CH <sub>4</sub>	90%
2 Arabinose $\rightarrow$ 5 CO <sub>2</sub> + 5 CH <sub>4</sub>	90%
Glucose oligomer + H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
Mannose oligomer + H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
Galactose oligomer + H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
2 Xylose oligomer + 2 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 5 CO <sub>2</sub> + 5 CH <sub>4</sub>	90%
2 Arabinose oligomer + 2 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 5 CO <sub>2</sub> + 5 CH <sub>4</sub>	90%
(Glucan) <sub>n</sub> + n H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3n CO <sub>2</sub> + 3n CH <sub>4</sub>	90%
(Mannan) <sub>n</sub> + n H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3n CO <sub>2</sub> + 3n CH <sub>4</sub>	90%
(Galactan) <sub>n</sub> + n H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3n CO <sub>2</sub> + 3n CH <sub>4</sub>	90%
2 (Xylan) <sub>n</sub> + 2 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 5n CO <sub>2</sub> + 5n CH <sub>4</sub>	90%
2 (Arabinan) <sub>n</sub> + 2 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 5n CO <sub>2</sub> + 5n CH <sub>4</sub>	90%
HMF + 3 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
2 Furfural + 6 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 5 CO <sub>2</sub> + 5 CH <sub>4</sub>	90%
2 EtOH $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
Aceti Acid $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> $\rightarrow$ H <sub>2</sub> S + 2 NH <sub>3</sub> + 2 O <sub>2</sub>	90%
Ammonium Acetate $\rightarrow$ CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>	90%

Il biogas prodotto viene separato in un flash adiabatico, la frazione liquida deve subire un ulteriore trattamento depurativo aerobico che nella simulazione viene omesso. La frazione solida, costituita per lo più da lignina, ed il biogas sono inviati ad un bruciatore che sfrutta il calore della combustione per produrre vapore ad alta pressione (60 atm). Il vapore viene utilizzato per la cogenerazione di calore ed elettricità. Prima di entrare nel bruciatore il biogas può eventualmente essere preriscaldato fino a 90°C utilizzando il calore fornito dal vapore in arrivo dalla sezione di pretrattamento. La portata di aria richiesta è valutata a partire dalla portata stechiometrica di ossigeno necessario al completamento delle reazioni a cui viene aggiunto un eccesso del 15% per garantire una combustione totale. Nella Tabella 4.8 sono riportate le reazioni di combustione per le quali viene considerata una conversione del 100%, trascurando quindi la formazione di incombusti. La maggior parte delle reazioni che avvengono nella camera di combustione portano alla formazione di CO<sub>2</sub>, ma le molecole che contengono zolfo generano SO<sub>2</sub>, una sostanza fortemente nociva ed inquinante che richiede quindi un trattamento post combustione (per esempio in una torre di lavaggio) che nella simulazione viene omesso.

**Tabella 4.8** Reazioni di combustione.

Reazione	Conversione
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{EtOH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Glucose} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Mannose} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Galactose} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Xylose} + 5 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Arabinose} + 5 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Glucose oligomer} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Mannose oligomer} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Galactose oligomer} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Xylose oligomer} + 5 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Arabinose oligomer} + 5 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{HMF} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Furfural} + 5 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Acetic Acid} + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Ammonium Acetate} + 2,75 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 0,5 \text{N}_2 + 3,5 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + 0,5 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{H}_2\text{S} + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{Glucan})_n + 6n \text{O}_2 \rightarrow 6n \text{CO}_2 + 5n \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{Mannan})_n + 6n \text{O}_2 \rightarrow 6n \text{CO}_2 + 5n \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{Galactan})_n + 6n \text{O}_2 \rightarrow 6n \text{CO}_2 + 5n \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{Xylan})_n + 5n \text{O}_2 \rightarrow 5n \text{CO}_2 + 4n \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{Arabinan})_n + 5n \text{O}_2 \rightarrow 5n \text{CO}_2 + 4n \text{H}_2\text{O}$	100%
$n \text{Lignin} + 8,5n \text{O}_2 \rightarrow 8n \text{CO}_2 + 4n \text{H}_2\text{O}$	100%

## 4.6 TURBINA

Il calore sviluppato dalla combustione viene sfruttato per produrre vapore a 60 atmosfere come mostrato in Figura 4.13.

Il calore a più alta temperatura viene utilizzato per il 72,5% per far evaporare l'acqua e per il 27,5% per surriscaldare il vapore. Viene stimata una perdita di calore ad alta temperatura del 20%.

I fumi uscenti a 555°C dal combustore vengono sfruttati per preriscaldare l'acqua compressa a 60 atmosfere fino alla temperatura di ebollizione. I fumi vengono sfruttati fino ad una temperatura di circa 215°C nell'ottica di prevedere ancora un trattamento depurativo, omissso dalla presente simulazione, per la rimozione di inquinanti quali  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ .

Il vapore surriscaldato viene fatto espandere in turbina per produrre elettricità, fino ad una pressione di 6 atmosfere. Alla turbina viene imposta una efficienza isoentropica dell'85% e un'efficienza meccanica dell'86% [71]. Il vapore così ottenuto viene in parte inviato nella sezione di pretrattamento (30,8%), in parte inviato ai ribollitori delle colonne (65,8%) e per la rimanente parte condensato. La sezione è progettata per produrre l'esatta quantità (ed alla massima pressione) di vapore necessario per il pretrattamento e per il calore da fornire alle colonne di distillazione, di modo che solo un leggero eccesso (circa 3,5% del vapore totale prodotto) venga semplicemente condensato prima di continuare il circolo del vapore. Il vapore utilizzato nelle colonne di distillazione viene recuperato in forma di condensa mentre il vapore inviato al pretrattamento viene rimpiazzato da nuova acqua.

I parametri valutati in questa sezione sono: la temperatura di uscita dei fumi caldi, la frazione di calore ad alta temperatura da inviare al surriscaldamento del vapore prodotto (e la rimanente usata per la produzione di vapore), il vapore necessario per il pretrattamento e quello necessario ai ribollitori.

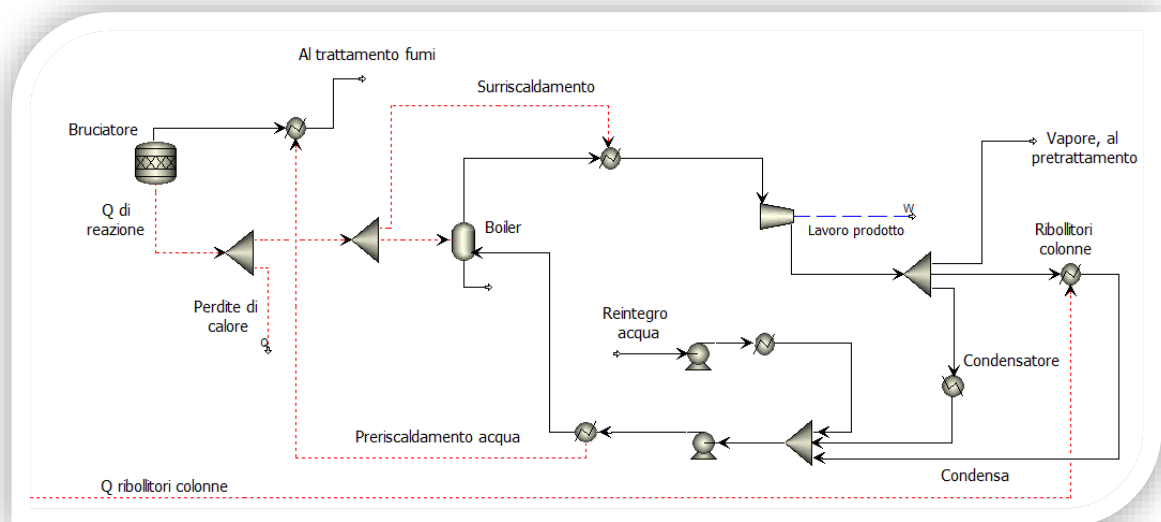


Figura 4.13 Turbina e ciclo del vapore.



## 4.7 VALUTAZIONI ENERGETICHE

Come affermato in precedenza, il ciclo del vapore è progettato in modo da produrre il vapore necessario al sostentamento energetico dell'impianto, con un leggero eccesso. Si sceglie di fornire calore con vapore a 6 atmosfere e 277°C, idoneo allo scambio termico nel range di temperature presente nel processo. Il pretrattamento richiede 67 kg/h di vapore, mentre le colonne di distillazione richiedono 143 kg/h per un totale di 210 kg/h.

La combustione della lignina e dei composti secondari prodotti nel processo è sufficiente a generare il vapore necessario ad una pressione di 60 atmosfere e surriscaldato a 560°C. Nella simulazione si propone una turbina che porti il vapore da 60 atmosfere fino alla pressione di 6 atmosfere e che permette la generazione di più di 30,5 kW di lavoro. Nelle sezioni di processo sono inserite solo due pompe, una per comprimere l'acqua nel pretrattamento ed una per comprimere l'alimentazione delle colonne, con un consumo totale inferiore agli 80 W. Nel ciclo del vapore la pompa che porta a 60 atmosfere l'acqua consuma 1,6kW. Pur considerando eventuali ulteriori consumi di agitazione nei reattori, l'inserimento di altre pompe che compensino le perdite di carico non considerate nella simulazione e stimando un consumo per la separazione con setacci molecolari e per la riduzione di pezzatura, l'energia fornita dalla pompa è ampiamente sufficiente a ricoprire tutti i consumi dell'impianto e l'eccesso può essere destinato alla rete elettrica. Nell'impianto l'unica operazione che richiede di fornire calore oltre alle colonne di distillazione è il pretrattamento, il quale però viene fornito tutto da vapore generato nella sezione della turbina e non viene quindi valutata nessuna complicazione impiantistica di integrazione energetica ottenibile attraverso la pinch analysis.

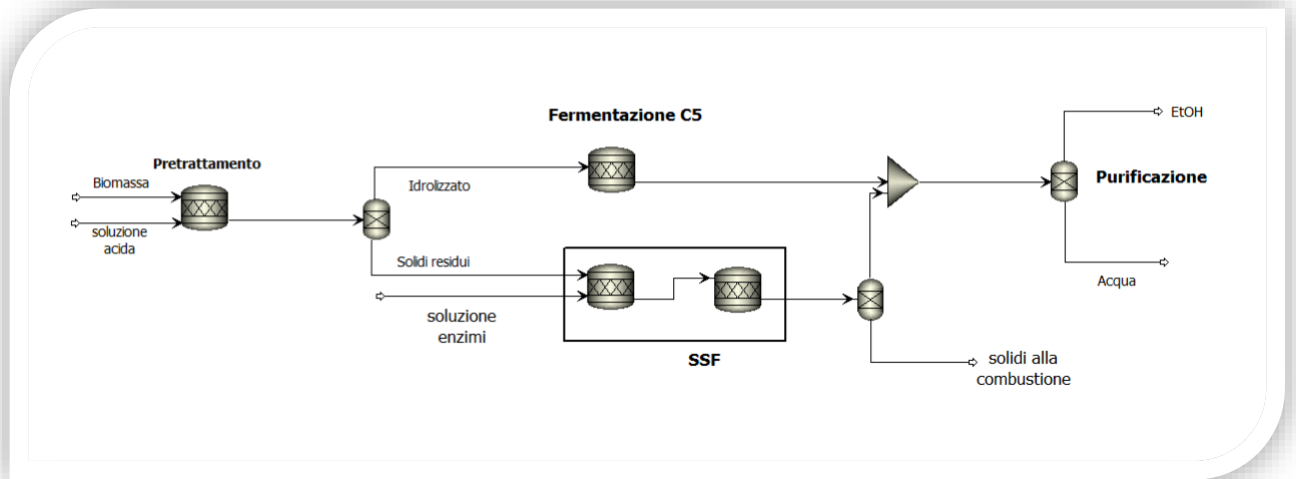
## 4.8 CONFRONTO TRA SUBSTRATI DIVERSI

Da una simulazione semplificata dell'impianto che assume la biomassa costituita solo da cellulosa, xilani e lignina (tutto il resto viene considerato ceneri) si valuta che impatto ha la composizione della biomassa iniziale sulla produttività dell'impianto. In questa simulazione non si considerano la formazione di inibitori né oligomeri e la sezione di purificazione non è studiata in termini di consumi energetici ma solo di efficienza di separazione, imposta come recupero pari al 99% dell'etanolo prodotto. Il flowsheet della simulazione è illustrata in Figura 4.14. Le reazioni di saccarificazione e fermentazione con relative conversioni assunte nella simulazione semplificata sono riassunte in Tabella 4.9.

Come corrente in ingresso al processo si implementano una alla volta le composizioni descritte nella Tabella 3.3 corrispondenti a tre tipologie di biomassa lignocellulosica differenti: la switchgrass (*Panicum virgatum*), il miscanthus (*Mischantus x Giganteus*) e la canna comune (*Arundo donax*). Quest'ultima è stata utilizzata anche per le altre configurazioni proposte.

**Tabella 4.9** Reazioni e relative conversioni per la simulazione semplificata.

Operazione	Reazione	Conversione
Pretrattamento	$(\text{Glucan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Glucose}$	8%
	$(\text{Xylan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Xylose}$	85%
Saccarificazione	$(\text{Glucan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Glucose}$	90%
Fermentazione C5	$3 \text{ Xylose} \rightarrow 5 \text{ EtOH} + 5 \text{ CO}_2$	85%
Fermentazione C6	$\text{Glucose} \rightarrow 2 \text{ EtOH} + 2\text{CO}_2$	90%



**Figura 4.14** Simulazione semplificata per la valutazione della variazione in resa di etanolo al variare della biomassa in ingresso al processo.



# Capitolo 5 – Seconda configurazione impiantistica

## 5.1 PANORAMICA DEL PROCESSO

La seconda configurazione, schematizzata in Figura 5.1, prevede un pretrattamento costituito da due fasi: autoidrolisi e trattamento con deep eutectic solvents (DES). La scelta è stata guidata dalla volontà di ideare un processo in grado di separare le tre componenti strutturali della biomassa (cellulosa, emicellulose e lignina) in modo da poterle valorizzare al meglio. Le informazioni riguardanti i deep eutectic solvents reperibili in letteratura sono discordanti sulla loro azione nei confronti della frazione emicellulosica: alcune fonti riferiscono che abbiano effetto solo sulla lignina, lasciando l'olocellulosa intatta (come ad esempio [83, 84]), altre affermano che gran parte delle emicellulose viene solubilizzata insieme alla lignina ([60, 85]). Si è quindi optato per una configurazione che preveda un primo step di pretrattamento che rimuova selettivamente le emicellulose e che sia possibilmente poco oneroso e pulito, come l'autoidrolisi. La frazione solida, costituita da cellulosa e lignina, viene a questo punto trattata con gli innovativi deep eutectic solvents, considerati i più economici ed ecologici tra i pretrattamenti che sfruttano l'azione di solventi [60].

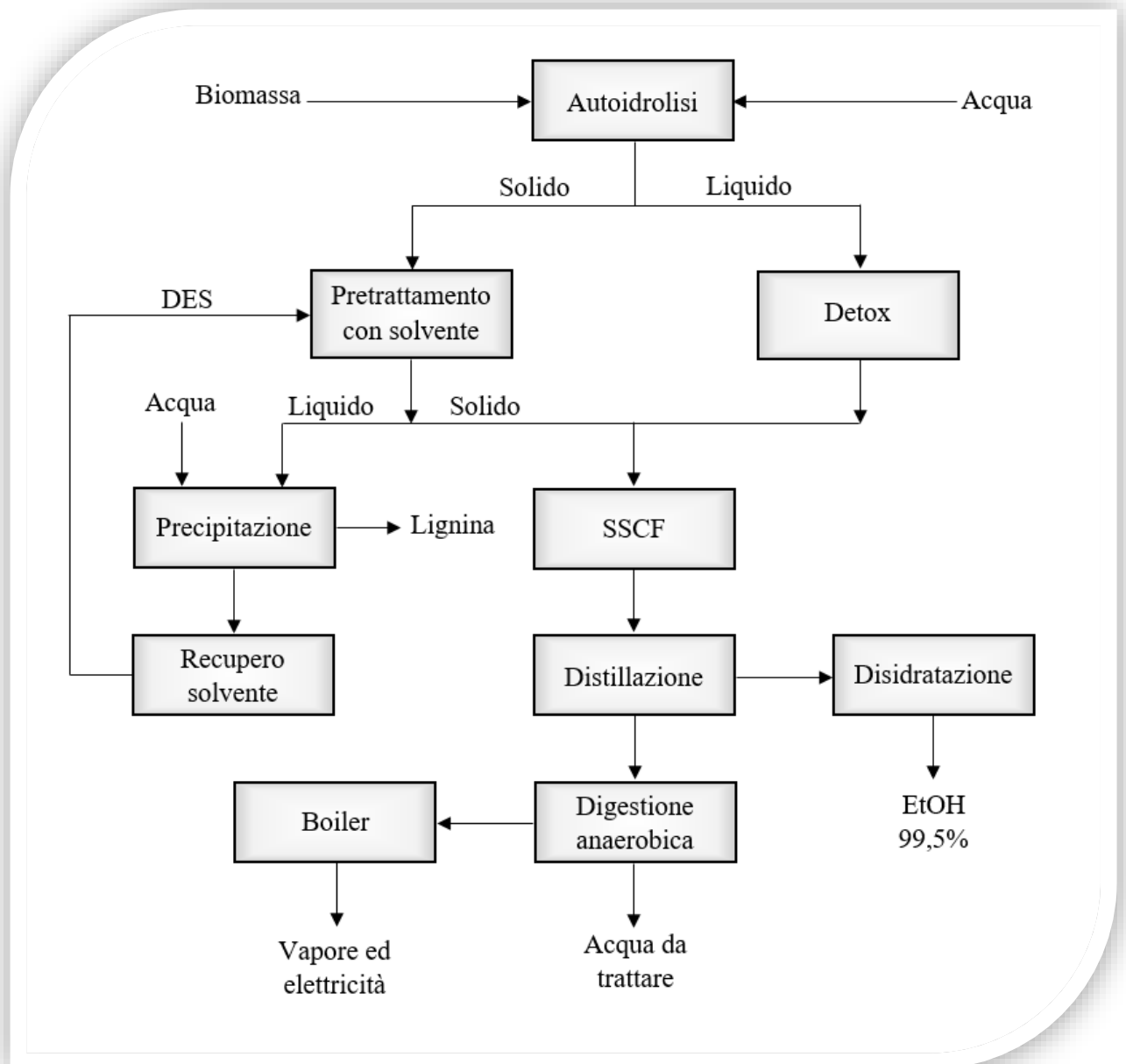
La frazione zuccherina liquida è sottoposta ad uno step di detossificazione, anche se l'autoidrolisi potenzialmente genera inibitori in quantità inferiore rispetto ai pretrattamenti acidi. La saccarificazione è accoppiata con la co-fermentazione di tutti gli zuccheri in un unico reattore (SSCF). L'etanolo prodotto viene recuperato ad una concentrazione prossima a quella azeotropica grazie a due colonne di distillazione e viene poi disidratato con setacci molecolari. I solidi residui separati dalla prima colonna vengono sottoposti a digestione anaerobica e il biogas prodotto viene bruciato per produrre vapore.

## 5.2 PRETRATTAMENTO

Come nella configurazione precedente, nella simulazione viene previsto l'utilizzo di 100 kg/h di biomassa secca (*Arundo donax*) già sminuzzata. Il pretrattamento impiega grandi quantità di acqua, l'umidità della biomassa può quindi essere inclusa andando a sottrarla all'acqua da inviare al processo. Come introdotto, il pretrattamento consta di un primo reattore di autoidrolisi ed un secondo in cui la biomassa viene processata con deep eutectic solvents.

### 5.2.1 Autoidrolisi

L'autoidrolisi è un pretrattamento che non impiega composti chimici, ma solo acqua. Questa operazione coinvolge principalmente le emicellulose, con un minimo impatto sulla lignina [44] e può essere implementata in un ampio range di temperature (che parte dai 130°C fino ai 230°C) e tempi (da pochi secondi a ore) [47]. Confrontando più fonti ([44, 47, 86, 87]) si valuta come temperature troppo elevate e tempi lunghi portino ad una diminuzione della quantità di zuccheri fermentabili a causa della formazione di inibitori. Mediando i valori delle varie pubblicazioni si opta per una temperatura di 190°C per un tempo con un rapporto solido liquido di 1:10.



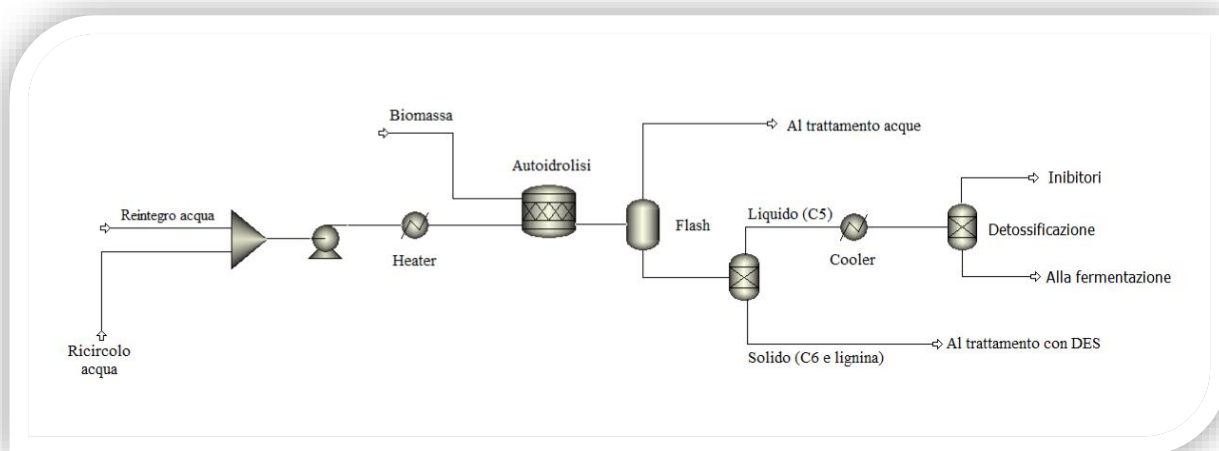
**Figura 5.1** Schema a blocchi dell'impianto.

La simulazione dell'autoidrolisi è illustrata in Figura 5.2 in cui si mostra come all'alimentazione solida viene aggiunta acqua fino ad una concentrazione del 10%<sub>w</sub> circa. Il 30% dell'acqua necessaria proviene da un ricircolo interno costituito dal fondo della seconda colonna di distillazione. Il ricircolo si trova ad una temperatura di 113°C e 1,6 atm. L'acqua deve essere compressa fino a 12 atm e riscaldata in uno scambiatore fino a 190°C, temperatura necessaria per l'autoidrolisi. Il consumo della pompa è di circa 0,5 kW. Il reattore viene simulato come un RStoic adiabatico in cui si trascurano eventuali perdite di carico. Le reazioni che avvengono nell'apparecchiatura sono elencate nella Tabella 5.1. Data l'assenza di informazioni riguardanti gli oligomeri, in questa simulazione si valutano solo le conversioni dei polimeri a monomeri, assumendo che eventuali polisaccaridi vengano poi degradati nell'operazione di saccarificazione enzimatica. All'uscita del reattore, la corrente di processo viene raffreddata

fino a 120°C in un flash adiabatico, la pressione scende a circa 2 atm. In testa al flash il vapore non può essere utilizzato come acqua di processo in quanto contiene elevate quantità di inibitori per le reazioni di fermentazione, ma può essere fatto condensare in un economizzatore per recuperare calore prima di essere inviato al trattamento anaerobico. Insieme al vapore viene infatti rimosso circa il 50% di furfurale. La corrente uscente dal fondo del flash viene poi separata in frazione liquida e solida. La separazione viene considerata ideale.

La frazione liquida contenente le emicellulose idrolizzate viene sottoposta ad un trattamento di detossificazione con carboni attivi per eliminare gli inibitori (acido acetico e furfurale) dopo esser stata raffreddata a 32°C. Nella simulazione viene considerata una rimozione totale di questi composti, l'unità viene descritta come un separatore ideale.

La frazione solida costituita da lignina e cellulosa viene inviata alla seconda fase di pretrattamento per separare le due componenti grazie all'azione dei deep eutectic solvents.



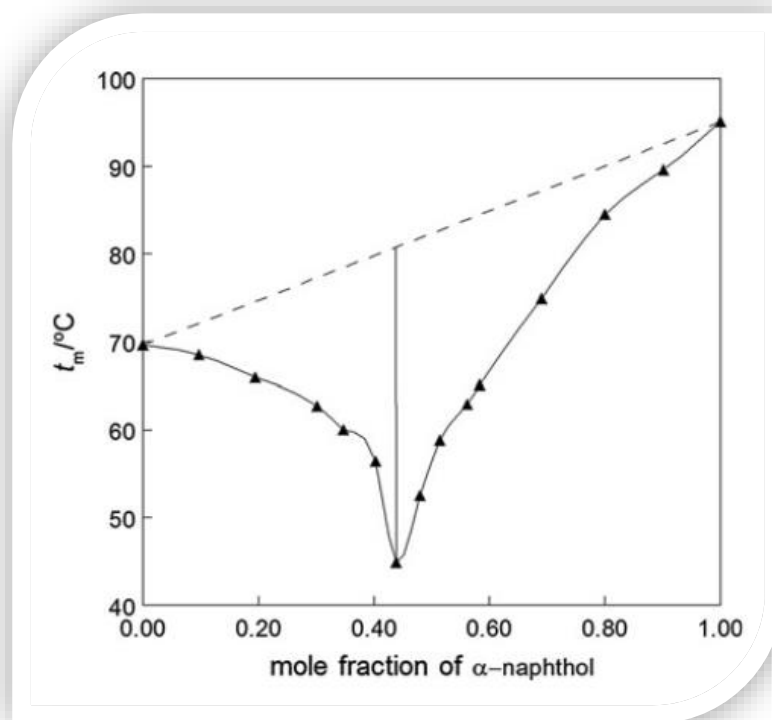
**Figura 5.2** Sezione di autoidrolisi.

**Tabella 5.1** Reazioni di autoidrolisi e relative conversioni.

Reazione	Conversione
$(\text{Glucan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Glucose}$	25%
$(\text{Xylan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Xylose}$	85%
$(\text{Arabinan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Arabinos}$	85%
$(\text{Galactan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Galactose}$	85%
$(\text{Mannan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Mannose}$	85%
$\text{Acetate} \rightarrow \text{Acetic Acid}$	100%
$(\text{Xylan})_n \rightarrow n \text{ Furfural} + 2n \text{ H}_2\text{O}$	5%
$(\text{Arabinan})_n \rightarrow n \text{ Furfural} + 2n \text{ H}_2\text{O}$	5%
$(\text{Lignin})_n \rightarrow n \text{ Soluble Lignin}$	10%

## 5.2.2 Trattamento con deep eutectic solvents

I deep eutectic solvents sono composti in grado di portare selettivamente in soluzione la lignina. I DES sono miscele di composti che instaurano interazioni intermolecolari e ad un determinato rapporto molare un particolare reticolo. La miscela è caratterizzata da una temperatura di fusione eutettica, inferiore a quella dei singoli componenti che costituiscono la miscela. L'aggettivo "deep" deriva dal fatto che la curva della temperatura di fusione in funzione della composizione presenta una cuspidi particolarmente profonda al punto eutettico dato che la temperatura di fusione in questo punto è molto minore di quella dei composti puri [58]. Un esempio diagramma di fase per un solvente eutettico profondo è presentato in Figura 5.3. A differenza degli ILs in cui le interazioni sono ioniche, nei solventi eutettici le interazioni sono dovute a legami ad idrogeno e sono quindi preparati miscelando HBDs (Hydrogen Bonding Donors) con HBAs (Hydrogen Bonding Acceptors) [84].



**Figura 5.3** Diagramma di fase solido-liquido per la miscela binaria costituita da 1-naftolo e 2-nitroanilina. La linea tratteggiata unisce i punti di fusione dei due composti e rappresenta l'andamento ideale delle miscele; la linea verticale rappresenta la distanza dell'eutettico. Immagine tratta da [88].

Z. Guo *et al.* [60] afferma che sottoponendo la biomassa all'azione di una miscela di betaina e acido lattico in proporzione molare 1:2 per 2 ore a 120°C, l'89% della lignina viene disciolta mentre solo il 12% della cellulosa viene portata in soluzione. Anche ipotizzando che quasi tutta la frazione di emicellulose finisse in soluzione, come descritto da Z. Guo *et al.* [60], lo step precedente di autoidrolisi ha permesso di recuperarla in anticipo.

Questi solventi sono composti che non sono presenti nel database di Aspen Plus e in letteratura non sono stati trovati i parametri necessari per l'utilizzo di DES a base di betaina. Per una simulazione verosimile è stato scelto l'utilizzo di un solvente eutettico più comune: una miscela di cloruro di colina e urea in proporzione molare 1:2 (ChCl/Urea 1:2 - Reline). Per tale solvente sono stati cercati in letteratura i parametri per meglio descriverlo in Aspen: sono stati reperiti

da [89] e [90] (1) peso molecolare; (2) temperatura di ebollizione; (3) temperatura critica; (4) pressione critica; (5) volume critico; (6) fattore acentrico di comprimibilità; (7) temperatura di solidificazione; (8) capacità termica del gas ideale; (9) tensione di vapore; (10) tensione superficiale; (11) viscosità; (12) volume molare. Le prime sette proprietà sono parametri che non dipendono dalla temperatura mentre gli ultimi quattro sono grandezze che devono essere descritte come funzioni della temperatura. I valori utilizzati per le proprietà non dipendenti dalla temperatura sono elencati in Tabella 5.2 mentre per le grandezze funzioni della temperatura sono state descritte le relazioni usate in Tabella 5.3 e i valori dei parametri in Tabella 5.4.

**Tabella 5.2** Proprietà che non dipendono dalla temperatura.

N°	Grandezza	Valore	Unità di misura
1	MW	86,58	-
2	T <sub>eb</sub>	445,6	K
3	T <sub>c</sub>	644,4	K
4	P <sub>c</sub>	4,935	MPa
5	V <sub>c</sub>	0,661	cm <sup>3</sup> /mol
6	ω	0,952	-
7	T <sub>s</sub>	285,15	K

**Tabella 5.3** Proprietà dipendenti dalla temperatura e relative equazioni. Tr temperatura ridotta, ottenuta come T/T<sub>c</sub> con le temperature espresse in K.

N°	Grandezza	Equazione
8	CPIG	$C_p = C_1 + C_2T + C_3T^2$
9	WAGNER	$\ln(P_r) = \frac{C_1(1 - T_r) + C_2(1 - T_r)^{1,5} + C_3(1 - T_r)^{2,5} + C_4(1 - T_r)^5}{T_r}$
10	SIGDIP	$\sigma = C_1(1 - T_r)^{(C_2 + C_3T_r)}$
11	MULAND	$\ln(\eta) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln(T)$
12	VLPO	$V_m = C_1 + C_2T + C_3T^2$



**Tabella 5.4** Parametri utilizzati nelle equazioni al fine di ottenere il risultato nelle unità di misura indicate per ChCl/Urea (1:2).

N°	Unità di misura	Parametri			
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
8	Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	247,4	-0,5633	1,141x10 <sup>-3</sup>	-
9	-	109,29	-308,4	484,22	-1009,34
10	mN/m	97,26	0,5143	0,8688	-
11	cP	-297,3	19799	10,48	-
12	cm <sup>3</sup> /mol	63,81	0,0252	0	-

Per la tensione di vapore (equazione 9 della Tabella 5.3) è stata trovata anche la relazione alternativa:

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T + C_3} \quad (5.1)$$

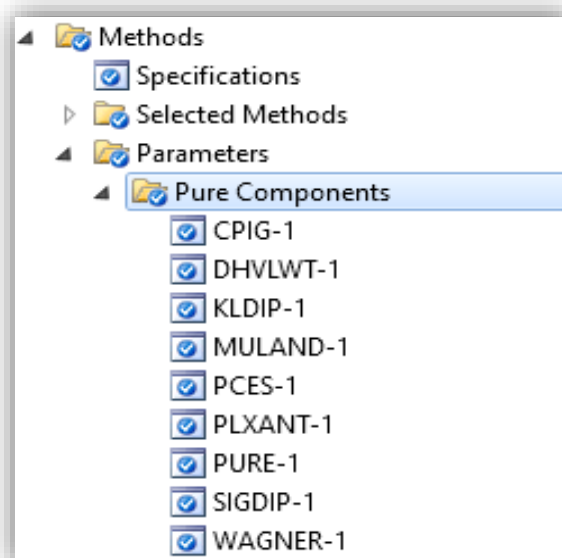
L'equazione 5.1 rappresenta l'equazione di Antoine e corrisponde al parametro PLXANT su Aspen. Per descrivere correttamente il solvente ChCl/Urea 1:2 il parametro C<sub>1</sub> assume valore 68746 e il parametro C<sub>2</sub> -1975445 mentre C<sub>3</sub> è nullo. Il risultato ottenuto è in Pa mentre la temperatura, come nelle tabelle, sono in K.

Nella simulazione non è sufficiente inserire i parametri del solvente in termini di sostanza pura, ma è anche necessario i parametri di interazione binaria per il modello NRTL per la miscela Reline-Acqua-Etanolo. Per le equazioni del modello si rimanda alle equazioni 3.1, 3.2 e 3.3. L'interazione acqua-etanolo è presente nel database di Aspen ma è comunque necessario inserire i valori di interazione tra DES e acqua e tra DES e alcol; si è preferito quindi utilizzare valori reperiti in letteratura anche per la coppia etanolo-acqua [90]. I parametri di interazione utilizzati nella simulazione sono indicati in Tabella 5.5. Per verificare la validità dei parametri è stata costruita la curva T-xy della miscela acqua-etanolo presentata al Capitolo 2.1, che ha dato i risultati in accordo con la letteratura.

**Tabella 5.5** Parametri di interazione binaria per il modello NRTL per etanolo-acqua-DES.

Componente i	Componente j	a <sub>ij</sub>	a <sub>ji</sub>	b <sub>ij</sub>	b <sub>ji</sub>	c <sub>ij</sub>
Ethanol	Water	0	0	-29.23	613.42	0.3
Water	ChCl/Urea (1:2)	0	0	145.90	-672.84	0.3
Ethanol	ChCl/Urea (1:2)	0	0	2698.22	502.65	0.3

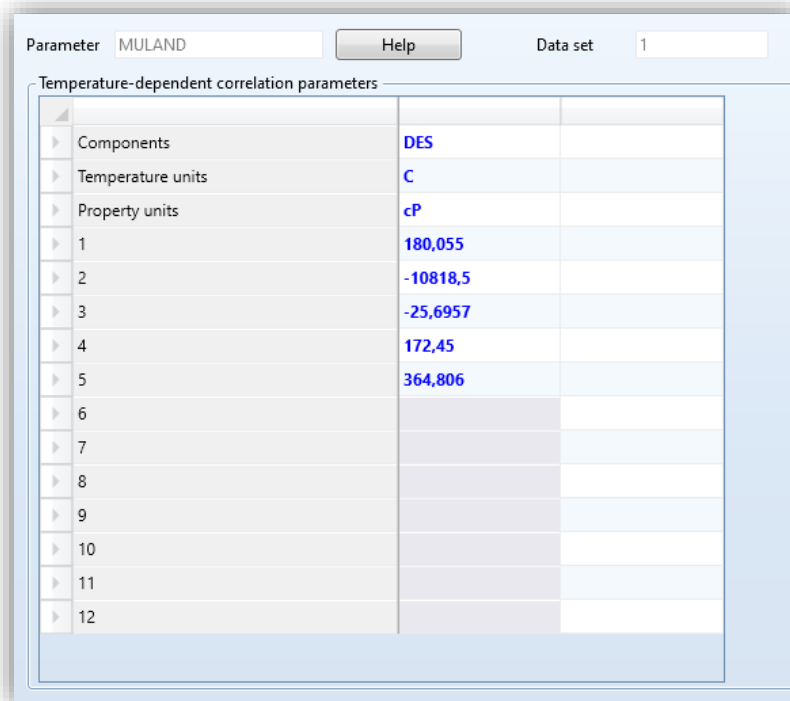
Nella Figura 5.4 è mostrata la cartella in cui sono stati inseriti i parametri del solvente puro, nella Figura 5.5 è mostrato il layout delle proprietà non dipendenti dalla temperatura ed in Figura 5.6 un esempio di layout per le proprietà dipendenti dalla temperatura. In Figura 5.7 viene riportata la schermata per i parametri di interazione binaria per il modello NRTL.



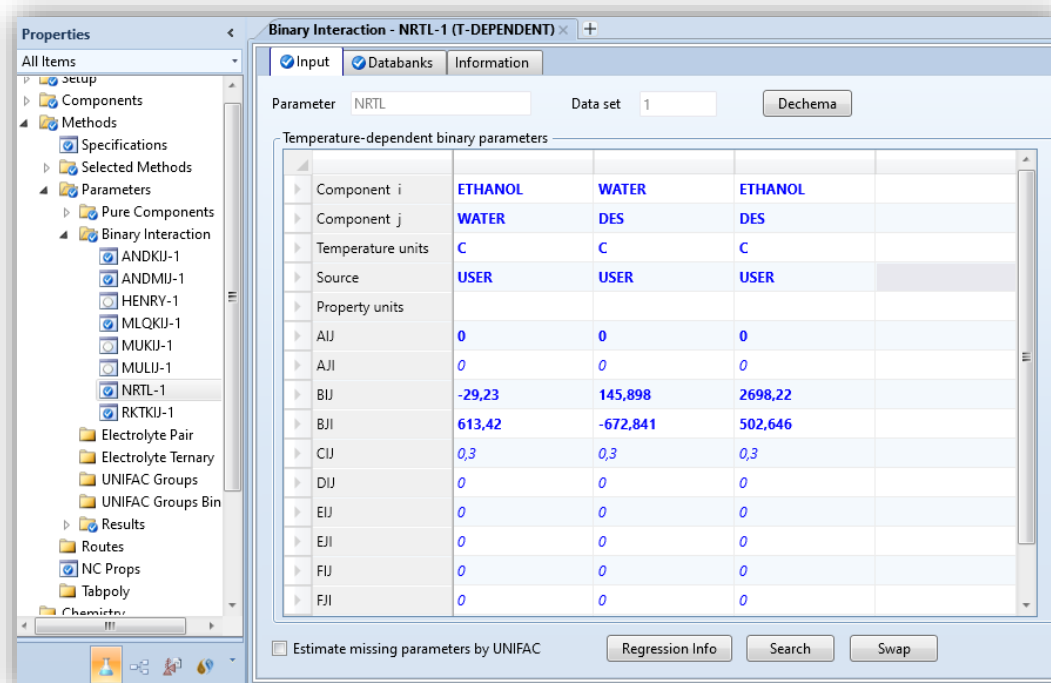
**Figura 5.4** Cartella per l’inserimento dei parametri dei composti “User defined”.

Pure component scalar parameters					
	Parameters	Units	Data set	Component	Component
				DES	
▶	MW		1	86,58	
▶	TB	K	1	445,6	
▶	TC	K	1	644,4	
▶	PC	bar	1	49,35	
▶	VC	cc/mol	1	0,661	
▶	OMEGA		1	0,952	
▶	FREEZEPT	K	1	285,15	
▶					

**Figura 5.5** Layout della sezione di inserimento delle proprietà scalari per il deep eutectic solvent.



**Figura 5.6** Esempio di layout della sezione di inserimento dei parametri che descrivono le proprietà dipendenti dalla temperatura. Parametri per la tensione superficiale del solvente eutettico. Il quarto parametro indica l'inizio del range di temperatura per cui si può ritenere valida la correlazione, il quinto è l'estremo superiore del range di temperatura (in questo esempio da 172°C a 365°C)



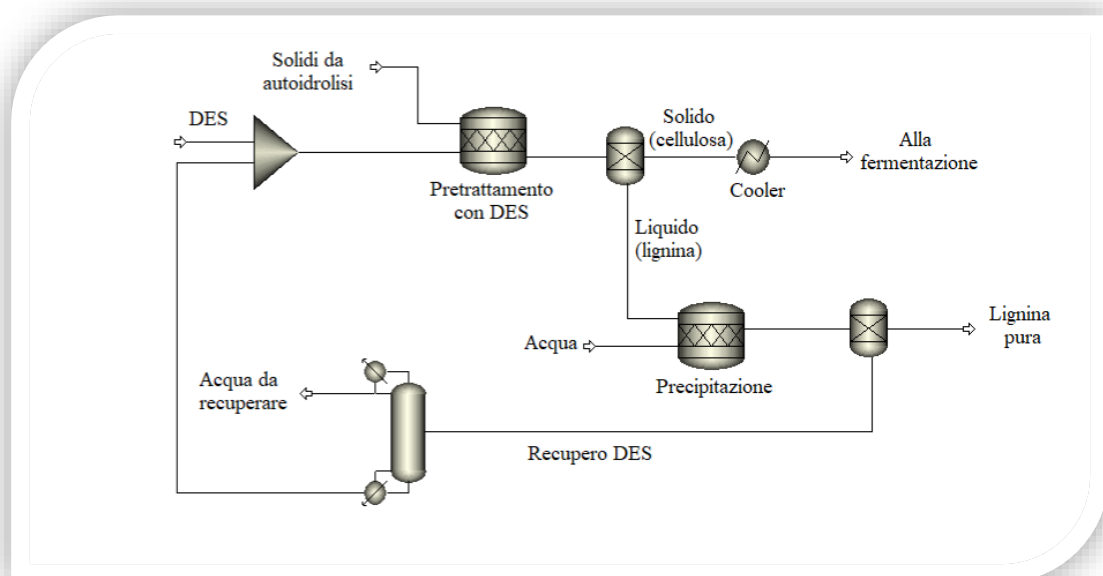
**Figura 5.7** Layout della sezione di inserimento dei parametri che descrivono l'interazione binaria per il modello NRTL. Miscela acqua-etanolo-DES

Grazie ai parametri inseriti è stato possibile simulare il pretrattamento con DES alle condizioni indicate da Z. Guo *et al.* [60] di 120°C con un rapporto in massa DES-solidi 1:20 equivalenti a circa 1200 kg/h di solvente. La simulazione della sezione è illustrata in Figura 5.8 mentre in Tabella 5.6 sono elencate le reazioni di dissoluzione implementate nel reattore, simulato come RStoic adiabatico.

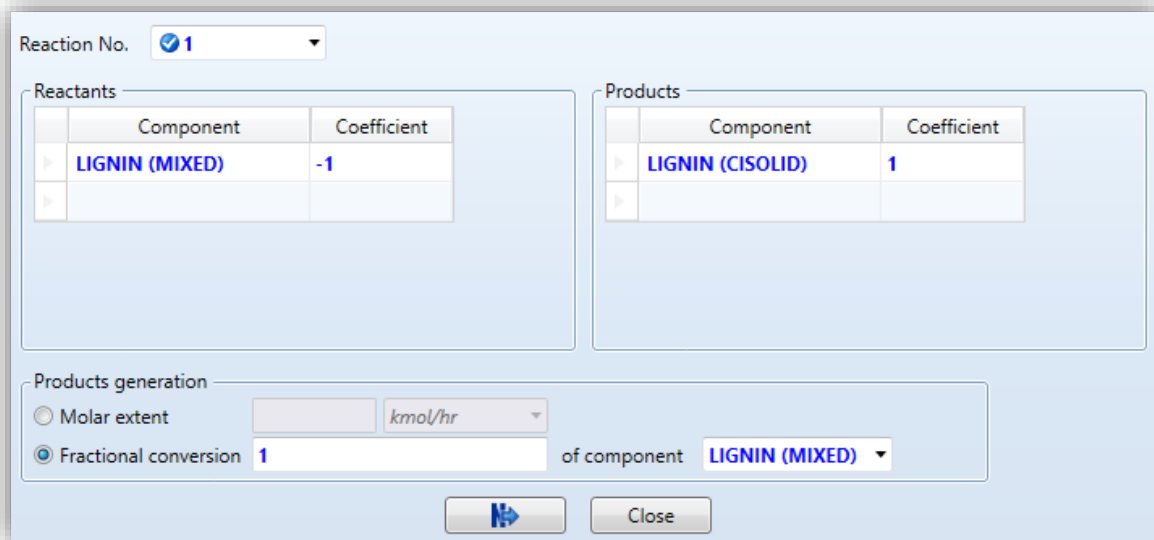
La frazione solida viene raffreddata a 32 gradi e unita a quella liquida detossificata, la corrente risultante viene inviata alla sezione successiva in cui avverranno la saccarificazione della cellulosa e la fermentazione degli zuccheri. La lignina disciolta nella frazione liquida viene fatta precipitare grazie ad un controsolvente, in questo caso acqua. Questa operazione viene simulata in un reattore RStoic adiabatico in cui viene implementata la reazione di passaggio della lignina dalla fase soluzione (substream “mixed”) a quella solida (substream “CISOLID”) illustrata in Figura 5.9.

**Tabella 5.6** Reazioni implementate nel reattore di pretrattamento con DES.

Reazione	Conversione
$(\text{Glucan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Glucose}$	12%
$(\text{Xylan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Xylose}$	93%
$(\text{Arabinan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Arabinos}$	93%
$(\text{Galactan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Galactose}$	93%
$(\text{Mannan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Mannose}$	93%
$(\text{Lignin})_n \rightarrow n \text{ Soluble Lignin}$	88,7%

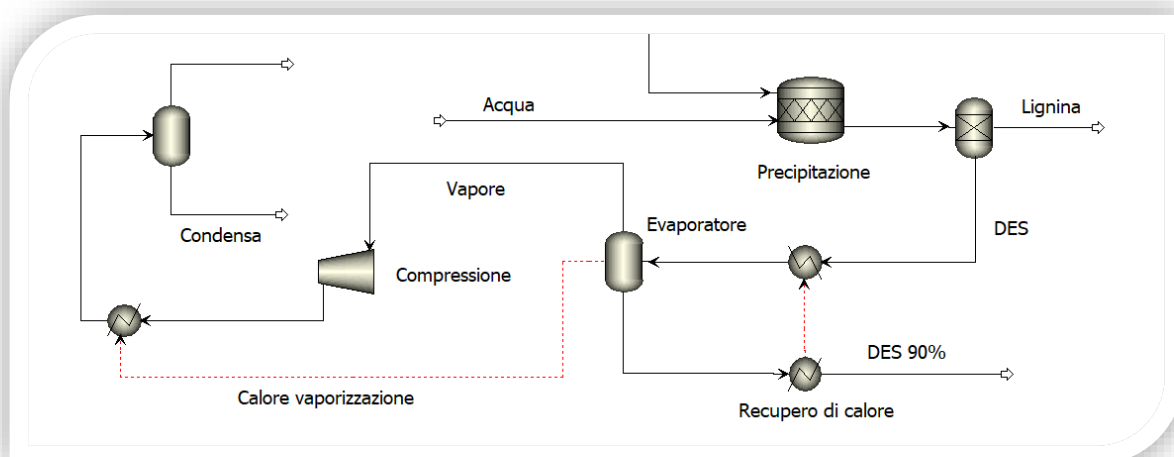


**Figura 5.8** Sezione di pretrattamento con DES e loro recupero.



**Figura 5.9** Reazione di precipitazione della lignina su Aspen Plus.

Il solvente deve essere separato dall'acqua per poter essere riutilizzato. Su scala di laboratorio il metodo più utilizzato è l'evaporazione sotto vuoto (nota) ma su scala di impianto industriale è una soluzione troppo onerosa. Per l'operazione di recupero vengono studiate quindi due opzioni ritenute fattibili: la ricompressione meccanica del vapore (MVR – Mechanical Vapor Recompression) e la distillazione. Nell'operazione di MVR una soluzione da concentrare sfrutta come calore necessario per l'evaporazione quello fornito dal proprio stesso vapore ricompresso. Come illustrato in Figura 5.10 la soluzione, nel caso della nostra simulazione costituita da acqua e DES, viene preriscaldata e successivamente inviata nell'evaporatore. Il vapore prodotto viene compresso con conseguente innalzamento della temperatura, fino ad un valore tale da renderlo nuovamente utilizzabile come sorgente di calore per l'evaporatore. Una volta avviato il processo, l'unica richiesta energetica è l'elettricità necessaria al funzionamento del compressore.

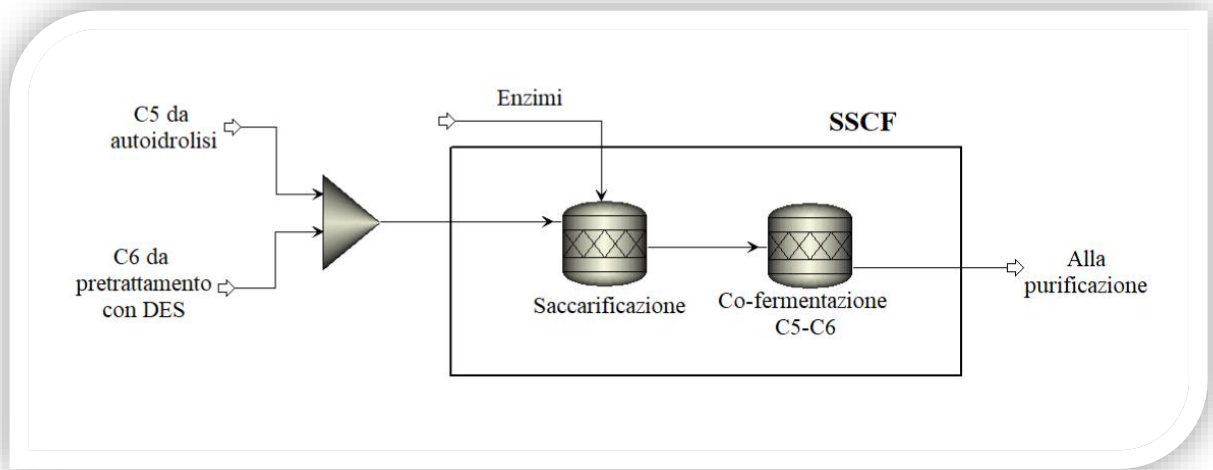


**Figura 5.10** Simulazione dell'unità di Mechanical Vapor Recompression (MVR).

Confrontando la spesa energetica del compressore con quella prodotta nella sezione della turbina appare evidente come quest'ultima non sia sufficiente e richiederebbe l'acquisto esterno (da una prima analisi per un recupero di solvente puro al 90% occorrono più di 100 kW di potenza al compressore mentre la turbina genera 10 kW. Considerando che in una bio-raffineria le fonti di calore sono solitamente facilmente accessibili (ad esempio attraverso la combustione di parte della biomassa), si preferisce scegliere l'opzione della colonna di distillazione con 4 piatti, rapporto di riflusso molare pari a 2 e rapporto tra distillato e alimentazione di 0,9 al fine di ottenere un recupero di solvente del 99,5% in coda. Al ribollitore è richiesto un calore di 2,1 MW. Il solvente recuperato viene poi rinviato a monte del reattore che lo utilizza, con una piccola aggiunta di solvente fresco per compensare quello perso in testa alla colonna di distillazione. Il ricircolo proveniente dal fondo della colonna si trova ad una temperatura di circa 220°C e deve quindi essere raffreddato in uno scambiatore di calore fino alla temperatura di 120°C necessaria nel reattore.

### 5.3 SACCARIFICAZIONE E CO-FERMENTAZIONE

In questa sezione, illustrata in Figura 5.11, la cellulosa proveniente dal pretrattamento con solventi eutettici e la frazione liquida proveniente dall'autoidrolisi vengono unite per essere soggette ad un'unica operazione di saccarificazione e co-fermentazione (SSCF). La scelta di questa configurazione permette di avere un confronto con quella di SSF implementata nel processo con pretrattamento acido del capitolo 4. Per poter fare avvenire saccarificazione e fermentazione di zuccheri pentosi ed esosi nello stesso reattore è necessario un microorganismo in grado di metabolizzare entrambi gli zuccheri, che in natura non esistono e devono essere frutto di ingegnerizzazione, con conseguente innalzamento dei costi. I principali microorganismi geneticamente modificati sono *Zymomonas mobilis* e *Saccharomyces cerevisiae* [71] ai quali vengono aggiunti i tre geni dediti al metabolismo dello xilosio (xilosio reductasi, xilitolo deidrogenasi e xilulolo chinasi) [91]. Si noti che i microorganismi in questo caso si occupano solo delle reazioni di fermentazione elencate in Tabella 5.7 e che per la saccarificazione è necessario l'introduzione di enzimi, a differenza del consolidated bioprocessing (CBP) in cui il microorganismo è responsabile di tutte le reazioni di questa sezione, produzione di enzimi compresa. Microorganismi ed enzimi sono considerati forniti esternamente e quindi non viene simulata la sezione adibita alla loro produzione. La temperatura a cui opera l'unità di SSCF è di 32°C. Le reazioni di saccarificazione sono indicate in Tabella 5.7 mentre quelle di fermentazione nella Tabella 5.8. Per la simulazione il reattore di saccarificazione è implementato separatamente per permettere una miglior analisi dei risultati, ma nella pratica tutto avviene in un unico reattore. Dato che il pretrattamento di autoidrolisi si svolge ad un rapporto solido-liquido di 10:1 avrà una concentrazione di solidi e zuccheri minore rispetto altri pretrattamenti (7g di substrato ogni 100g di soluzione) e si è valutata l'idea di aggiungere un'unità di concentrazione tramite evaporatore. In letteratura si reperiscono spesso concentrazioni di solidi inferiori al 5% ([92]) e anche se per ovvie ragioni a diluizioni maggiori crescono i volumi in gioco, la spesa energetica dell'evaporatore non è giustificata e si decide di mantenere queste concentrazioni.



**Figura 5.11** Sezione di saccharificazione e co-fermentazione (SSCF).

**Tabella 5.7** Reazioni di saccharificazione e conversioni adottate.

Reazione	Conversione
$(\text{Glucan})_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ Glucose}$	90%
$(\text{Glucan})_n \rightarrow n \text{ Glucose oligomer}$	4%
$(\text{Glucan})_n + \frac{1}{2} n \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} n \text{ Cellobiose}$	1,2%
$\text{Cellobiose} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Glucose}$	100%

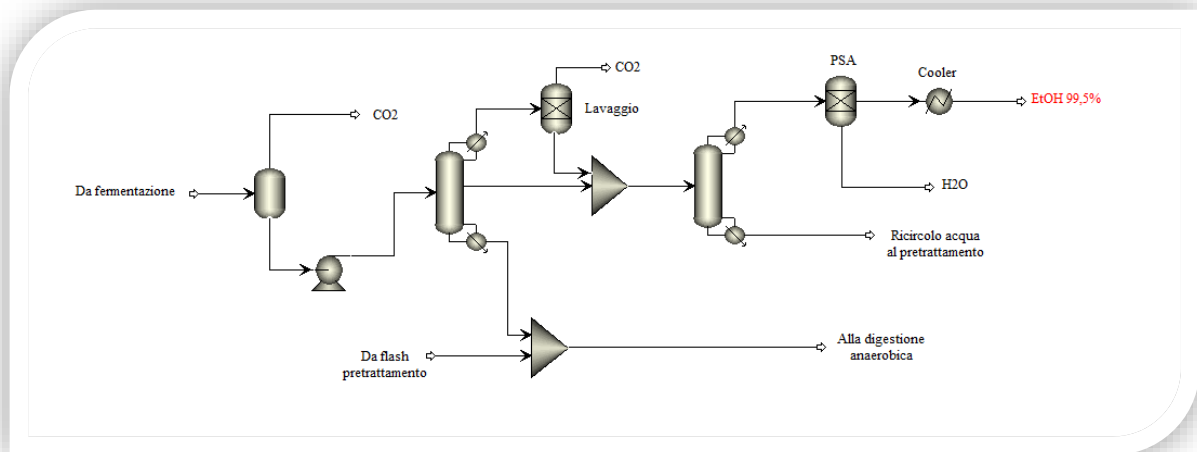
**Tabella 5.8** Reazioni di fermentazione e conversioni adottate.

Reazione	Conversione
$3 \text{ Xylose} \rightarrow 5 \text{ EtOH} + 5 \text{ CO}_2$	85%
$3 \text{ Arabinose} \rightarrow 5 \text{ EtOH} + 5 \text{ CO}_2$	85%
$\text{Glucose} \rightarrow 2 \text{ EtOH} + 2\text{CO}_2$	90%
$\text{Mannose} \rightarrow 2 \text{ EtOH} + 2\text{CO}_2$	90%
$\text{Galactose} \rightarrow 2 \text{ EtOH} + 2\text{CO}_2$	90%

## 5.4 PURIFICAZIONE DEL PRODOTTO

Come illustrato in Figura 5.12, dal brodo di fermentazione viene separato e concentrato l'etanolo fino ad ottenere un prodotto puro al 99,5% attraverso un flash, due colonne di distillazione e un'unità di separazione ad opera di setacci molecolari (PSA). Il 95,5% della  $\text{CO}_2$  prodotta durante la fermentazione viene rimosso in un flash adiabatico, l'anidride carbonica residua viene poi eliminata in testa alla prima colonna di distillazione. La corrente viene compressa a 2 atmosfere (con un consumo di 86,2 W), pressione ideale nella prima colonna di distillazione per minimizzare il problema delle incrostazioni mantenendo relativamente alto il

calore fornito al ribollitore. La prima colonna viene progettata per un recupero laterale del 99,5% di etanolo, al fine di ottenere un numero di piatti iniziale viene prima studiata la separazione attraverso un blocco DSTWU e successivamente lo studio più rigoroso con la colonna RadFrac. Per soddisfare le specifiche la colonna deve avere 17 piatti, la corrente laterale è estratta in fase liquida al terzo stadio di equilibrio, corrispondente al secondo piatto data la presenza di condensatore parziale che conta come primo. In testa si avrebbe una leggera perdita di etanolo che può essere evitata attraverso il lavaggio del distillato in una piccola torre in cui si recupera il 99% dell'etanolo inviato poi alla seconda colonna. Dal fondo della colonna viene rimossa la frazione solida insieme ad una minima perdita di etanolo; dato l'elevato contenuto di composti organici in questa corrente, questa non viene ricircolata ma inviata alla digestione anaerobica per produrre metano. La seconda colonna è progettata per recuperare in testa il 99,99% di etanolo ad una purezza del 94,5%, prossima alla concentrazione azeotropica. La colonna richiede 30 stadi di equilibrio, un rapporto di riflusso massico pari a 7 ed un rapporto distillato/alimentazione pari a 0,076. La corrente uscente dal fondo della seconda colonna è costituita principalmente da acqua e zuccheri disciolti e viene quindi ricircolata al pretrattamento favorendo così un recupero energetico e di materia. L'etanolo distillato in fase vapore viene inviato al blocco di pressure swing adsorption in cui viene disidratato per rispettare le specifiche richieste per essere impiegato come carburante. Attraverso analisi di sensitività vengono studiati i parametri che più influiscono sul calore necessario al ribollitore. La prima colonna richiede 89 kW, la seconda 55 kW.



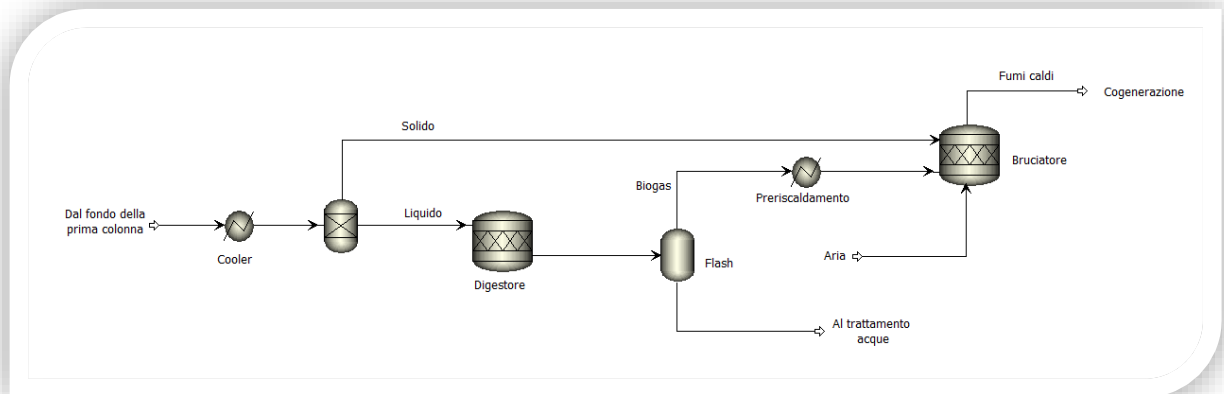
**Figura 5.12** Sezione di purificazione del prodotto.

## 5.5 DIGESTIONE ANAEROBICA E COMBUSTIONE

Alla sezione di digestione anaerobica, schematizzata in Figura 5.13, arrivano tutte le acque da trattare prima di poter essere riutilizzate, convogliate in un'unica corrente. La corrente viene raffreddata a 35°C, temperatura ottimale per le reazioni di digestione anaerobica elencate in Tabella 5.9. Prima di esser mandata al digestore, dalla corrente viene pressata la fase solida che viene asciugata fino ad un valore di umidità del 35-40%, limite richiesto dalla combustione; l'aria per l'essiccazione viene utilizzata poi come aria per il combustore. La frazione liquida viene digerita a CH<sub>4</sub> con conversioni stimate del 90%; il metano prodotto viene separato in un flash, preriscaldato ed inviato al combustore in cui, considerando un eccesso di aria del 15%, avvengono le reazioni complete di ossidazione elencate il Tabella 5.10. Considerando una



conversione del 100% viene trascurata la formazione di incombusti. La presenza di molecole contenenti zolfo portano ad SO<sub>2</sub>, unico inquinante considerato in questa simulazione, che dovrebbe andare incontro ad un'operazione di depurazione post combustione.



**Figura 5.13** Sezione di digestione anaerobica e combustione.

**Tabella 5.9** Reazioni di digestione e conversioni adottate nella simulazione

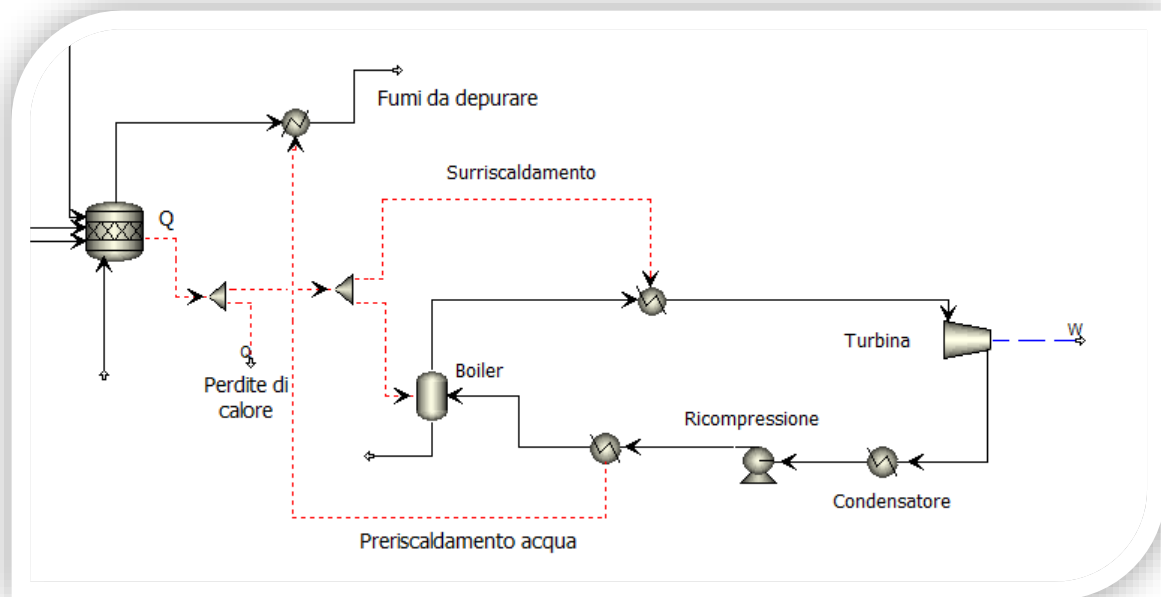
Reazione	Conversione
Glucose $\rightarrow$ 3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
Mannose $\rightarrow$ 3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
Galactose $\rightarrow$ 3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
2 Xylose $\rightarrow$ 5 CO <sub>2</sub> + 5 CH <sub>4</sub>	90%
2 Arabinose $\rightarrow$ 5 CO <sub>2</sub> + 5 CH <sub>4</sub>	90%
(Glucan) <sub>n</sub> + n H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3n CO <sub>2</sub> + 3n CH <sub>4</sub>	90%
(Mannan) <sub>n</sub> + n H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3n CO <sub>2</sub> + 3n CH <sub>4</sub>	90%
(Galactan) <sub>n</sub> + n H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 3n CO <sub>2</sub> + 3n CH <sub>4</sub>	90%
2 (Xylan) <sub>n</sub> + 2 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 5n CO <sub>2</sub> + 5n CH <sub>4</sub>	90%
2 (Arabinan) <sub>n</sub> + 2 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 5n CO <sub>2</sub> + 5n CH <sub>4</sub>	90%
2 Furfural + 6 H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 5 CO <sub>2</sub> + 5 CH <sub>4</sub>	90%
2 EtOH $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%
Aceti Acid $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	90%

**Tabella 5.10** Reazioni di combustione

Reazione	Conversione
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{EtOH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Glucose} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Mannose} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Galactose} + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Xylose} + 5 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Arabinose} + 5 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Furfural} + 5 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	100%
$\text{Acetic Acid} + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{Glucan})_n + 6n \text{O}_2 \rightarrow 6n \text{CO}_2 + 5n \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{Mannan})_n + 6n \text{O}_2 \rightarrow 6n \text{CO}_2 + 5n \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{Galactan})_n + 6n \text{O}_2 \rightarrow 6n \text{CO}_2 + 5n \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{Xylan})_n + 5n \text{O}_2 \rightarrow 5n \text{CO}_2 + 4n \text{H}_2\text{O}$	100%
$(\text{Arabinan})_n + 5n \text{O}_2 \rightarrow 5n \text{CO}_2 + 4n \text{H}_2\text{O}$	100%
$n \text{Lignin} + 8,5n \text{O}_2 \rightarrow 8n \text{CO}_2 + 4n \text{H}_2\text{O}$	100%

## 5.6 TURBINA

Il calore sviluppato dalla combustione viene sfruttato per produrre vapore a 60 atmosfere utilizzabile sia per le richieste energetiche dell'impianto, che per la generazione di elettricità. Il ciclo del vapore è mostrato in Figura 5.14. Ipotizzando una temperatura dei fumi di 500°C, una perdita di calore del 20% e una ripartizione di calore dedicato all'evaporazione 5 volte maggiore rispetto a quello di surriscaldamento vengono prodotti 67 kg di vapore che sono però insufficienti al sostentamento dell'intero processo. Si noti che la sola colonna di distillazione per il recupero del solvente consuma 2,1 MW. Il vapore surriscaldato viene inviato ad una turbina con efficienza isoentropica 85% ed efficienza meccanica 86% che, grazie al salto di pressione da 60 atm a 5,7 atm riesce a produrre circa 10 kW di energia elettrica. Il vapore deve poi essere condensato, a tal proposito viene valutato il calore da sottrarre, eventualmente utilizzabile per riscaldare le correnti di processo, che equivale a 41kW. Il calore del vapore è può essere usato per soddisfare parzialmente la richiesta termica del ribollitore nella prima colonna di distillazione dato che richiede 89 kW alla temperatura di 120°C.



**Figura 5.14** Turbina e ciclo del vapore

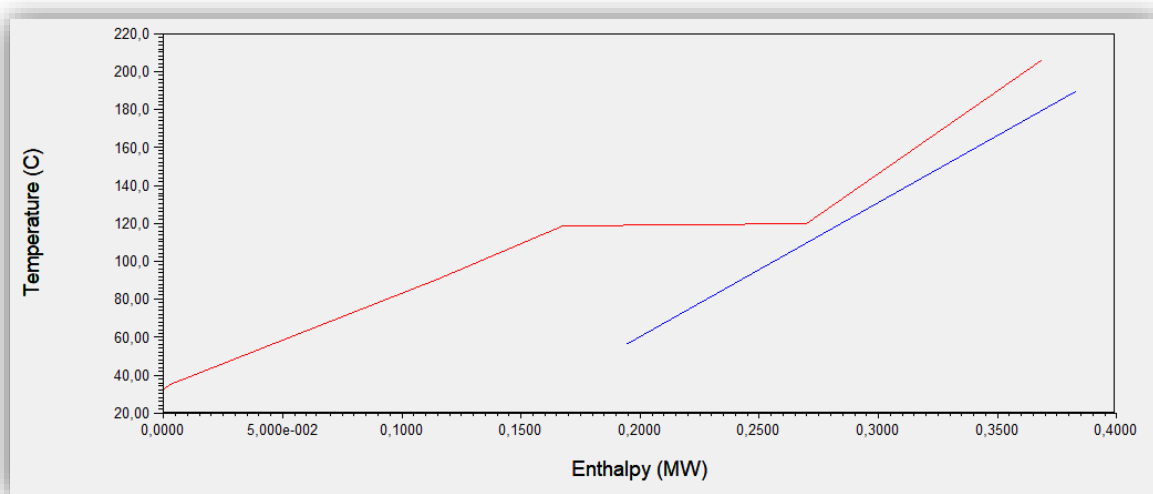
## 5.7 INTEGRAZIONE ENERGETICA

In questa configurazione l'energia termica da fornire dall'esterno è grande in quanto la sezione di recupero dei DES è molto onerosa e non avendo a disposizione la lignina come combustibile, la produzione di vapore nella sezione della turbina è inferiore. Per valutare possibili integrazioni di energetiche nel processo vengono implementate nel software Aspen Energy Analyzer (AEA) tutte le correnti che necessitano di essere riscaldate o raffreddate, come illustrato in Figura 5.15. Per ogni corrente viene definita la temperatura di ingresso e quella finale, la capacità termica o equivalentemente l'entalpia e il coefficiente di scambio termico. Per un'analisi di questo tipo viene imposto quello dell'acqua, pari a  $720 \text{ kJ}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot^\circ\text{C})$ . Le colonne di distillazione sono escluse dalla valutazione in quanto richiedono particolari accortezze. Vengono inoltre aggiunte le utilities disponibili, ipotizzate essere acqua di torre, vapore a basse e media pressione. Il software permette di studiare eventuali modifiche nella rete di scambiatori al fine di risparmiare utilities grazie alla combinazione di correnti di processo da riscaldare e da raffreddare. La ricerca di configurazioni per l'integrazione di energia tra le correnti di processo prende il nome di "*pinch analysis*" [93] e si è sviluppata in seguito alla crisi petrolifera. Prima di essa, grazie all'economicità delle fonti fossili, non c'era alcun interesse nel risparmiare calore in cambio dell'aggiunta di scambiatori perché questi sarebbero stati un costo maggiore.

Name		Inlet T [C]	Outlet T [C]	MCp [kJ/C-h]	Enthalpy [MW]	Segm.	HTC [kJ/h-m <sup>2</sup> -C]
Pretrattamento	↗	56,0	190,0	5054	0,1881		720,00
C5 cooling	↘	120,0	32,0	3780	9,240e-002		720,00
C6 cooling	↘	120,0	32,0	24,13	5,898e-004		720,00
DES cooling	↘	206,0	120,0	4126	9,857e-002		720,00
Vapor condenser	↘	120,0	119,0	3,625e+00E	0,1007		720,00
Stillage cooling	↘	120,0	35,0	2945	6,953e-002		720,00
EtOH cooling	↘	91,0	35,0	472,9	7,357e-003		720,00
***New**							

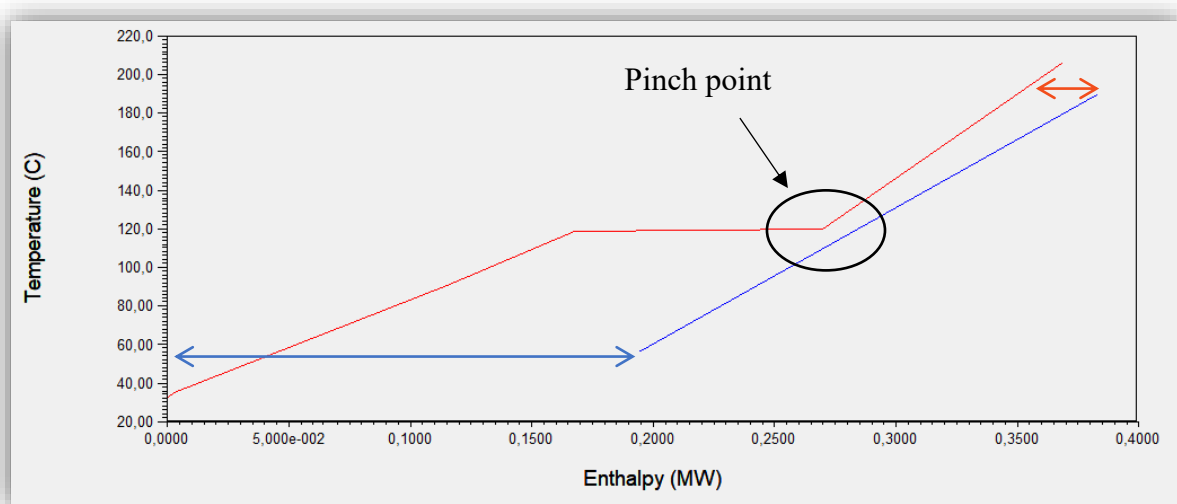
**Figura 5.15** Correnti da riscaldare (freccia blu, correnti fredde) e correnti da raffreddare (freccia rossa, correnti calde). “Inlet T” e “Outlet T” sono temperature di ingresso ed uscita dello scambiatore in °C, “MCp” è la capacità termica della corrente calcolata in kJ/(h·°C), “HTC” è il coefficiente di scambio termico calcolato in kJ/(h·m<sup>2</sup>·°C).

Al fine di ottenere uno scambio efficace tra correnti di processo è necessario stabilire una differenza di temperatura minima tra fluido caldo e fluido freddo ( $\Delta T_{\min}$ ), che generalmente è intorno ai 10°C. Una differenza di temperatura più bassa significa una minor forza spingente che si ripercuote in scambiatori con area maggiore. Un ipotetico  $\Delta T_{\min}$  di 0°C è associabile ad un’area di scambio infinita. Per le correnti che scambiano calore a temperatura costante (passaggi di stato) viene generalmente imposta una differenza di temperatura minima inferiore (5°C). Utilizzando i dati inseriti il programma costruisce delle curve cumulative Temperatura-Entalpia chiamate curva composta e curva gran composta. In Figura 5.16 sono riportate la curva composta delle correnti calde e quella delle correnti fredde. Si noti che nella pinch analysis corrente calda non significa necessariamente corrente ad elevata temperatura, ma corrente che deve cedere calore; analogamente le correnti fredde sono quelle che lo devono acquistare. Come si evince dalla Figura 5.15 nella simulazione è presenti una sola corrente fredda mentre tutte le altre devono essere raffreddate.



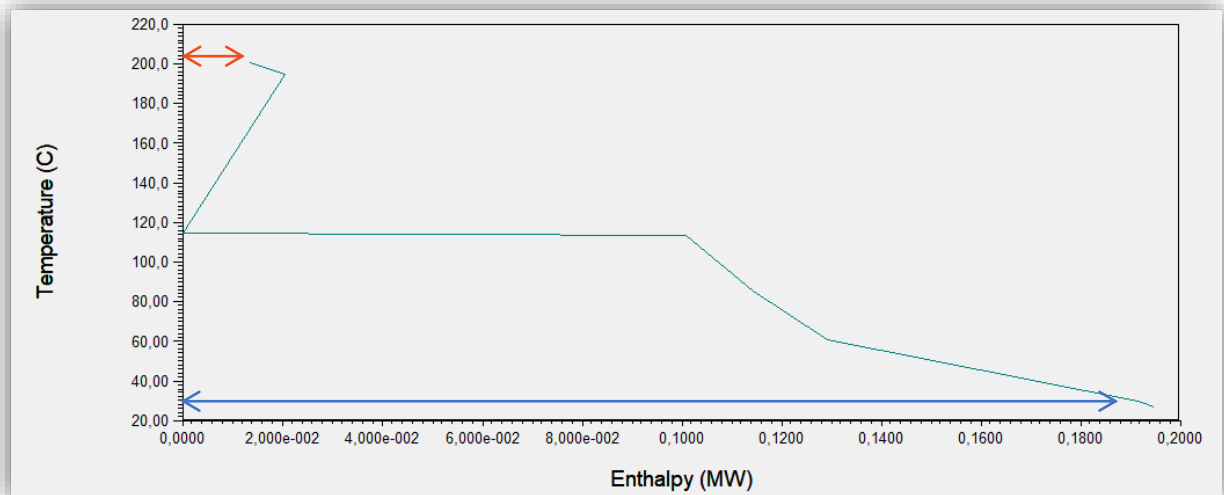
**Figura 5.16** Curva composta delle correnti calde (in rosso) e curva composta delle correnti fredde (in blu) associate al processo di produzione di bioetanolo di seconda generazione.

Il punto in cui le due curve sono alla distanza minima è definito “*pinch point*”, valore critico in quanto stabilisce il confine tra zona superiore in cui si aggiungono heater e zona inferiore in cui si aggiungono cooler. Una regola per ottenere il massimo risparmio energetico è quello di non scambiare mai calore attraverso il pinch point. Dalla Figura 5.17 è mostrato come la distanza in ascisse tra la curva composta dei fluidi freddi e quelli caldi al di sopra del pinch point equivale al calore che dovrebbe essere fornito dalle utilities calde mentre al di sotto del pinch point questa differenza equivale al calore da cedere all'esterno. Aumentando il  $\Delta T_{\min}$  è immediato immaginare come le curve distanziandosi causeranno un aumento nella richiesta di utilities.



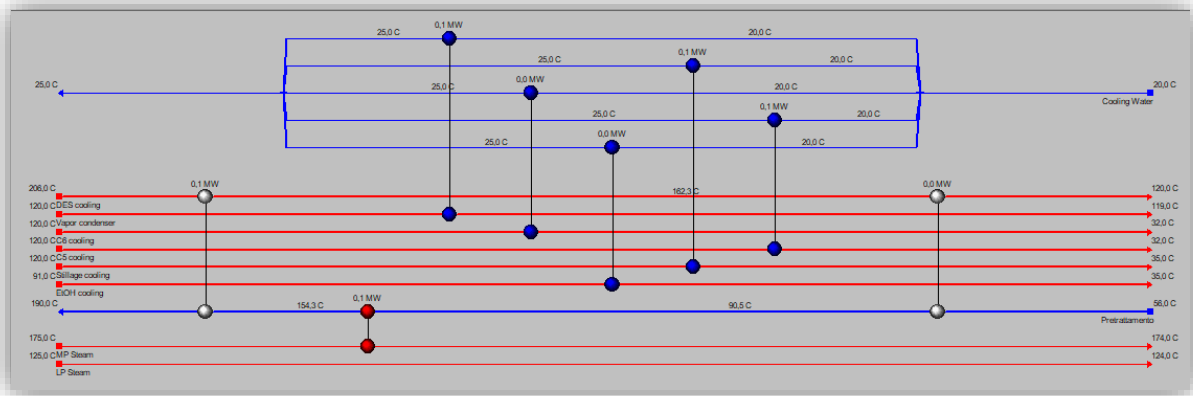
**Figura 5.17** La distanza in ascissa tra le curve al di sopra del pinch point (doppia freccia arancione) equivale al calore che è necessario fornire esternamente dalle utilities calde; la distanza in ascissa tra le curve al di sotto del pinch (doppia freccia blu) equivale al calore da cedere esternamente.

La curva gran composta si ottiene dalla differenza tra la curva dei fluidi caldi traslata di  $\Delta T_{\min}/2$  e quella dei fluidi freddi traslata di  $\Delta T_{\min}/2$ . Il risultato è mostrato in Figura 5.18. Al pinch point ( $118^{\circ}\text{C}$ ) questa differenza si annulla e si trova l'intersezione con l'asse delle ordinate. In questo caso il calore da fornire esternamente al processo equivale alla distanza della curva dall'asse della temperatura sopra il pinch point mentre il calore da cedere all'esterno è la differenza della curva dall'asse della temperatura al di sotto del pinch. Dalla curva gran composta è lampante il fatto che è inutile aggiungere riscaldatori al di sotto del pinch in quanto aumenterò la distanza della curva dall'asse ed analogamente è inutile aggiungere raffreddatori al di sopra; quel che è possibile fare è di accoppiare correnti da scaldare o raffreddare che si trovino o entrambe al di sopra del pinch point, o entrambe al di sotto. In questo modo si può progettare l'impianto in modo da ridurre al minimo le quantità di utilities richieste, ma non sempre è la scelta più conveniente dato che da questa analisi non so se sto effettivamente risparmiando denaro; è necessario quindi fare un bilancio globale per trovare la condizione di ottimo tra utilities richieste e numero di scambiatori.



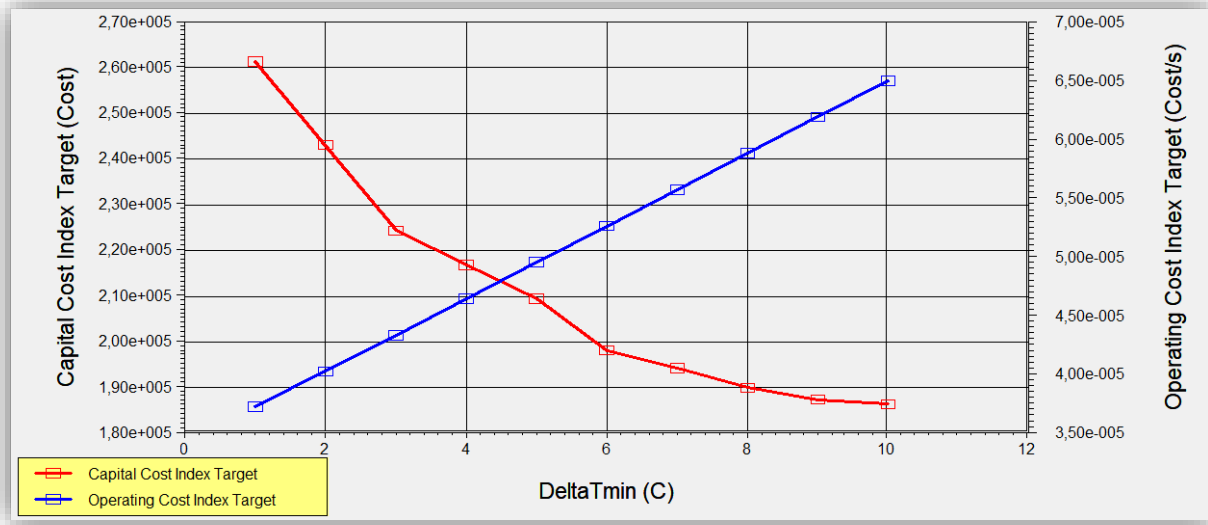
**Figura 5.18** Curva gran composta associata al processo di produzione di bioetanolo di seconda generazione. La doppia freccia arancione in alto corrisponde al calore da fornire esternamente con utilities calde, la doppia freccia blu in basso corrisponde al calore da cedere alle utilities fredde

Ad AEA sono sufficienti i dati delle correnti come descritto in precedenza per fornire possibili design che permettano di risparmiare energia attraverso l'integrazione, insieme alle tipo e quantità di utilities necessarie. Le possibilità possono essere molteplici in quanto è possibile anche definire il numero di split per ciascuna corrente di modo da trovare nuovi match (dimezzando la portata di una corrente, dimezza la sua capacità termica), è una tecnica avanzata ma che causa complicazioni impiantistiche e va quindi valutata la sua reale utilità e applicabilità. In Figura 5.19 è illustrata la configurazione più semplice proposta dal software. In questa configurazione viene consigliato di sfruttare il calore che deve essere ceduto dal solvente prima di essere ricircolato per riscaldare la corrente in ingresso alla sezione di pretrattamento. Il software propone di inserire un primo scambiatore al di sopra del pinch point che raffreddi il solvente da 206°C, temperatura di 162,3°C e contestualmente porti la corrente da pretrattare da 154°C a 190°C, temperatura richiesta per l'autoidrolisi. La corrente da pretrattare era stata precedentemente riscaldata attraverso il pinch point con vapore da 90,5°C a 154°C. La corrente di solvente può nuovamente essere accoppiata alla corrente da pretrattare in un economizzatore che preriscaldi la corrente in ingresso all'autoidrolisi da 56°C a 90,5°C e al contempo raffreddi il solvente da 162,3°C a 120°C richiesti per disciogliere la lignina. La configurazione proposta è la sintesi delle regole da adottare per l'integrazione descritte in precedenza: per non scambiare calore attraverso il pinch le stesse correnti sono utilizzate due volte ma la prima al di sopra, la seconda al di sotto con nel mezzo uno scambio con utilities esterne. Tutti i raffreddatori sono posti al di sotto del pinch mentre l'unico riscaldatore è al di sopra di esso. Cliccando su ciascuno scambiatore è possibile vedere nel dettaglio calori scambiati, aree, temperature dei fluidi e parametri utilizzati per il calcolo.



**Figura 5.19** Configurazione di integrazione energetica proposta dal software Aspen Energy Analyzer per il processo.

In Figura 5.20 è descritto lo studio compiuto nei confronti della scelta del  $\Delta T_{min}$  ottimale, che dipende dalla condizione di ottimo tra il costo del capitale e i costi operativi che ricade sul valore di 5°C. Come prevedibile all'aumentare del  $\Delta T_{min}$  diminuisce il costo del capitale (ovvero il costo degli scambiatori) in quanto diminuiscono le aree di scambio, ma aumentano i costi operativi perché viene recuperato meno calore, da sostituire quindi con le utilities. Il valore ottimale corrisponde al punto in cui si incrociano le curve.



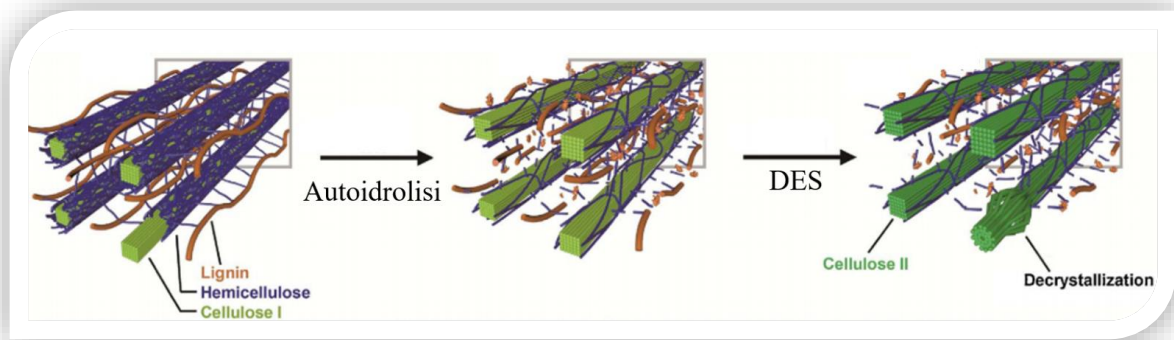
**Figura 5.20** Variazione di costo del capitale (curva in rosso) e costi operativi (curva in blu) al variare del  $\Delta T_{min}$  imposto.

# Capitolo 6 – Discussione dei risultati

Il processo di produzione con pretrattamento acido porta ad una produttività di 23,3 kg/h di etanolo mentre il processo che sfrutta autoidrolisi e solventi eutettici risulta avere una resa leggermente maggiore di 26,3 kg/h. Considerando la densità di 0,789 kg/L i due valori corrispondono rispettivamente a 295,3 L e 332,8 L per ogni tonnellata di biomassa secca. Entrambi i valori sono in linea con la letteratura [94, 95] che propone valori intorno ai 300 L per tonnellata. Considerando la resa teorica di 0,51g di etanolo per ogni grammo di zucchero, la massima quantità di etanolo ottenibile da *Arundo donax* è di 29,4 kg/h. Dalla prima configurazione emerge quindi una conversione globale equivalente al 79% della massima ottenibile e per la seconda dell'89%. La principale ragione per cui la seconda configurazione è caratterizzata da una resa più alta risiede nella scelta della saccarificazione in simultanea alla co-fermentazione degli zuccheri pentosi ed esosi che presenta tra i vantaggi quello di riuscire a fermentare anche gli zuccheri a sei atomi di carbonio che durante il pretrattamento vengono disciolti nella fase liquida: utilizzando un microorganismo specializzato nella fermentazione degli zuccheri pentosi per l'idrolizzato, questi non vengono invece metabolizzati. Un altro vantaggio della SSCF è quello di non richiedere l'aggiunta di ulteriore acqua per portare la concentrazione di solidi al 20%<sub>w</sub> prima della fermentazione, come invece è stato fatto per la prima configurazione. Se per la configurazione che impiega l'autoidrolisi fossa stata necessaria l'aggiunta di altra acqua nella sezione di fermentazione, i volumi in gioco nella sezione di purificazione sarebbero stati un ulteriore spesa energetica del processo.

La sostanziale differenza tra le due configurazioni è di carattere energetico: la prima configurazione è completamente autosostenibile mentre la seconda richiede l'introduzione di elevate quantità di calore. Questo contrasto è legato alla scelta di fondo di voler valorizzare la frazione di lignina contenuta nella biomassa anche a costo di avere una spesa energetica molto maggiore (seconda configurazione), piuttosto che utilizzarla come combustibile per provvedere al sostentamento energetico del processo. La valorizzazione della lignina può essere il punto chiave per rendere più competitiva la produzione di bioetanolo di seconda generazione sul mercato, ma molti pretrattamenti causano la sua degradazione o rendono impossibile il suo recupero ad una purezza sufficiente. La scelta della combinazione di autoidrolisi e Deep Eutectic Solvents deriva proprio dalla volontà di fornire una configurazione impiantistica per la valorizzazione completa della biomassa. Il processo si può sicuramente definire innovativo in quanto i solventi eutettici sono attualmente in fase di studio e molti aspetti relativi alla loro effettiva efficacia sono ancora da consolidare. I dati utilizzati sono stati spesso mediati tra più pubblicazioni che in più occasioni fornivano informazioni discordanti, come ad esempio riguardo all'effetto dei solventi sulla frazione emicellulosica. Le conversioni implementate nella simulazione di questa configurazione potrebbero anche essere sottostimate in quanto in nessuna pubblicazione è stato riportato il possibile effetto sinergico di autoidrolisi e solventi eutettici, cosa che invece è stata fatta per numerose altre tipologie di pretrattamenti (pretrattamento acido e microonde [48]). Nella Figura 6.1 è stato ipotizzato l'effetto sinergico di due pretrattamenti: l'autoidrolisi notoriamente causa la dissoluzione della maggior parte delle emicellulose; dato che la lignina è covalentemente legata alle emicellulose, la loro rimozione ne causa il distacco dal complesso rendendo più facile l'azione dei solventi nello step successivo con conseguente maggior perdita di cristallinità per la cellulosa e miglior accessibilità per enzimi e microorganismi.





**Figura 6.1** Rappresentazione dell'ipotetico effetto sinergico di autoidrolisi e trattamento con solventi eutettici che potrebbe causare una sottostima delle conversioni per rimozione della lignina e digeribilità della cellulosa. Immagine rielaborata da [96].

Idealmente questo processo è quindi in grado di recuperare sia frazione emicellulosica che spesso viene degradata con pretrattamenti più severi, sia la lignina che generalmente viene destinata al recupero termico ma che può avere un ruolo più nobile come fonte di composti ad elevato valore aggiunto. Un altro aspetto che può portare alla scelta della seconda configurazione proposta è l'impiego di composti riciclabili, ecologici e poco costosi, che non causino problemi di corrosione né di smaltimento, come invece può accadere per il pretrattamento acido. È però necessario sottolineare nuovamente il fatto che questo processo richiede molta più energia rispetto alla configurazione con pretrattamento acido e in base alla provenienza di questa energia potrebbe essere meno ecologico, oltre che meno redditizio. La condizione ottimale sarebbe quella di ridurre il quantitativo di solvente necessario alla dissoluzione della lignina e ridurre la portata di contro-solvente per abbatterne i costi di separazione. Di fondamentale importanza è trovare il metodo migliore di valorizzazione della lignina.

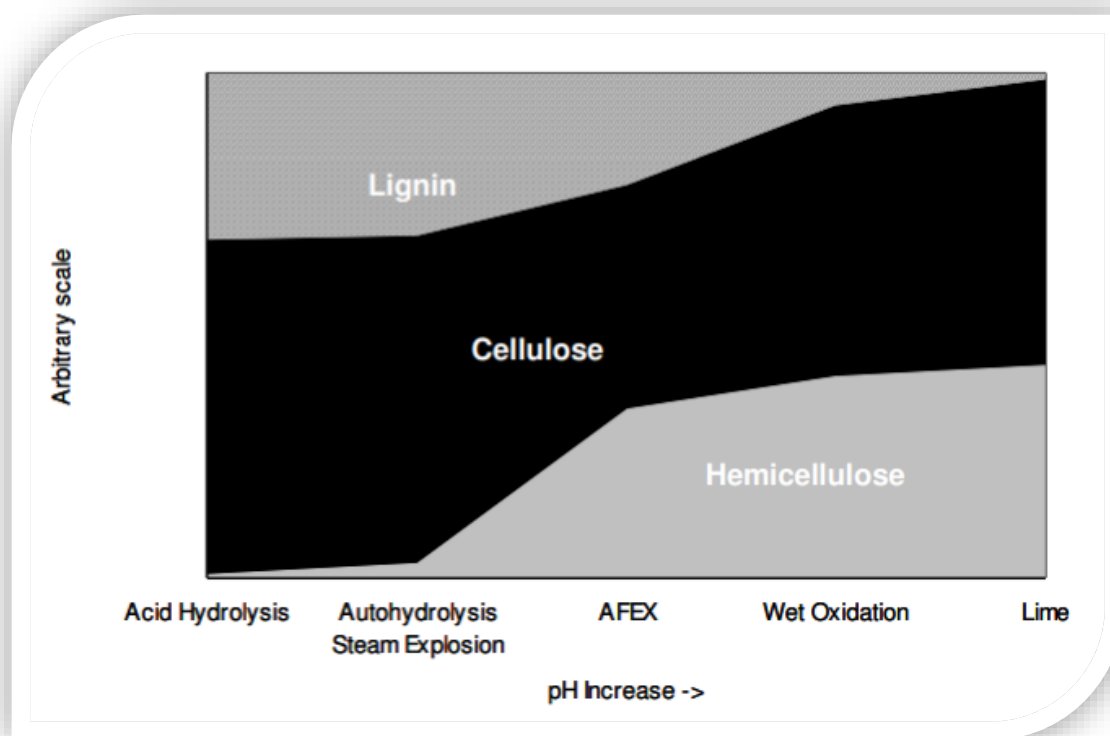
Dalla Tabella 6.1, in cui sono indicati i risultati ottenuti dalla simulazione semplificata che mette a confronto diversi tipi di biomassa, emerge come il miscanthus risulta esser la miglior materia prima. Il risultato può essere legato in primo luogo al maggior contenuto zuccherino (cellulosa ed emicellulose) di questa pianta: 75,2% del totale rispetto a 74% per la switchgrass e 67% per la canna comune. Osservando le composizioni in Tabella 3.3 si può inoltre notare come tra switchgrass e miscanthus la prima sia quella con contenuto maggiore di emicellulose e la seconda con un maggior contenuto di cellulose. Possiamo quindi supporre che la componente strutturale della biomassa più importante tra cellulosa ed emicellulose per ottenere buone rese di bioetanolo sia la cellulosa.

**Tabella 6.1** Rese in bioetanolo utilizzando diversi substrati attraverso la simulazione semplificata.

Biomassa	Etanolo prodotto		Resa
Switchgrass	29,05 kg/h	35,7 L/h	368,1 L/t
Reed	26,35 kg/h	33,4 L/h	334,0 L/t
Miscanthus	29,14 kg/h	36,9 L/h	369,0 L/t

Attualmente la CO<sub>2</sub> prodotta dalla fermentazione (tra 20 kg e 25 kg per ogni 100 kg di biomassa secca trattata) viene rilasciata in atmosfera con la parziale giustificazione del fatto che essa non contribuisca ad un incremento dell'effetto serra in quanto proviene dal naturale ciclo vitale della biomassa. Un'alternativa che però deve essere considerata per motivare maggiormente il design di impianti di questo tipo è la cattura dell'anidride carbonica, di modo da avere una emissione di gas serra negativa (nel complesso la CO<sub>2</sub> verrebbe sequestrata dall'atmosfera) per contribuire all'abbattimento. L'operazione non è necessariamente uno svantaggio: dato che nell'impianto l'anidride carbonica della fermentazione è caratterizzata da elevata purezza si possono implementare processi innovativi collegati a quello della produzione di bioetanolo, come ad esempio la conversione di CO<sub>2</sub> ad acido succinico per opera di microorganismi non fotosintetici [97], che possano essere ulteriore fonte di guadagno.

Le simulazioni si concentrano principalmente su un'analisi globale dal punto di vista energetico. Su molti aspetti non è stata cercata il livello di dettaglio tale da permettere una realistica analisi della economicità dell'impianto: le apparecchiature non sono state dimensionate, le separazioni spesso sono state ritenute ideali e prive di costi energetici, sono stati omessi i costi di produzione di enzimi e microorganismi fermentativi, sono state trascurate le perdite di carico, etc. Tutti questi elementi possono essere spunti per sviluppi futuri del presente lavoro di tesi, anche nell'ottica di effettuare un'analisi più completa ed affidabile delle attuali tecnologie per la ricerca della miglior strategia da implementare nella conversione della lignocellulosa che, come illustrato in Figura 6.1, è fortemente dipendente dal pretrattamento scelto.



**Figura 6.1** Effetto della tipologia di pretrattamento della biomassa sul solido residuo. In ambiente acido la frazione più suscettibile al trattamento è quella emicellulosica mentre all'aumentare del pH la frazione più colpita è la lignina. La cellulosa è generalmente la più ricalcitante. Immagine tratta da [98].



## Capitolo 7 – Conclusioni

La tesi dimostra come sia possibile simulare con risultati attendibili sia un processo consolidato, sia un processo innovativo. La scelta del bioetanolo come biocarburante di seconda generazione su cui si è concentrata l'attività di ricerca, è giustificata dal suo vasto impiego a livello globale e la sua ottima versatilità anche nei panni di building block sostenibile per la produzione di chemicals e combustibili sintetici, ma è sarebbe interessante simulare la produzione di biocarburanti di altra natura per avere un ulteriore termine di paragone. Dal confronto tra le due configurazioni emerge che la scelta della saccarificazione e co-fermentazione di zuccheri pentosi ed esosi (SSCF) sia quella più promettente in quanto favorisce un minor utilizzo di acqua, che equivale a dire risparmio energetico nella sezione di purificazione, e permette di ottenere rese più elevate. Per quanto riguarda la scelta del pretrattamento, non è possibile decretare quale sia la strategia migliore in quanto questa dipende da molti fattori (economici, di sicurezza, ecologici, etc.): la scelta della prima configurazione proposta causa l'impiego di sostanze pericolose e non riciclabili, ma permette di costruire un impianto apparentemente autosostenibile e in grado di produrre elettricità in maniera pulita; la scelta della seconda configurazione permette di valorizzare la lignina ma è caratterizzata da una richiesta energetica decisamente superiore. Tutto può quindi dipendere dal modo in cui viene valorizzata la lignina, operazione che richiederebbe studi più approfonditi. Dalla simulazione semplificata è possibile affermare che per la produzione di bioetanolo è preferibile ricercare biomasse ricche di cellulosa piuttosto che di emicellulose, anche se ovviamente è di primaria importanza il contenuto totale di zuccheri. Si attendono sviluppi dal mondo della ricerca, che possano eventualmente contribuire a far emergere una strategia di pretrattamento sulle altre e che scoprano nuovi microorganismi più efficienti e tolleranti per favorire la produzione di bioetanolo di seconda generazione rispetto a quello di prima generazione, che attualmente presenta ancora numerosi vantaggi.



# Bibliografia

- [1] BPSTATS, “BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World, 68th edition,” 2019.
- [2] C. Ngô and J. B. Natowitz, *Our Energy Future: Resources, Alternatives, and the Environment*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Incorporated, 2016.
- [3] R. Nersesian, *Energy for the 21st century: a comprehensive guide to conventional and alternative sources*, 2nd ed. Taylor & Francis Group, 2010.
- [4] P. Prag, *Renewable Energy in the Countryside*, 3rd ed. Estates Gazette, Limited, 2014.
- [5] V. S. Bisaria and A. Kondo, *Bioprocessing of Renewable Resources to Commodity Bioproducts*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Incorporated, 2014.
- [6] A. Zoghلامي and G. Paës, “Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis,” *Frontiers in Chemistry*. 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00874.
- [7] M. Ioelovich, “Recent findings and the energetic potential of plant biomass as a renewable source of biofuels - A review,” *BioResources*. 2015, doi: 10.15376/biores.10.1.1879-1914.
- [8] V. G. Gupta, M. G. Tuohy, C. P. Kubicek, J. Saddler, and F. Xu, *Bioenergy research: Advances and applications*. Elsevier, 2014.
- [9] D. W. Wakerley, M. F. Kuehnel, K. L. Orchard, K. H. Ly, T. E. Rosser, and E. Reisner, “Solar-driven reforming of lignocellulose to H<sub>2</sub> with a CdS/CdOx photocatalyst,” *Nat. Energy*, vol. 2, no. 4, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.21.
- [10] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan, “An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass,” *Fuel*, vol. 94, pp. 1–33, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.030.
- [11] V. Kažimírová and R. Opáth, “Biomass combustion emissions,” *Res. Agric. Eng.*, 2016, doi: 10.17221/69/2015-RAE.
- [12] R. Luque, C. S. K. Lin, K. Wilson, and J. Clark, *Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies: Second Edition*. 2016.
- [13] J. D. Smith, V. Sreedharan, M. Landon, and Z. P. Smith, “Advanced design optimization of combustion equipment for biomass combustion,” *Renew. Energy*, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.07.074.
- [14] A. Akhtar, V. Krepl, and T. Ivanova, “A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass,” *Energy and Fuels*. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b01678.
- [15] D. Sutton, B. Kelleher, and J. R. H. Ross, “Review of literature on catalysts for biomass gasification,” *Fuel Processing Technology*. 2001, doi: 10.1016/S0378-3820(01)00208-9.
- [16] R. C. Brown, *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. 2011.
- [17] T. Al Seadi, D. Rutz, R. Janssen, and B. Drogg, “Biomass resources for biogas production,” in *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications*, 2013.

- [18] A. J. Guwy, R. M. Dinsdale, J. R. Kim, J. Massanet-Nicolau, and G. Premier, "Fermentative biohydrogen production systems integration," *Bioresour. Technol.*, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.04.051.
- [19] EREC, *Renewable Energy in Europe Markets, Trends and Technologies*, 2nd ed. Taylor & Francis Group, 2010.
- [20] L. Athanasopoulou, H. Bikas, and P. Stavropoulos, "Comparative Well-to-Wheel Emissions Assessment of Internal Combustion Engine and Battery Electric Vehicles," 2018, doi: 10.1016/j.procir.2018.08.169.
- [21] S. Tojo and T. Hirasawa, *Research Approaches to Sustainable Biomass Systems*. 2013.
- [22] *Integrating Green Chemistry and Sustainable Engineering*. 2019.
- [23] P. Vasudevan, S. Sharma, and A. Kumar, "Liquid fuel from biomass: An overview," *J. Sci. Ind. Res. (India)*, vol. 64, no. 11, pp. 822–831, 2005.
- [24] A. S. Amarasekara, *Handbook of Cellulosic Ethanol*. 2013.
- [25] M. Balat, "Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review," *Energy Convers. Manag.*, 2011, doi: 10.1016/j.enconman.2010.08.013.
- [26] L. R. Lynd, P. J. Weimer, W. H. van Zyl, and I. S. Pretorius, "Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology," *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 2002, doi: 10.1128/mmbr.66.4.739.2002.
- [27] B. V. Ayodele, M. A. Alsaffar, and S. I. Mustapa, "An overview of integration opportunities for sustainable bioethanol production from first- and second-generation sugar-based feedstocks," *Journal of Cleaner Production*. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118857.
- [28] H. Schobert, *Chemistry of fossil fuels and biofuels*. 2010.
- [29] S. T. Anderson, "The demand for ethanol as a gasoline substitute," *J. Environ. Econ. Manage.*, 2012, doi: 10.1016/j.jeem.2011.08.002.
- [30] R. A. Dagle, A. D. Winkelman, K. K. Ramasamy, V. Lebarbier Dagle, and R. S. Weber, "Ethanol as a Renewable Building Block for Fuels and Chemicals," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05729.
- [31] A. Pandey, R. Höfer, M. Taherzadeh, K. M. Nampoothiri, and C. Larroche, *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*. 2015.
- [32] J. D. McMillan, "Xylose Fermentation to Ethanol: A Review," *Natl. Renew. Energy Lab.*, 1993.
- [33] K. Robak and M. Balcerek, "Review of second generation bioethanol production from residual biomass," *Food Technology and Biotechnology*. 2018, doi: 10.17113/ftb.56.02.18.5428.
- [34] M. Chinn and V. Mbaneme, "Consolidated bioprocessing for biofuel production: recent advances," *Energy Emiss. Control Technol.*, 2015, doi: 10.2147/eect.s63000.
- [35] N. Qureshi, D. B. Hodge, and A. Vertès, *Biorefineries: Integrated Biochemical Processes for Liquid Biofuels*. 2014.
- [36] B. Kodali and R. Pogaku, "Pretreatment studies of ricebran for the effective production of cellulose," *Electr. J. Environ. Agric. Food Chem.*, 2006.

- [37] H. Chen *et al.*, “A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals,” *Fuel Processing Technology*. 2017, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.12.007.
- [38] C. Sarawan, T. N. Suinyuy, Y. Sewsynker-Sukai, and E. B. Gueguim Kana, “Optimized activated charcoal detoxification of acid-pretreated lignocellulosic substrate and assessment for bioethanol production,” *Bioresour. Technol.*, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121403.
- [39] N. N. Deshavath, M. Mohan, V. D. Veeranki, V. V. Goud, S. R. Pinnamaneni, and T. Benarjee, “Dilute acid pretreatment of sorghum biomass to maximize the hemicellulose hydrolysis with minimized levels of fermentative inhibitors for bioethanol production,” *3 Biotech*, 2017, doi: 10.1007/s13205-017-0752-3.
- [40] J. D. McMillan, “Pretreatment of Lignocellulosic Biomass,” 1994.
- [41] M. J. Madison, G. Coward-Kelly, C. Liang, M. N. Karim, M. Falls, and M. T. Holtzapple, “Mechanical pretreatment of biomass – Part I: Acoustic and hydrodynamic cavitation,” *Biomass and Bioenergy*, 2017, doi: 10.1016/j.biombioe.2017.01.007.
- [42] A. Kuila and V. Sharma, *Lignocellulosic production and industrial applications*. 2017.
- [43] S. I. Mussatto, *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. 2016.
- [44] J. M. Lee, J. Shi, R. A. Venditti, and H. Jameel, “Autohydrolysis pretreatment of Coastal Bermuda grass for increased enzyme hydrolysis,” *Bioresour. Technol.*, 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.12.068.
- [45] A. S. Heerah, A. Mudhoo, R. Mohee, and S. K. Sharma, “Steam pre-treatment of lignocellulosic wastes for biomethanogenesis: A preliminary study,” *Rasayan J. Chem.*, 2008.
- [46] S. Prasad, A. Singh, and H. C. Joshi, “Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues,” *Resources, Conservation and Recycling*. 2007, doi: 10.1016/j.resconrec.2006.05.007.
- [47] J. M. Lee, H. Jameel, and R. A. Venditti, “A comparison of the autohydrolysis and ammonia fiber explosion (AFEX) pretreatments on the subsequent enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass,” *Bioresour. Technol.*, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.055.
- [48] H. Ma, W. W. Liu, X. Chen, Y. J. Wu, and Z. L. Yu, “Enhanced enzymatic saccharification of rice straw by microwave pretreatment,” *Bioresour. Technol.*, 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.08.045.
- [49] P. B. Subhedar and P. R. Gogate, “Use of Ultrasound for Pretreatment of Biomass and Subsequent Hydrolysis and Fermentation,” in *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, 2016.
- [50] L. Luque *et al.*, “Pyrolysis based bio-refinery for the production of bioethanol from demineralized ligno-cellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.009.
- [51] J. C. Solarte-Toro, J. M. Romero-García, J. C. Martínez-Patiño, E. Ruiz-Ramos, E. Castro-Galiano, and C. A. Cardona-Alzate, “Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.02.024.



- [52] H. L. Chum, D. K. Johnson, S. K. Black, and R. P. Overend, "Pretreatment-Catalyst effects and the combined severity parameter," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1990, doi: 10.1007/BF02920229.
- [53] M. N. Belgacem and A. Pizzi, *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook: Renewable Materials for Today's Environment*. 2016.
- [54] J. K. Xu and R. C. Sun, "Recent Advances in Alkaline Pretreatment of Lignocellulosic Biomass," in *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, 2016.
- [55] H. Hergert, *Developments in organosolv pulping – an overview*. 1998.
- [56] L. Mesa, Y. Albornas, M. Morales, G. Corsano, and E. González, "Integration of Organosolv Process for Biomass Pretreatment in a Biorefinery," in *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, 2016.
- [57] Q. Zhang, J. Hu, and D. J. Lee, "Pretreatment of biomass using ionic liquids: Research updates," *Renew. Energy*, 2017, doi: 10.1016/j.renene.2017.03.093.
- [58] J. G. Lynam, N. Kumar, and M. J. Wong, "Deep eutectic solvents' ability to solubilize lignin, cellulose, and hemicellulose; thermal stability; and density," *Bioresour. Technol.*, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.04.079.
- [59] A. M. Socha *et al.*, "Efficient biomass pretreatment using ionic liquids derived from lignin and hemicellulose," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2014, doi: 10.1073/pnas.1405685111.
- [60] Z. Guo, Z. Ling, C. Wang, X. Zhang, and F. Xu, "Integration of facile deep eutectic solvents pretreatment for enhanced enzymatic hydrolysis and lignin valorization from industrial xylose residue," *Bioresour. Technol.*, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.06.027.
- [61] P. D. Muley *et al.*, "Rapid microwave-assisted biomass delignification and lignin depolymerization in deep eutectic solvents," *Energy Convers. Manag.*, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.06.070.
- [62] A. Hatakka, "Lignin-modifying enzymes from selected white-rot fungi: production and role from in lignin degradation," *FEMS Microbiol. Rev.*, 1994, doi: 10.1111/j.1574-6976.1994.tb00039.x.
- [63] N. N. Deshavath, V. V. Dasu, V. V. Goud, and P. S. Rao, "Development of dilute sulfuric acid pretreatment method for the enhancement of xylose fermentability," *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, 2017, doi: 10.1016/j.bcab.2017.07.012.
- [64] K. Waldron, *Bioalcohol production: Biochemical conversion of lignocellulosic biomass*. 2010.
- [65] M. Garvey, H. Klose, R. Fischer, C. Lambertz, and U. Commandeur, "Cellulases for biomass degradation: Comparing recombinant cellulase expression platforms," *Trends in Biotechnology*. 2013, doi: 10.1016/j.tibtech.2013.06.006.
- [66] R. J. Quinlan, S. Teter, and F. Xu, "Development of cellulases to improve enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass," in *Bioalcohol Production: Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass*, 2010.
- [67] K. Olofsson, M. Bertilsson, and G. Lidén, "A short review on SSF - An interesting process option for ethanol production from lignocellulosic feedstocks," *Biotechnology*

- for *Biofuels*. 2008, doi: 10.1186/1754-6834-1-7.
- [68] R. Nitzsche, M. Budzinski, and A. Gröngröft, “Techno-economic assessment of a wood-based biorefinery concept for the production of polymer-grade ethylene, organosolv lignin and fuel,” *Bioresour. Technol.*, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.11.008.
- [69] W. L. Luyben, *Distillation Design and Control Using Aspen™ Simulation*. 2006.
- [70] R. J. Wooley and V. Putsche, “Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components,” *Victoria*, 1996.
- [71] D. Humbird *et al.*, “Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover,” 2011. doi: 10.2172/1107470.
- [72] D. Scordia, S. L. Cosentino, J. W. Lee, and T. W. Jeffries, “Bioconversion of giant reed (*Arundo donax* L.) hemicellulose hydrolysate to ethanol by *Scheffersomyces stipitis* CBS6054,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 39, pp. 296–305, 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.01.023.
- [73] F. Zanetti *et al.*, “Trade-off between harvest date and lignocellulosic crop choice for advanced biofuel production in the Mediterranean area,” *Ind. Crops Prod.*, 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.06.002.
- [74] W. Kamiński, A. Górak, and A. Kubiczek, “Modeling of liquid-liquid equilibrium in the quinary system of water, acetone, n-butanol, ethanol, and ionic liquid,” *Fluid Phase Equilib.*, 2014, doi: 10.1016/j.fluid.2014.10.017.
- [75] M. Bernards and R. Overney, “Distillation (Aspen Tutorial #6),” *Department of Chemical Engineering, University of Washington*. 2004.
- [76] X. Yan *et al.*, “Bacteria-enhanced dilute acid pretreatment of lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.037.
- [77] Y. Muranaka, T. Suzuki, H. Sawanishi, I. Hasegawa, and K. Mae, “Effective production of levulinic acid from biomass through pretreatment using phosphoric acid, hydrochloric acid, or ionic liquid,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, doi: 10.1021/ie501811x.
- [78] D. M. Yourchisin and G. P. Van Walsum, “Comparison of microbial inhibition and enzymatic hydrolysis rates of liquid and solid fractions produced from pretreatment of biomass with carbonic acid and liquid hot water,” 2004, doi: 10.1385/ABAB:115:1-3:1073.
- [79] S. Niju and M. Swathika, “Delignification of sugarcane bagasse using pretreatment strategies for bioethanol production,” *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2019, doi: 10.1016/j.bcab.2019.101263.
- [80] A. Aden *et al.*, “Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover,” 2002. doi: 10.2172/15001119.
- [81] M. Tajallipour, C. Niu, and A. Dalai, “Ethanol dehydration in a pressure swing adsorption process using canola meal,” *Energy and Fuels*, 2013, doi: 10.1021/ef400897e.
- [82] M. Simo, “Dehydration of Ethanol using Pressure Swing Adsorption,” in *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*, 2013.
- [83] A. K. Kumar, B. S. Parikh, L. Z. Liu, and M. A. Cotta, “Application of Natural Deep

- Eutectic Solvents in Biomass Pretreatment, Enzymatic Saccharification and Cellulosic Ethanol Production,” 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.11.035.
- [84] A. Satlewal, R. Agrawal, S. Bhagia, J. Sangoro, and A. J. Ragauskas, “Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities,” *Biotechnology Advances*. 2018, doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.08.009.
- [85] Y. T. Tan, G. C. Ngoh, and A. S. M. Chua, “Effect of functional groups in acid constituent of deep eutectic solvent for extraction of reactive lignin,” *Bioresour. Technol.*, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.02.010.
- [86] T. M. Santos, M. V. Alonso, M. Oliet, J. C. Domínguez, V. Rigual, and F. Rodriguez, “Effect of autohydrolysis on *Pinus radiata* wood for hemicellulose extraction,” *Carbohydr. Polym.*, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.04.010.
- [87] L. A. R. Batalha, Q. Han, H. Jameel, H. min Chang, J. L. Colodette, and F. J. Borges Gomes, “Production of fermentable sugars from sugarcane bagasse by enzymatic hydrolysis after autohydrolysis and mechanical refining,” *Bioresour. Technol.*, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.12.060.
- [88] Y. Marcus and Y. Marcus, “Introduction,” in *Deep Eutectic Solvents*, 2019.
- [89] D. Han and Y. Chen, “Combining the preconcentration column and recovery column for the extractive distillation of ethanol dehydration with low transition temperature mixtures as entrainers,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.08.005.
- [90] X. Shang *et al.*, “Process analysis of extractive distillation for the separation of ethanol–water using deep eutectic solvent as entrainer,” *Chem. Eng. Res. Des.*, 2019, doi: 10.1016/j.cherd.2019.06.014.
- [91] M. Sedlak and N. W. Y. Ho, “Production of ethanol from cellulosic biomass hydrolysates using genetically engineered *Saccharomyces* yeast capable of cofermenting glucose and xylose,” 2004, doi: 10.1385/ABAB:114:1-3:403.
- [92] Y. Zheng *et al.*, “Dilute acid pretreatment and fermentation of sugar beet pulp to ethanol,” *Appl. Energy*, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.11.070.
- [93] I. Kemp, *Pinch Analysis and Process Integration*. 2006.
- [94] C. A. Cardona Alzate and O. J. Sánchez Toro, “Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass,” *Energy*, 2006, doi: 10.1016/j.energy.2005.10.020.
- [95] J. Sadhukhan, E. Martinez-Hernandez, M. A. Amezcua-Allieri, J. Aburto, and J. A. Honorato S, “Economic and environmental impact evaluation of various biomass feedstock for bioethanol production and correlations to lignocellulosic composition,” *Bioresour. Technol. Reports*, 2019, doi: 10.1016/j.biteb.2019.100230.
- [96] S. Chen, Z. Ling, X. Zhang, Y. S. Kim, and F. Xu, “Towards a multi-scale understanding of dilute hydrochloric acid and mild 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate pretreatment for improving enzymatic hydrolysis of poplar wood,” *Ind. Crops Prod.*, 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.02.007.
- [97] Q. Zhang *et al.*, “Carbon capture and utilization of fermentation CO<sub>2</sub>: Integrated ethanol fermentation and succinic acid production as an efficient platform,” *Appl. Energy*, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.08.193.

- [98] F. Carneiro, L. C. Duarte, and F. M. Gírio, "Hemicellulose biorefineries: A review on biomass pretreatments," *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2008.