

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

**Valutazione tecnica dei processi di
liquefazione idrotermale e gassificazione
supercritica per la valorizzazione di
biomasse**



**Politecnico
di Torino**

Relatori

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde
prof. Raffaele Pirone

Candidato

Marco Tagliaferro

Dicembre 2021

Indice

Lista delle figure	1
Lista delle tabelle	3
1. Introduzione	7
1.1 <i>Struttura della tesi</i>	8
1.2 <i>Situazione energetica nel mondo</i>	8
1.3 <i>Biomasse</i>	10
1.4 <i>Obiettivi e scopo della tesi</i>	11
1.5 <i>Metodi</i>	11
2. Stato dell'arte	13
2.1 <i>Liquefazione idrotermale (HTL)</i>	13
2.2 <i>Fast HTL: un'alternativa</i>	15
2.3 <i>Gassificazione con acqua supercritica (SCWG)</i>	16
2.3.1 <i>Reattoristica HTL e SCWG</i>	16
2.4 <i>Aspetti teorici di processo</i>	17
2.4.1 <i>Le proprietà dell'acqua supercritica</i>	17
2.4.2 <i>Meccanismi di reazione della liquefazione idrotermale</i>	20
2.4.3 <i>Meccanismi di reazione della gassificazione con acqua supercritica</i>	20
2.5 <i>Purificazione del biogas</i>	22
2.5.1 <i>Assorbimento fisico</i>	22
2.5.2 <i>Assorbimento chimico</i>	23
2.5.3 <i>Pressure swing adsorption</i>	23
2.5.4 <i>Separazione criogenica</i>	24
2.5.5 <i>Separazione con membrane</i>	25
2.6 <i>Caratterizzazione delle diverse alimentazioni</i>	25
2.6.1 <i>Spirulina</i>	25
2.6.2 <i>Miscanthus</i>	26
2.6.3 <i>Fanghi primari di depurazione</i>	27
3. Descrizione e simulazione del processo	29
3.1 <i>Schema a blocchi</i>	29
3.2 <i>Sezione di liquefazione idrotermale HTL</i>	31
3.2.1 <i>Definizione dei componenti</i>	31
3.2.2 <i>Definizione del metodo termodinamico</i>	34
3.2.3 <i>Flowsheet</i>	34
3.2.4 <i>Calcolo delle rese di reazione relative ad HTL</i>	35
3.3 <i>Sezione di separazione dei prodotti di HTL</i>	38

3.4	<i>Sezione di gassificazione con acqua supercritica</i>	38
3.4.1	Risultati della reazione di gassificazione	41
3.4.2	Consumo di acqua nella SCWG	42
3.4.3	Rese globali del processo SCWG	43
3.4.4	Catalizzatore Ru/ γ -Al ₂ O ₃	44
3.5	<i>Sezione di separazione dei prodotti di SCWG</i>	45
3.6	<i>Purificazione del biogas</i>	45
3.6.1	Water scrubbing e Metanazione	46
3.6.2	Water scrubbing e PSA	48
3.6.3	Risultati della purificazione del biogas	49
3.7	<i>Efficienze del Carbonio</i>	51
3.7.1	Risultati	52
3.8	<i>Bilanci di massa globali</i>	52
3.9	<i>Stechiometria del processo globale</i>	55
3.10	<i>Confronto dei risultati di SCWG con la termodinamica</i>	57
3.11	<i>Dimensionamento dei reattori di HTL e SCWG</i>	60
3.11.1	Dimensionamento HTL	61
3.11.2	Dimensionamento SCWG	62
4.	Analisi energetica	65
4.1	<i>Strumenti utilizzati</i>	65
4.2	<i>Integrazione energetica</i>	65
4.2.1	Risultati dell'integrazione energetica	65
4.2.2	Contributo delle spese elettriche	68
4.3	<i>Efficienze energetiche del processo</i>	69
4.3.1	Risultati	69
4.4	<i>Perdite energetiche nei reattori di HTL e SCWG</i>	70
4.4.1	Procedura di calcolo	70
4.4.2	Risultati HTL	71
4.4.3	Risultati SCWG	72
4.5	<i>Coibentazione dei reattori</i>	73
5.	Analisi economica	75
5.1	<i>Metodologia e strumenti utilizzati</i>	75
5.2	<i>Costi operativi del processo</i>	75
5.3	<i>Costi fissi dell'impianto</i>	77
5.4	<i>Minimo prezzo di vendita (MSP)</i>	80
5.5	<i>Analisi del Bare Module Cost</i>	85
6.	Valutazione delle emissioni di CO₂	89

7. Confronto del processo HTL-SCWG con il solo processo HTL	93
8. Conclusioni e sfide future	95
Ringraziamenti	97
Bibliografia.....	99

Lista delle figure

Figura 1.1. Consumo mondiale di energia primaria per fonte dal 1965 al 2020 (percentuale) [6].	9
Figura 1.2. Distribuzione dell'energia consumata a livello mondiale nel 2020 suddivisa nelle diverse fonti di origine (percentuale) [6].	9
Figura 1.3. Distribuzione dell'energia consumata nell'Unione Europea nel 2020 suddivisa nelle diverse fonti di origine (percentuale) [6].	10
Figura 1.4. Quantità di bio-combustibili prodotti nell'UE dall'anno 1990 al 2016 [8].	11
Figura 2.1. Risultati sperimentali riguardanti le rese (% wt. su base secca e libera da ceneri) delle fasi prodotte dal processo HTL operante su Spirulina al variare delle condizioni operative [11].	14
Figura 2.2. Risultati sperimentali riguardanti le rese (% wt. su base secca e libera da ceneri) delle fasi prodotte dal processo HTL operante su Miscanthus al variare delle condizioni operative [11].	15
Figura 2.3. Risultati sperimentali riguardanti le rese (% wt. su base secca e libera da ceneri) delle fasi prodotte dal processo HTL operante sui Fanghi primari al variare delle condizioni operative [11].	15
Figura 2.4. Raffigurazione delle fasi dell'acqua a seconda della temperatura e pressione del sistema in corrispondenza del punto critico [20].	17
Figura 2.5. Grafico raffigurante l'andamento della costante dielettrica dell'acqua al variare della temperatura e della pressione [21].	18
Figura 2.6. Andamento della densità dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione [20].	19
Figura 2.7. Andamento del prodotto ionico dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione [20].	19
Figura 2.8. Proprietà chimico-fisiche dell'acqua nelle diverse condizioni operative [23].	20
Figura 2.10. Specifiche di purezza per il gas introducibile nei metanodotti [26].	22
Figura 2.11. Schema di processo dell'assorbimento fisico di contaminanti con solvente in pressione [27].	23
Figura 2.12. Schema di processo semplificato delle Pressure Swing Adsorption [27].	24
Figura 2.13. Schema di processo semplificato di una generica separazione criogenica applicata ad un biogas [27].	24
Figura 2.14. Confronto della gestione dei fanghi di depurazione nell'UE tra il 2005 e il 2015 [34].	27
Figura 3.1. Schema a blocchi dell'intero processo.	29
Figura 3.2. Caratterizzazione dei componenti non convenzionali.	32
Figura 3.3. Schema di processo per la sezione di reazione di HTL	34
Figura 3.4. Flowsheet della sezione di separazione dei prodotti di HTL.	38
Figura 3.5. Schema della sezione di gassificazione supercritica: caso dell'aggiunta di acqua (Spirulina).	40
Figura 3.6. Schema della sezione di gassificazione supercritica: caso dello splitting dell'acqua (Miscanthus e fanghi).	40
Figura 3.7. Composizione volumica del gas prodotto all'aumentare della quantità di catalizzatore a base Rutenio presente nel sistema, 500°C e 400 bar [36].	41
Figura 3.8. Caratterizzazione del catalizzatore utilizzato per la SCWG [36].	44
Figura 3.9. Schema di processo della separazione dei prodotti di SCWG.	45

Figura 3.10. Schema di processo del primo stadio di assorbimento con acqua in pressione (20°C e 10 bar) e del reattore di metanazione (300°C e 1 bar).	47
Figura 3.11. Schema di processo del secondo stadio di assorbimento con acqua in pressione (20°C, 10 bar) seguito dalla compressione finale del biometano.....	48
Figura 3.12. Flowsheet della purificazione del biogaas mediante assorbimento fisico con acqua in pressione e Pressure Swing Adsorption.	49
Figura 4.1. Integrazione energetica per il processo operante su Spirulina con suddivisione delle tipologie delle sezioni di purificazione.	66
Figura 4.2. Integrazione energetica per il processo operante su Miscanthus con suddivisione delle tipologie delle sezioni di purificazione.....	67
Figura 4.3. Integrazione energetica per il processo operante sui Fanghi primari con suddivisione delle tipologie delle sezioni di purificazione.	67
Figura 4.4. Contributo percentuale delle spese elettriche nel processo in confronto alle spese energetiche totali.	68
Figura 5.1. Distribuzione dei costi di capitale nel processo operante con Spirulina.	85
Figura 5.2. Distribuzione dei costi di capitale nel processo operante con Miscanthus.....	86
Figura 5.3. Distribuzione dei costi fissi dell'impianto operante con i Fanghi primari di depurazione.	86
Figura 6.1. Confronto delle emissioni di CO ₂ tra i processi integrati termicamente e non per il caso della Spirulina.	90
Figura 6.2. Confronto delle emissioni di CO ₂ tra i processi integrati termicamente e non per il caso del Miscanthus e dei Fanghi primari.	90

Lista delle tabelle

Tabella 2.1. Possibili cammini di reazione durante la gassificazione supercritica con relativi calori di reazione [24].	21
Tabella 2.2. Ultimate analysis della Spirulina [11].	26
Tabella 2.3. Proximate analysis della Spirulina [30].	26
Tabella 2.4. Ultimate analysis del Miscanthus [11].	26
Tabella 2.5. Proximate analysis del Miscanthus.	26
Tabella 2.6. Ultimate analysis dei fanghi primari [33].	27
Tabella 2.7. Stima della proximate analysis dei fanghi primari.	28
Tabella 3.1. Componenti inseriti nel software Aspen nella sezione Properties.	33
Tabella 3.2. Condizioni operative nel reattore HTL [11], [32].	34
Tabella 3.3. Rese massiche percentuali della reazione di HTL per le tre biomasse [11], [32].	35
Tabella 3.4. Portate massiche delle fasi prodotte dalla reazione di HTL [kg/h].	35
Tabella 3.5. Ultimate analysis (%wt.) e potere calorifico superiore della fase biocrude prodotta da ogni biomassa [11], [32].	35
Tabella 3.6. Ultimate analysis del char prodotto dalla reazione di HTL delle tre biomasse (%wt., daf).	36
Tabella 3.7. Composizione della fase gassosa prodotta da HTL [35].	36
Tabella 3.8. Ultimate analysis della fase AqP (%wt.).	36
Tabella 3.9. Ultimate analysis della fase somma biocrude-AqP.	36
Tabella 3.10. Rese globali di reazione HTL per i tre tipi di biomassa.	37
Tabella 3.11. Condizioni operative della SCWG per le tre biomasse.	39
Tabella 3.12. Rese e portate massiche delle fasi dal processo di SCWG catalitico.	40
Tabella 3.13. Composizione percentuale in peso del gas prodotto da SCWG (%wt.) trascurando il contenuto di acqua e potere calorifico inferiore.	42
Tabella 3.14. Portate massiche delle molecole che costituiscono il gas prodotto per le diverse biomasse [kg/h].	42
Tabella 3.15. Portate molari (kmol/hr) di H entrante (IN) e uscente (OUT) con relativa differenza nel reattore di SCWG.	43
Tabella 3.16. Consumo di acqua nel reattore di SCWG.	43
Tabella 3.17. Contenuti di umidità (%wt) delle biomasse fresche e non pretrattate.	43
Tabella 3.18. Rese inserite nel reattore R-SCWG sul software Aspen.	44
Tabella 3.19. Risultati ottenuti dalla simulazione delle due tecnologie di separazione (caso della Spirulina).	50
Tabella 3.20. Risultati ottenuti dalla simulazione delle due tecnologie di separazione (caso del Miscanthus).	50
Tabella 3.21. Risultati ottenuti dalla simulazione delle due tecnologie di separazione (caso dei fanghi primari di depurazione).	51
Tabella 3.22. Efficienze di trasformazione del carbonio presente nella biomassa nel carbonio presente nel biometano prodotto per le tre diverse biomasse e le diverse tecniche di purificazione del biogas.	52
Tabella 3.23. Bilanci di massa della sezione di reazione del processo operante sulla Spirulina.	53
Tabella 3.24. Bilanci di massa della sezione di reazione del processo operante sul Miscanthus.	54
Tabella 3.25. Bilanci di massa della sezione di reazione del processo operante sui Fanghi primari.	55

Tabella 3.26. Confronto dei risultati di SCWG catalitica con i risultati termodinamici (Spirulina).....	58
Tabella 3.27. Confronto dei risultati di SCWG catalitica con i risultati termodinamici (Miscanthus).....	58
Tabella 3.28. Confronto dei risultati di SCWG catalitica con i risultati termodinamici (Fanghi Primari).....	58
Tabella 3.29. Confronto tra le composizioni in % volume del gas prodotto dal processo catalitico e dal processo ideale simulato con RGibbs.	60
Tabella 3.30. Proprietà dell'alimentazione al reattore di HTL per le tre biomasse.	60
Tabella 3.31. Proprietà dell'alimentazione al reattore di SCWG per le tre biomasse.	61
Tabella 3.32. Volumi di reazione per HTL e SCWG delle tre biomasse.	61
Tabella 3.33. Volumi dei reattori di HTL e SCWG per le tre biomasse.	61
Tabella 3.34. Dimensioni del singolo tubo utilizzato per la reazione di HTL [47].....	62
Tabella 3.35. Numero di tubi arrotondato per eccesso per ogni reattore HTL.....	62
Tabella 3.36. Dimensioni del reattore industriale usato per la produzione di ammoniaca [48].	63
Tabella 3.37. Dimensioni del singolo reattore di SCWG.....	63
Tabella 3.38. Numero dei reattori di SCWG necessari nel caso delle tre biomasse.	64
Tabella 4.1. Numero delle unità di scambiatori di calore necessari all'integrazione energetica.	68
Tabella 4.2. Risultati delle efficienze globali, termiche e termiche con integrazione energetica delle tre biomasse con le diverse tecniche di purificazione del biogas.	70
Tabella 4.3. Proprietà fisiche dell'aria alla temperatura di 15°C e dispersione termica relativo ad un singolo tubo.	72
Tabella 4.4. Dispersioni termiche relative alla totalità dei tubi e confrontate alle spese energetiche termiche totali del processo.	72
Tabella 4.5. Proprietà fisiche dell'aria alla temperatura di 15°C e dispersione termica relativo ad un singolo reattore di SCWG.	73
Tabella 4.6. Dispersioni termiche relative ai reattori di SCWG e confrontate alle spese energetiche termiche totali del processo.	73
Tabella 4.7. Spessori di coibentazione relativi alle singole apparecchiature di HTL e SCWG.	74
Tabella 5.1. Costi unitari delle materie prime utilizzate nel processo.	76
Tabella 5.2. Costi unitari delle utilities utilizzate nel processo.....	76
Tabella 5.3. Costi annuali relativi alle materie prime e alle utilities (caso della Spirulina con purificazione del biogas mediante water scrubbing in doppio stadio e metanazione intermedia).	76
Tabella 5.4. Costi annuali relativi alle materie prime e alle utilities (caso del Miscanthus con purificazione del biogas mediante water scrubbing in doppio stadio e metanazione intermedia).	77
Tabella 5.5. Costi annuali relativi alle materie prime e alle utilities (caso dei Fanghi primari con purificazione del biogas mediante water scrubbing in doppio stadio e metanazione intermedia).	77
Tabella 5.6. Fattori moltiplicativi di Guthrie per l'analisi dei costi fissi dell'impianto [55]. .	79
Tabella 5.7. Scheda riassuntiva della valutazione economica dell'impianto operante con Spirulina e con la purificazione del biogas mediante Water scrubbing e Metanazione.....	81
Tabella 5.8. Scheda riassuntiva della valutazione economica dell'impianto operante con Miscanthus e con la purificazione del biogas mediante Water scrubbing e Metanazione.	82

Tabella 5.9. Scheda riassuntiva della valutazione economica dell'impianto operante con Fanghi primari e con la purificazione del biogas mediante Water scrubbing e Metanazione.....	83
Tabella 5.10. Confronto tra il prezzo del metano prodotto dall'impianto simulato in questa Tesi e quello presente sul mercato.	84
Tabella 6.1. Diminuzione percentuale delle emissioni di CO ₂ per i processi integrati.....	89
Tabella 6.2. Fattori di emissione della CO ₂ per le diverse utilities usate dal software Aspen per l'integrazione energetica.....	91
Tabella 7.1. Confronto delle performance del processo di HTL e SCWG operante su Spirulina, Miscanthus e Fanghi primari con il processo di HTL ed upgrading operante su biomassa lignocellulosica per la produzione di carburanti.	94

1. Introduzione

I cambiamenti climatici sono la sfida più impegnativa mai affrontata dall'uomo nel corso della sua esistenza. Diverse sono state le occasioni di discussione tra Paesi riguardo l'argomento di cui due di importanza storica: il protocollo di Kyoto del 1997 e gli accordi di Parigi del 2015. Quest'ultimo prevede il mantenimento dell'aumento della temperatura media mondiale al di sotto dei 2°C rispetto ai livelli preindustriali, puntando a limitarne l'aumento a 1,5°C per ridurre in maniera significativa i rischi e gli impatti dei cambiamenti climatici [1]. Uno dei settori più impattanti da questo punto di vista è quello energetico, per anni alimentato principalmente da risorse derivanti da fonti fossili. Tra queste le più sfruttate sono il gas naturale, il petrolio e il carbone: tali risorse non sono però rinnovabili e secondo uno studio del 2015 saranno esauriti rispettivamente in 52.8, 50.7 e 114 anni [2]. Altrettanto importanti sono il settore industriale e il mercato dei combustibili per autotrazione/aviazione. La continua crescita della popolazione umana (stimata in 8.5 ± 2.5 miliardi nel 2030 [3]) è un altro fattore che porta a pensare ad un futuro caratterizzato da domanda di energia, combustibili e chemicals sempre maggiore. L'energia da fonti rinnovabili ha perciò acquisito nel tempo un interesse via via crescente in quanto appare al momento il mezzo migliore per diminuire le emissioni di gas serra e per garantire il continuo soddisfacimento della richiesta energetica mondiale. Oltre alla rinnovabilità delle risorse primarie anche la sostenibilità energetica delle tecnologie di sfruttamento delle stesse è molto importante. La sua valutazione è basata principalmente sul parametro EROI (Energy Return on Investment) che, se maggiore di 1, indica una quantità di energia netta ottenuta dal sistema a fronte di una minore investita per il suo sostentamento [4]. Da questa analisi risulta che le tecnologie che sfruttano risorse rinnovabili presentano un parametro EROI maggiore di 1 ma talvolta minore rispetto a quelle sfruttanti risorse non rinnovabili, condizione che può variare a seconda della fonte rinnovabile: ad esempio, alcuni impianti di produzione dell'energia per via idroelettrica possono vantare EROI maggiori di impianti termoelettrici alimentati a risorse fossili [5]. Ciò è spiegato dal fatto che le tecnologie che sfruttano le fonti fossili sono più mature e collaudate mentre quelle sfruttanti le risorse rinnovabili si possono ancora considerare "giovani".

Tra le risorse primarie rinnovabili le biomasse ricoprono un ruolo rilevante e di sempre maggior interesse. Esse possono essere valorizzate principalmente per via termochimica e biochimica. La prima prevede la combustione per la produzione di energia termica ed elettrica, passando per la gassificazione al fine di produrre gas di sintesi fino alla produzione di bio-oli per mezzo di pirolisi; la seconda, invece, sfrutta processi fermentativi per produrre biocombustibili. Negli ultimi anni numerose ricerche sono state effettuate tra i processi termochimici vista la loro maggior rapidità e quindi applicabilità industriale. Tra di essi particolare interesse hanno suscitato i processi di liquefazione idrotermale (hydrothermal liquefaction, HTL) e gassificazione supercritica (supercritical water gasification, SCWG) in quanto trattano, a differenza dei processi termochimici classici, biomasse con elevati contenuti di umidità al fine di produrre bio-combustibili liquidi o gassosi. Quest'ultimi potrebbero essere così sfruttati in sostituzione di quelli derivanti da fonti fossili puntando sulla rinnovabilità delle risorse e contrastando le emissioni di gas serra come la CO₂. A questo proposito, ciò che verrà svolto in questa tesi è un'analisi tecnico-economica dell'accoppiamento dei processi HTL e SCWG a partire da tre tipi di biomassa per la produzione finale di metano.

1.1 Struttura della tesi

La tesi prevede una prima parte introduttiva in cui viene descritta la situazione energetica mondiale con un focus sulle energie rinnovabili e sulle biomasse che verranno utilizzate in fase di progetto; a conclusione della sezione è stata posta una descrizione degli obiettivi della tesi e della metodologia attraverso la quale verranno ottenuti i risultati. Seguirà un secondo capitolo incentrato sullo stato dell'arte delle tecnologie e delle biomasse prese in esame. Successivamente il terzo capitolo è incentrato sulla progettazione e sulla simulazione del processo in cui verranno mostrati i risultati, focalizzando l'attenzione sulle differenze dovute alle diverse biomasse alimentate. Il quarto capitolo mostra i risultati dell'integrazione energetica mentre il quinto è dedicato ad un'analisi economica. Nel sesto capitolo viene effettuata una valutazione delle emissioni di CO₂ indotte dalla fornitura delle utilities al processo evidenziandone il risparmio causato dall'integrazione energetica. Nel settimo capitolo si effettua un confronto dei risultati ottenuti dalla simulazione del processo con quelli ottenuti da un altro lavoro di tesi che ha studiato il solo processo di HTL per la produzione di bio-oli. Nell'ultimo capitolo si presentano le conclusioni tratte e le sfide per migliorare il processo nel futuro.

1.2 Situazione energetica nel mondo

Come detto precedentemente, il settore energetico è finito nel mirino dei governi nazionali in quanto viene considerato come il principale consumatore di fonti fossili. In effetti, esso deve soddisfare sia la richiesta industriale che quella civile per il mantenimento della società odierna, il tutto aggravato dalla costante crescita demografica mondiale. Riguardo l'anno 2020, BP ha stilato un rapporto sul consumo energetico mondiale e relativo all'Unione Europea, differenziandone le quote fossili da quelle non rinnovabili. Come osservabile in Figura 1.1, nel 2020 l'energia consumata nel mondo è stata di circa 556,7 ExaJoule di cui l'83,1% è relativa alle fonti fossili, il 12,6% alle fonti rinnovabili e il 4,3% al nucleare. Relativamente alle fonti fossili il 31,2% corrisponde al petrolio, il 27,2% al carbone e il 24,7% al gas naturale. Per quanto riguarda le fonti rinnovabili, invece, l'idroelettrico comanda con il 6,9% seguito dall'eolico con il 2,5%, dalle bioenergie, geotermico ed altro con l'1,8% e dal solare con l'1,4% (Fig.1.2) [6].

A livello di Unione Europea la situazione è leggermente migliore: dei 55,7 EJ consumati il 71,1% deriva da fonti fossili, il 18% da fonti rinnovabili e l'11% dal nucleare. Relativamente alla quota fossile il 35,9% è coperto dal petrolio, da carbone per il 10,6% e da gas naturale per il 24,5%. A differenza di quanto visto per il mondo, nell' UE è l'energia eolica a comandare con il suo 6,3% seguita dall'idroelettrico per il 5,5%, dalle bioenergie, geotermico ed altro per il 3,9% e dal solare per il 2,3% (Fig.1.3) [6]. Questi risultati sono la conseguenza degli ingenti investimenti effettuati dall'UE negli ultimi anni per lo sviluppo dell'energia da fonti rinnovabili e considerato il continuo trend crescente del loro utilizzo ci si aspetta risultati ancora migliori nei prossimi anni. In linea con i risultati europei si attesta l'Italia, con un 2020 che ha visto un consumo energetico derivante per il 72% circa da fonti fossili, il 20% circa da fonti rinnovabili e la restante parte da nucleare di importazione. Questi risultati attestano l'Italia in linea con il target UE per il 2020 che prevedeva un 17% di energia prodotta da fonti rinnovabili [7]¹.

¹ Risulta importante ricordare che il 2020 è stato fortemente condizionato dalla pandemia da COVID-19 che ha condizionato verso il basso i consumi energetici in tutto il mondo. In questo modo la quota percentuale delle fonti rinnovabili risultano in aumento in media dell'1-2%.

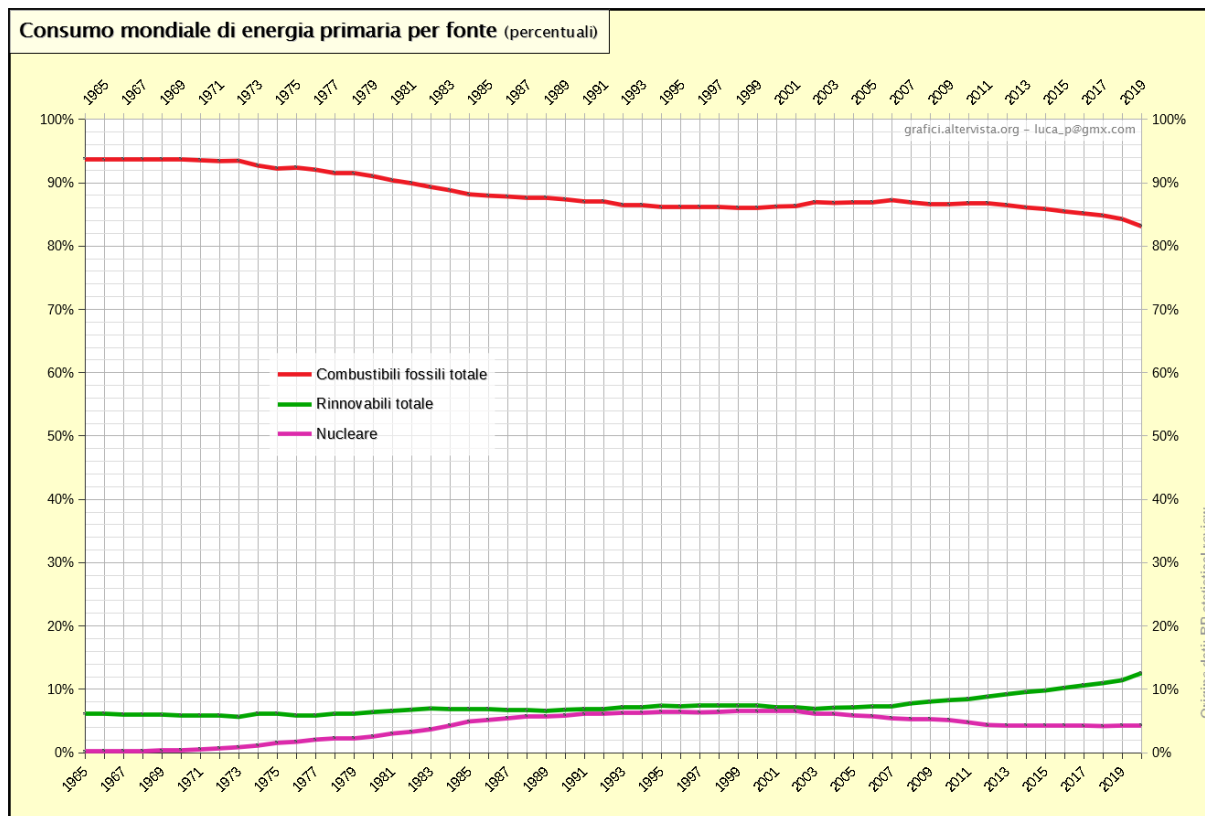


Figura 1.1. Consumo mondiale di energia primaria per fonte dal 1965 al 2020 (percentuale) [6].

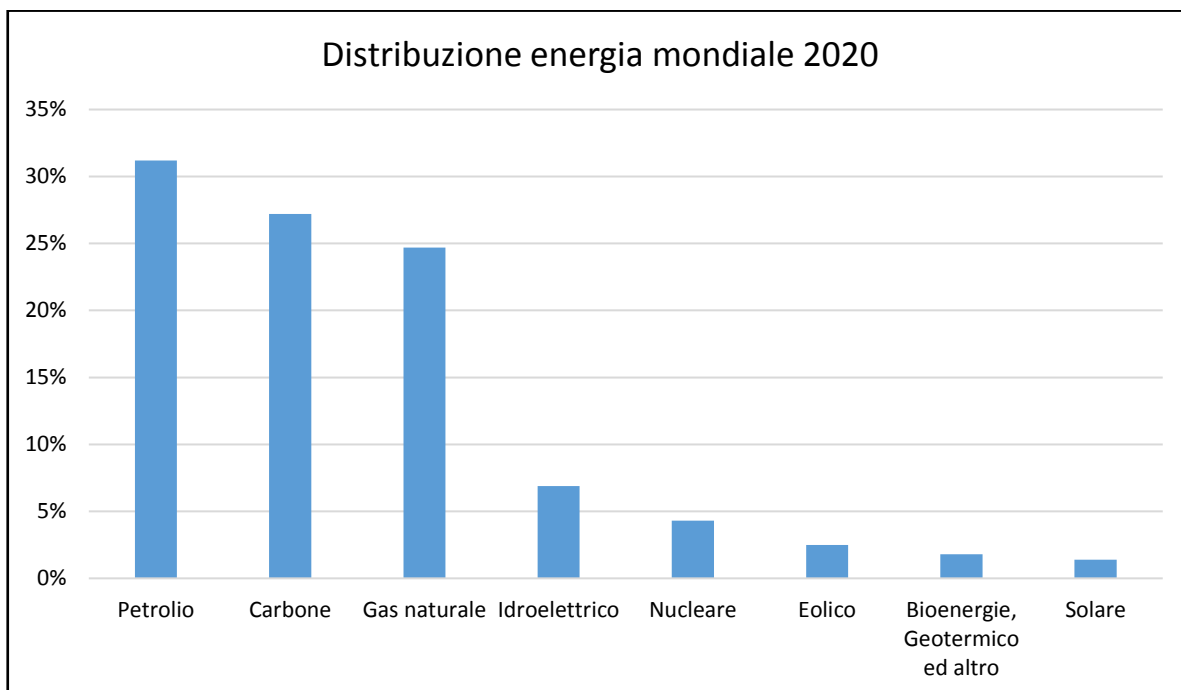


Figura 1.2. Distribuzione dell'energia consumata a livello mondiale nel 2020 suddivisa nelle diverse fonti di origine (percentuale) [6].

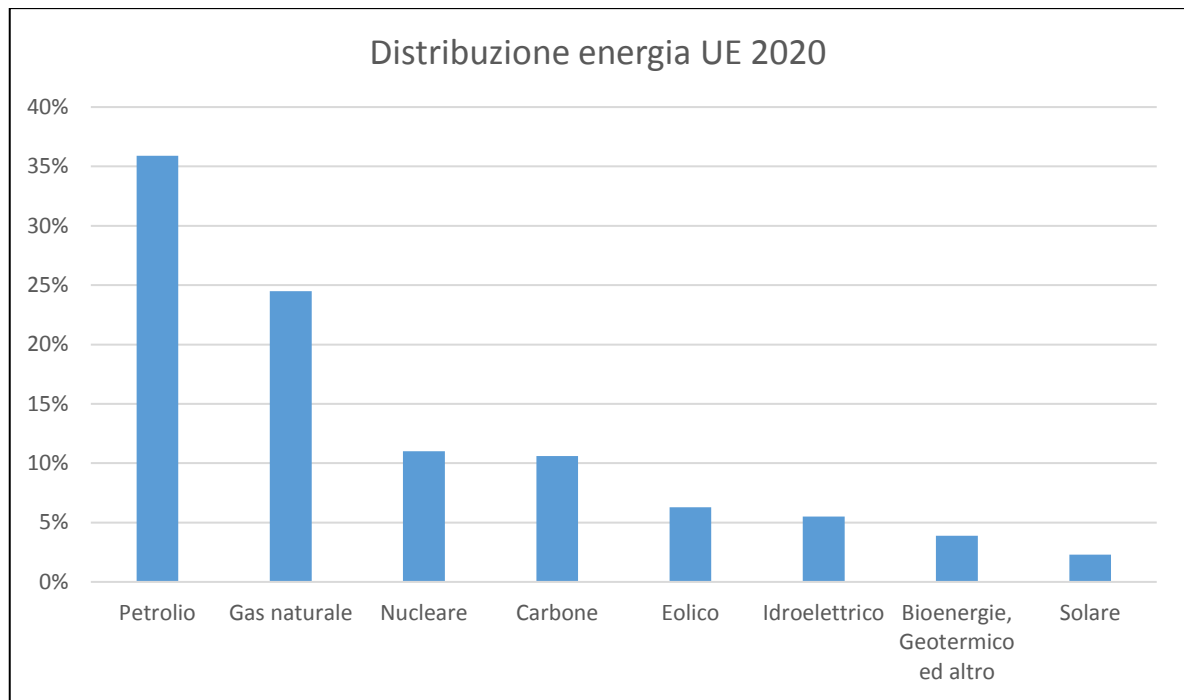


Figura 1.3. Distribuzione dell'energia consumata nell'Unione Europea nel 2020 suddivisa nelle diverse fonti di origine (percentuale) [6].

1.3 Biomasse

Tra le fonti di energia rinnovabile si è appena visto che quella idroelettrica è la più sfruttata nel mondo mentre l'eolica lo è nell'Unione Europea. Allo stesso modo sono in continua crescita le bioenergie: esse si riferiscono all'utilizzo di biomasse per la produzione diretta di energia termica, elettrica o chemicals di diversa natura tra cui i bio-combustibili. Le biomasse sono di origine vegetale o animale: le prime possono derivare da residui forestali, dall'industria del legno, da sottoprodotti agricoli e da allevamenti, da residui agroindustriali e da colture energetiche mentre le seconde sono principalmente reflui zootecnici. A seconda della loro origine hanno una determinata composizione chimica e un determinato potere calorifico inferiore e superiore il quale indica l'energia che è stata immagazzinata durante il processo di crescita per fotosintesi. La composizione chimica è pure importante in quanto indica la presenza principalmente degli atomi di C, H, O, N, S sotto forma di percentuale in peso oltre al contenuto di umidità e di ceneri.

Negli ultimi anni si è manifestato un crescente interesse verso i combustibili prodotti da fonti rinnovabili come le stesse biomasse; in particolare, in Europa si è osservata una crescita esponenziale a partire dagli anni 2000 (Fig. 1.4). Il bioetanolo e il biodiesel ne sono un chiaro esempio: il primo è largamente prodotto nel Nord e Sud America a partire dal mais, grano e canna da zucchero, il secondo è di maggior produzione in Europa a partire da oli vegetali. Il processo di HTL si inserisce in questo contesto e permette l'utilizzo di biomasse ad alto contenuto di umidità per la produzione di bio-oli.

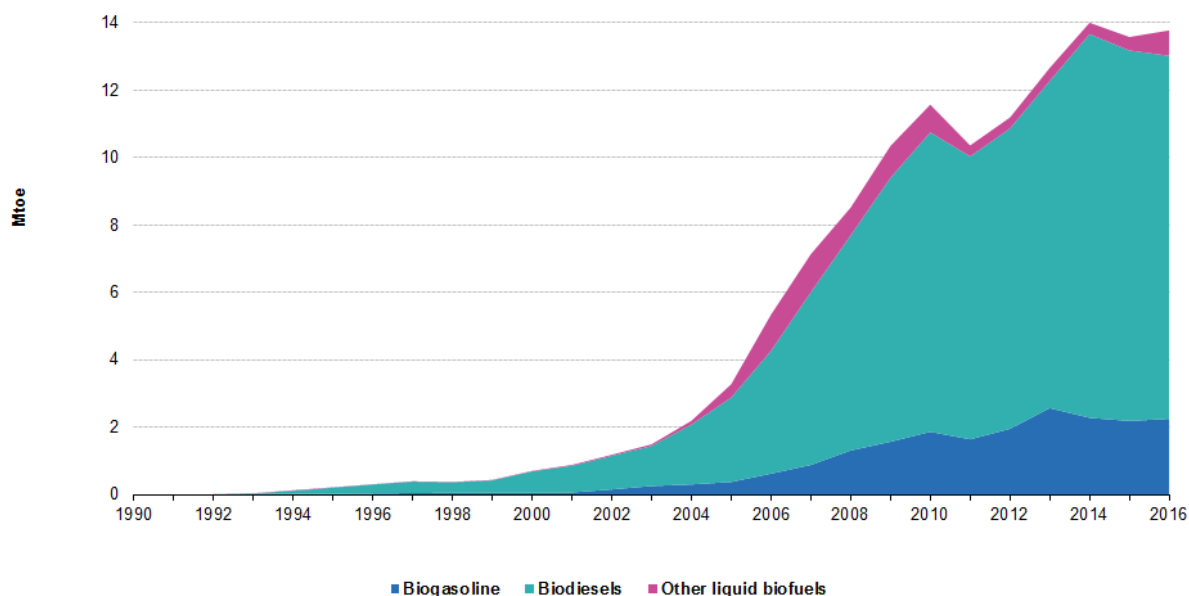


Figura 1.4. Quantità di bio-combustibili misurati in Milioni di tonnellate equivalenti di petrolio prodotti nell'UE dall'anno 1990 al 2016 [8].

In questo progetto di Tesi verranno esaminate tre diverse biomasse:

- Spirulina;
- Miscanthus;
- Fanghi primari di depurazione.

Esse verranno trattate in maniera più approfondita nel capitolo 2, dove ad una parte di introduzione generale seguirà una caratterizzazione chimico-fisica.

1.4 Obiettivi e scopo della tesi

Il seguente progetto di tesi si basa sul fatto che la produzione di bio-olio di qualità analoga ai combustibili ottenuti dalle fonti fossili (benzina e Diesel) mediante il processo di liquefazione idrotermale a partire da biomassa lignocellulosica è stata dimostrata essere fattibile da un punto di vista tecnico ma non competitiva da un punto di vista economico. Gli obiettivi invece di questa tesi sono la progettazione e la simulazione del processo di liquefazione idrotermale integrato alla gassificazione con acqua supercritica a partire da tre diversi tipi di biomassa per la produzione di un biogas ricco di metano adatto all'introduzione nell'infrastruttura a lui dedicata. A differenza della gassificazione supercritica, nella sezione reattiva di HTL le biomasse non verranno studiate in pari condizioni operative ma verrà effettuato un confronto sulla base delle condizioni che ne permettono le minori produzioni di solidi (char) e di gas (prevalentemente CO₂). Seguirà quindi una valutazione energetica, ambientale ed economica per confrontarne la fattibilità industriale rispetto alla produzione di bio-olio con valore commerciale da processo HTL.

1.5 Metodi

Per la simulazione del processo preso in esame si è utilizzato il software Aspen Plus 10 mediante il quale è stato possibile disegnare uno schema di processo esemplificativo ed

ottenere le spese energetiche, le emissioni di CO₂ e i costi. L'integrazione termica è stata effettuata mediante Aspen Energy Analyzer e la sezione di Energy Analysis di Aspen Plus. I bilanci di materia sono invece stati valutati usando il software Microsoft Excel 2013 e poi inseriti sul documento Aspen. Mediante Aspen Process Economic Analyzer (APEA) si è invece effettuata la valutazione economica. Per quanto riguarda le performance dei vari sistemi si è fatto affidamento ad articoli selezionati dalla letteratura scientifica, dopodiché sono stati adattati alla situazione particolare della tesi.

2. Stato dell'arte

Qui di seguito verranno presentate le nozioni più importanti riguardanti i processi di liquefazione idrotermale HTL e di gassificazione supercritica SCWG, analizzando ciò che è stato già studiato e ciò che può essere fatto in futuro per portare su scala industriale tali processi.

2.1 Liquefazione idrotermale (HTL)

HTL è un processo termochimico alimentato con le materie prime in una soluzione acquosa per la produzione di un bio-olio, una fase acquosa, una gassosa e una solida. Le condizioni operative sono tipicamente di 250-375°C per la temperatura e di 50-220 bar per la pressione. Il vantaggio di lavorare in tale range operativo è dovuto dal fatto che l'acqua si trova in condizioni subcritiche con relative conseguenze sulle sue proprietà chimico-fisiche. Tra le più rilevanti ci sono la diminuzione della costante dielettrica, della viscosità, della densità e della conducibilità termica oltre all'aumento del prodotto ionico. Una costante dielettrica minore comporta una diminuzione della polarità della molecola d'acqua che tende così a comportarsi sempre più come un solvente organico. La minore viscosità influisce sulle proprietà reologiche del fluido, così come la minore densità che inoltre tende a diminuire la capacità di dissoluzione mentre una minore conducibilità termica indica che l'acqua diventa più sensibile alle variazioni di temperatura [9]. Un prodotto ionico maggiore comporta una maggiore dissociazione dell'acqua in ioni H^+ e OH^- aumentando così l'attività delle reazioni acido-base catalizzate, ad esempio l'idrolisi [10].

L'obiettivo principale del processo HTL è di produrre un "biocrude oil" con caratteristiche tali da poter sostituire i combustibili tradizionali dopo aver subito delle operazioni di upgrade, per esempio un idrotrattamento catalitico. La composizione chimica del biocrude è molto complessa e dipende dalla materia prima di partenza, così come anche le sue principali caratteristiche chimico-fisiche (HHV, composizione atomica, ecc.). Gli altri prodotti di reazione si considerano indesiderati la maggior parte delle volte. La fase solida che si forma è costituita da char (un prodotto simile al carbone) e dalle ceneri presenti nella biomassa di partenza; quest'ultime possono essere recuperate o più spesso smaltite in discarica mentre il char viene smaltito per combustione. La fase gassosa contiene un'elevata quantità di CO_2 per cui, non potendo essere emessa in atmosfera, viene stoccata per un suo possibile riutilizzo. La fase acquosa è invece costituita principalmente da acqua e da composti solubili come i fenoli, per questo motivo è possibile trattarla per recuperare tali composti con valore aggiunto. Considerata la presenza delle quattro fasi gli studi si sono concentrati sulla massimizzazione della resa a biocrude ottimizzando le biomasse di partenza e i parametri operativi. Come mostra un lavoro approfondito di Madsen R. e Glasius M., [11], temperatura, tempo di reazione, concentrazione e tipo della biomassa (Spirulina, Miscanthus e Fanghi primari di depurazione) sono i parametri determinanti. In Fig. 2.1, 2.2 e 2.3 vengono mostrati i risultati del lavoro appena citato, mettendo in particolare risalto la dipendenza delle rese nelle diverse fasi prodotte a seconda delle condizioni operative. In particolare, si è ottenuto che lavorando a temperature più alte la formazione di gas viene favorita al contrario dei residui solidi mentre le rese a biocrude e alla fase acquosa presentano rispettivamente un massimo ed un minimo, anche a seconda del tipo di biomassa. Discorso analogo si può fare per il tempo di reazione, in quanto una maggior permanenza alle condizioni di reazione permette uno sviluppo più completo della fase biocrude con la sola differenza che la fase acquosa tende ad essere presente in misura maggiore. La diminuzione della concentrazione iniziale di biomassa in acqua ha riflessi soprattutto sulla diminuzione o azzeramento del residuo solido, condizioni particolarmente

vantaggiosa ai fini di processo che però si scontra con la necessità di un maggior quantitativo di acqua. Nonostante l'acqua agisca a tutti gli effetti come un catalizzatore, sono stati effettuati numerosi studi sui possibili modi di catalizzare ulteriormente le reazioni di HTL. A titolo d'esempio si cita un lavoro del 2018 che ha valutato l'impatto di un catalizzatore acido (acido fosforico) e di uno basico (idrossido di sodio) sulle rese del processo, osservando in corrispondenza del sistema catalitico acido una maggior quantità di biocrude prodotto mentre su quello basico una minor perdita di materia organica in char [12]. Ulteriori studi, oltre a valutare le performance di diversi catalizzatori, hanno tentato di individuare i solventi con le migliori capacità di recupero del prodotto oleoso: ad esempio, una ricerca del 2016 effettuata sui fanghi di depurazione ha scoperto che i solventi moderatamente polari come il diclorometano permettono di ottenere le migliori rese a biocrude e i più elevati recuperi energetici [13]. Il grande vantaggio di tale processo è la possibilità di trattare le biomasse senza sottoporle a pretrattamenti di riduzione dell'umidità con un importante guadagno energetico rispetto a processi termochimici convenzionali come la pirolisi. Tuttavia, da un punto di vista economico, resiste lo svantaggio dei costi aggiuntivi per la sezione di upgrade del biocrude che lo rende non competitivo rispetto ai costi dei classici combustibili che si trovano sul mercato. Le principali ricerche intravedono nel contenimento delle perdite di molecole organiche nella fase acquosa un punto di partenza verso un processo più economicamente competitivo [14].

	Gas – wt. %	Bio-crude – wt. %	SR – wt. %	AqP – wt. %
270 °C, 10 min, 9 wt. %	9.0	27,3	9.4	54.3
270 °C, 10 min, 21 wt. %	8.0	25.6	10.3	56.1
270 °C, 26 min, 9 wt. %	9.6	26.3	2.4	61.7
270 °C, 26 min, 21 wt. %	7.7	33.3	4.1	54.9
330 °C, 10 min, 9 wt. %	11.0	27.4	1.6	60.1
330 °C, 10 min, 21 wt. %	14.3	36.9	1.2	47.6
330 °C, 26 min, 9 wt. %	15.4	20.7	0.4	63.5
330 °C, 26 min, 21 wt. %	17.4	37.0	0.4	45.2
250 °C, 18 min, 15 wt. %	7.4	30.0	6.6	56.0
350 °C, 18 min, 15 wt. %	17.4	34.9	2.0	45.7
300 °C, 5 min, 15 wt. %	7.7	27.4	6.2	58.7
300 °C, 31 min, 15 wt. %	13.5	34.2	1.6	50.7
300 °C, 18 min, 5 wt. %	12.8	31.7	0.0	55.5
300 °C, 18 min, 25 wt. %	15.5	38.0	1.8	44.7
300 °C, 18 min, 15 wt. %	11.6	38.4	4.0	47.0

Figura 2.1. Risultati sperimentali riguardanti le rese (% wt. su base secca e libera da ceneri) delle fasi prodotte dal processo HTL operante su Spirulina al variare delle condizioni operative [11].

	Gas – wt. %	Bio-crude – wt. %	SR – wt. %	AqP – wt. %
270 °C, 10 min, 9 wt. %	4.7	29.0	50.6	15.7
270 °C, 10 min, 21 wt. %	6.3	35.5	46.1	12.1
270 °C, 26 min, 9 wt. %	8.0	31.0	28.3	32.7
270 °C, 26 min, 21 wt. %	11.7	39.7	28.2	20.4
330 °C, 10 min, 9 wt. %	11.9	44.1	7.6	36.3
330 °C, 10 min, 21 wt. %	16.2	50.7	11.1	22.0
330 °C, 26 min, 9 wt. %	15.9	39.3	9.9	34.9
330 °C, 26 min, 21 wt. %	21.3	46.0	9.8	22.8
250 °C, 18 min, 15 wt. %	7.2	28.0	49.1	15.7
350 °C, 18 min, 15 wt. %	20.7	40.2	10.7	28.4
300 °C, 5 min, 15 wt. %	4.0	42.2	49.7	4.2
300 °C, 31 min, 15 wt. %	14.3	38.8	14.6	32.2
300 °C, 18 min, 5 wt. %	11.8	38.8	13.3	36.1
300 °C, 18 min, 25 wt. %	17.6	46.3	14.4	21.7
300 °C, 18 min, 15 wt. %	13.6	44.6	13.9	27.9

Figura 2.2. Risultati sperimentali riguardanti le rese (% wt. su base secca e libera da ceneri) delle fasi prodotte dal processo HTL operante su Miscanthus al variare delle condizioni operative [11].

	Gas – wt. %	Bio-crude – wt. %	SR – wt. %	AqP – wt. %
270 °C, 10 min, 9 wt. %	5.6	29.7	55.8	8.9
270 °C, 10 min, 21 wt. %	4.9	33.9	52.3	8.9
270 °C, 26 min, 9 wt. %	9.4	33.0	30.2	27.4
270 °C, 26 min, 21 wt. %	9.8	35.6	34.6	20.0
330 °C, 10 min, 9 wt. %	13.2	42.2	15.9	28.6
330 °C, 10 min, 21 wt. %	13.9	39.5	20.2	26.3
330 °C, 26 min, 9 wt. %	15.2	38.5	17.5	28.8
330 °C, 26 min, 21 wt. %	19.3	38.8	20.1	21.9
250 °C, 18 min, 15 wt. %	8.0	31.2	42.1	18.6
350 °C, 18 min, 15 wt. %	17.1	37.7	18.0	27.2
300 °C, 5 min, 15 wt. %	5.7	36.9	44.3	13.1
300 °C, 31 min, 15 wt. %	15.9	35.1	21.2	27.7
300 °C, 18 min, 5 wt. %	10.5	38.9	14.5	36.2
300 °C, 18 min, 25 wt. %	16.5	39.7	20.7	23.1
300 °C, 18 min, 15 wt. %	14.3	41.5	18.7	25.5

Figura 2.3. Risultati sperimentali riguardanti le rese (% wt. su base secca e libera da ceneri) delle fasi prodotte dal processo HTL operante sui Fanghi primari al variare delle condizioni operative [11].

2.2 Fast HTL: un'alternativa

Esattamente come la pirolisi, la liquefazione idrotermale ha una versione “fast” in cui il tempo di reazione viene minimizzato. Risulta però evidente che per ottenere il processo in tempi anche inferiori al minuto è necessario possedere un sistema di riscaldamento che in un tempo più breve sia in grado di raggiungere le temperature desiderate. Il principale vantaggio è la massima resa a biocrude ottenibile: infatti, il breve tempo di reazione sfavorisce la formazione di solidi come il char e il coke mentre favorisce le reazioni di degradazione idrolitica e pirolitica evitando le seguenti reazioni secondarie di cracking. Il processo ottimizzato non consta solo di un rapido riscaldamento ma anche di temperature finali elevate e di raffreddamenti molto rapidi, quest'ultimi per evitare ricombinazioni tra le molecole ottenute. Se da un punto di vista di laboratorio riscaldamenti così rapidi sono

possibili usando sistemi batch piccoli, su scala industriale diventano il problema chiave: infatti, sovente il calore viene trasferito attraverso le pareti del reattore per conduzione da una fonte esterna verso i fluidi con velocità di riscaldamento insufficienti. La modalità di scambio di calore più adeguata sarebbe invece la convezione con miscelazione di due flussi fluidi: in questo caso si potrebbe pensare di preriscaldare la corrente d'acqua e di miscelarla con la portata "fredda" contenente la biomassa in maniera tale da generare una sorta di shock termico. Altri reattori come i CSTR operanti in continuo sono stati investigati ma la loro incapacità di lavorare in presenza di fouling (ostruzione da ceneri) non li rende una soluzione appetibile [15]. Se è vero che sono già state effettuate numerose ricerche in questo ambito che confermano quanto detto in linea teorica, risulta altrettanto vero che ulteriori sviluppi sono necessari per avviare più importanti applicazioni industriali.

2.3 Gassificazione con acqua supercritica (SCWG)

La gassificazione supercritica è un processo innovativo che punta alla gassificazione della materia prima alimentata sfruttando le proprietà chimico-fisiche possedute dall'acqua in condizioni supercritiche, ovvero oltre i 374°C e i 221 bar. Trovandoci in condizioni ancora più severe, quanto detto nella sezione di HTL per le proprietà dell'acqua viene riproposto ma in misura maggiore. Infatti, la costante dielettrica, la viscosità, la densità e la conducibilità termica continuano a diminuire raggiungendo valori minimi, così come per il prodotto ionico che invece raggiunge valori massimi.

Analogamente al processo HTL, SCWG produce quattro differenti fasi: gassosa, oleosa, acquosa e solida. La principale differenza è il prodotto desiderato che in tal caso è il gas. Quest'ultimo ha una composizione che dipende principalmente dalla temperatura di lavoro:

- per temperature tra i 370°C e i 550°C il gas è ricco di metano e anidride carbonica in quanto prevalgono le reazioni di depolimerizzazione, disidratazione, deidrogenazione e decarbossilazione;
- oltre i 550°C il gas è ricco di idrogeno e ancora di anidride carbonica in quanto prevalgono le reazioni di reforming [16].

Questo tipo di processo è stato studiato da diverse ricerche soprattutto per una sua diretta applicazione sulle biomasse, considerando che anche in questo caso non sono necessari pretrattamenti per l'essiccazione in quanto l'acqua è un vero e proprio mezzo di reazione. Diversi sistemi catalitici sono stati provati per massimizzare le rese a metano o a idrogeno a seconda della necessità. J. Louw et al. hanno ottenuto che a partire da una biomassa lignocellulosica, un sistema catalitico a base di K_2CO_3 esalta la produzione di idrogeno mentre quello a base di $Ni/Al_2O_3-SiO_2$ favorisce la produzione di metano [17]. I. Behnia et al. hanno studiato l'effetto di un catalizzatore $Ni-Ru/\gamma-Al_2O_3$ ed hanno scoperto che una minor quantità di Ni (10%) porta a rese ad idrogeno maggiori mentre un 20% di Ni con Ru fissato al 2% favorisce la massima resa a metano [18]. Un'interessante ricerca sulla microalga *Laminaria hyperborea* ha portato a capire che il Rutenio è il metallo più attivo per la produzione di metano mentre un'aggiunta di NaOH può aumentare la produzione di idrogeno [19].

2.3.1 Reattoristica HTL e SCWG

La liquefazione idrotermale e la gassificazione con acqua supercritica sono due processi che avvengono in condizioni di temperatura e pressione molto severe quindi anche la configurazione reattoristica assume un ruolo particolarmente significativo. Sicuramente i

reattori dovranno essere progettati in maniera tale da poter sopportare le elevatissime pressioni al loro interno, ad esempio adottando delle pareti con spessori significativi. Laddove ciò non fosse sufficiente si può ricorrere ad altre tecniche di costruzione di apparecchiature in pressione come la costruzione del reattore in più strati coassiali con interferenza o la plasticizzazione preliminare della zona interna del materiale costituente il reattore. Le elevate temperature richiedono invece che le apparecchiature siano costruite con un materiale dalle elevate temperature di fusione; per questo motivo, la maggior parte degli esperimenti condotti nelle diverse ricerche sperimentali utilizzano reattori ceramici (molto gettonato il quarzo in laboratorio) o di acciaio inossidabile. Per quanto riguarda la tipologia, i reattori batch sono i più utilizzati su scala di laboratorio grazie alla loro maggior facilità di utilizzo, ma allo stesso tempo è evidente che su scala industriale venga richiesta una produzione in continuo: ne risulta che i CSTR (continuous stirred tank reactor) e i reattori tubolari sono le alternative più valide. In particolare, proprio i reattori tubolari sembrano essere la soluzione reattoristica più promettente per il futuro dei processi HTL. Un'ulteriore scelta dev'essere effettuata sulla configurazione catalitica a letto fisso o fluidizzato: se la prima è una delle più usate nella chimica industriale, la seconda è stata indagata da diverse ricerche in quanto risulta essere particolarmente funzionale al processo in questione. Inoltre, essendo i due reattori operanti in condizioni operative estreme, è necessario coibentarli in maniera tale da rendere sicuro il transito degli operatori nei loro pressi ed anche il contatto tra di essi. Evidentemente, oltre ad una questione di sicurezza, la coibentazione permette una dispersione di calore minore verso l'ambiente riducendo così le spese energetiche.

2.4 Aspetti teorici di processo

2.4.1 Le proprietà dell'acqua supercritica

Come già anticipato in precedenza, l'acqua cambia profondamente le sue proprietà chimico-fisiche una volta che oltrepassa il punto critico situato a 374°C e 221 bar (Fig. 2.4).

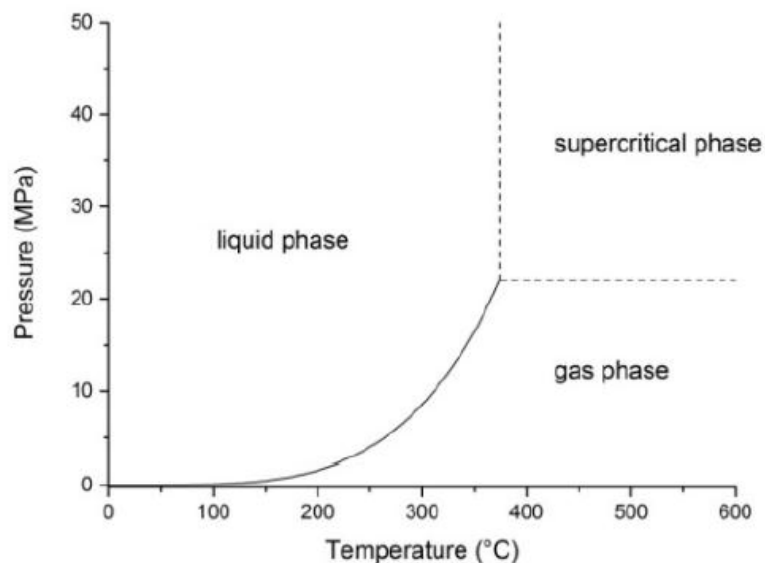


Figura 2.4. Rappresentazione delle fasi dell'acqua a seconda della temperatura e pressione del sistema in corrispondenza del punto critico [20].

La costante dielettrica è uno dei parametri che subisce le maggiori conseguenze: infatti essa passa da un valore di 80 in condizioni ambientali ad un valore di 6 oltre il punto critico. Come si può notare dalla Fig. 2.5, a parità di temperatura una maggiore pressione fa diminuire più velocemente la costante. Le condizioni operative estreme, infatti, indeboliscono i legami idrogeno della molecola d'acqua facendone perdere polarità e rendendola così più adatta alla miscelazione con gas e idrocarburi.

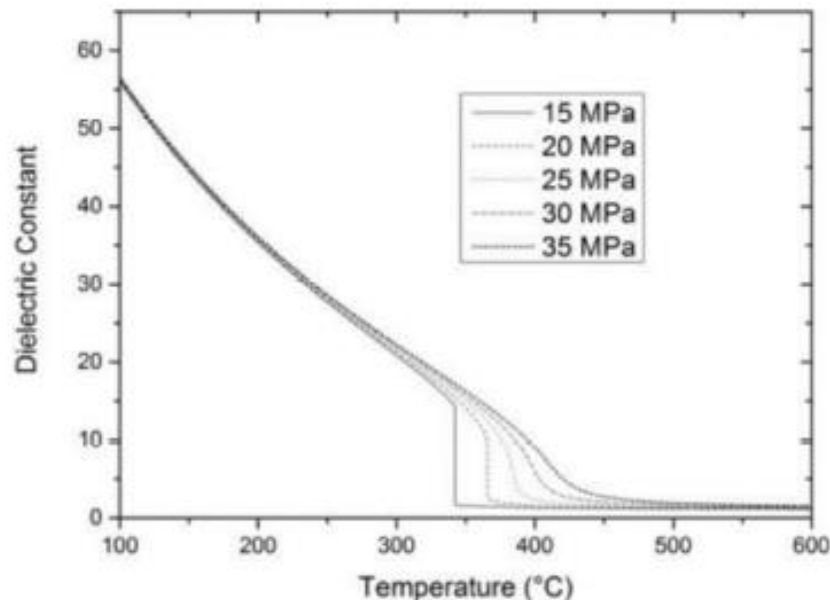


Figura 2.5. Grafico raffigurante l'andamento della costante dielettrica dell'acqua al variare della temperatura e della pressione [21].

Allo stesso modo anche la densità cala drasticamente passando dal valore ambiente di 1000 kg/m^3 fino a valori al di sotto dei 100 kg/m^3 (Fig. 2.6). Ciò porta le molecole d'acqua ad effettuare la solvatazione più facilmente ed è proprio grazie a questa proprietà che durante la gassificazione si riesce ad abbattere il tar, un sottoprodotto indesiderato tipico delle reazioni di gassificazione classica [20]. Analogamente anche la viscosità diminuisce fino ad un ordine di grandezza e questo consente al sistema di avere un trasferimento di materia più semplice [21]. A differenza di tali parametri, il prodotto ionico è uno dei pochi ad aumentare con la pressione mentre con la temperatura ha un comportamento più complesso. Infatti, presa un'isobara, si può notare che esso aumenta con la temperatura fino ad un massimo per poi iniziare a decrescere fino ad un valore limite. Il massimo valore del prodotto ionico è compreso nel range $10^{-11} - 10^{-13}$ e si raggiunge per temperature di circa 300°C (Fig. 2.7). In corrispondenza di esso l'acqua può agire come un catalizzatore acido o basico grazie all'elevata concentrazione dei suoi ioni H_3O^+ e OH^- , favorendo così dei meccanismi di reazione ionici; inoltre anche la solubilità dei sali inorganici migliora. Qui di seguito, in Fig. 2.8, viene mostrata una tabella riassuntiva dei tipici valori assunti dalle suddette proprietà dell'acqua in funzione delle condizioni operative.

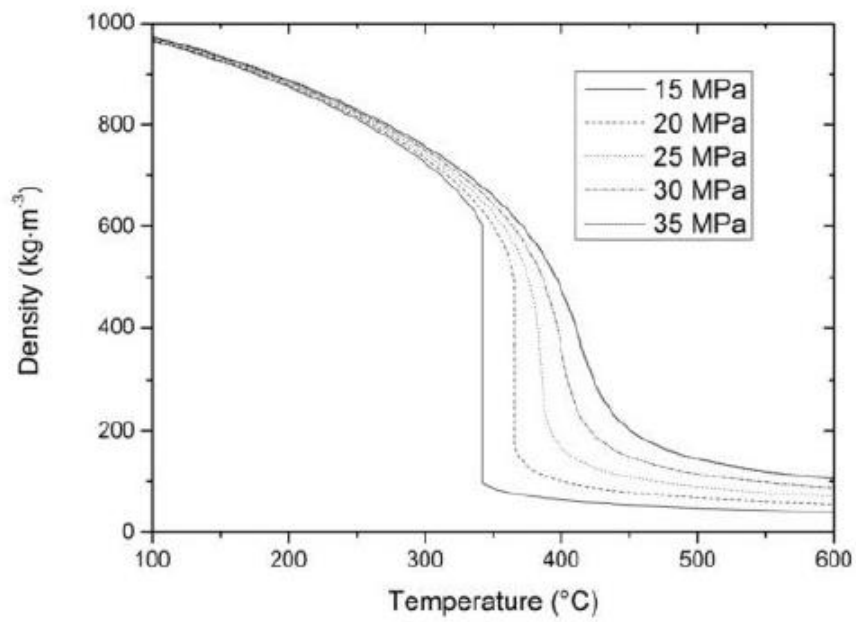


Figura 2.6. Andamento della densità dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione [20].

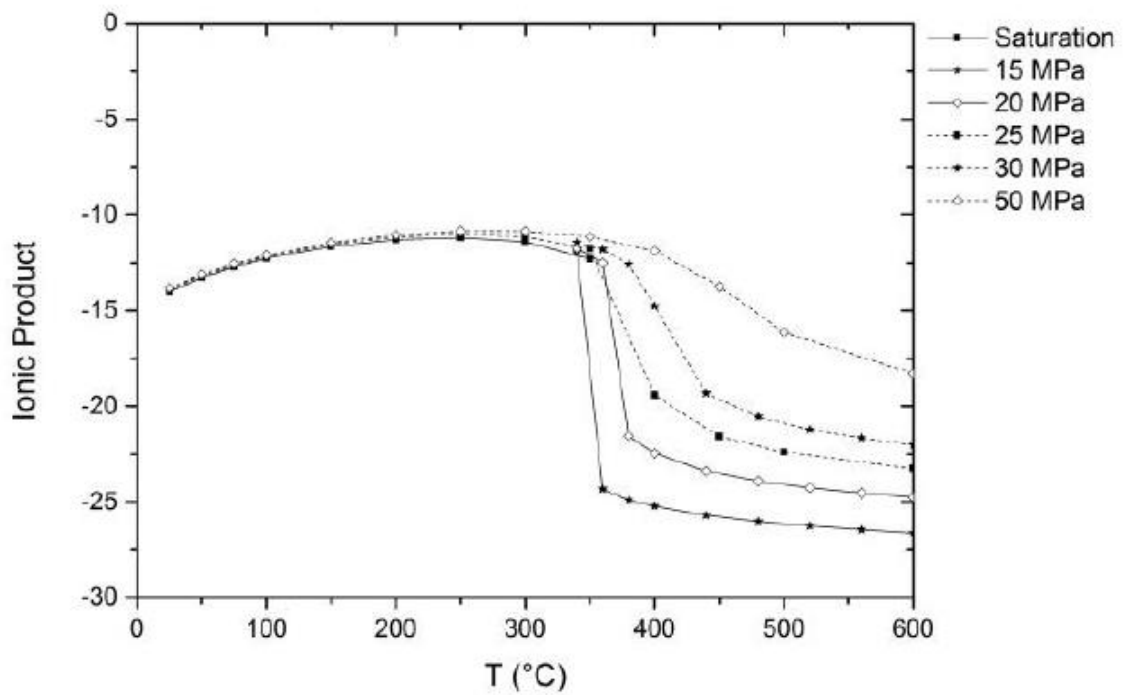


Figura 2.7. Andamento del prodotto ionico dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione [20].

	Normal water	Subcritical water	Supercritical water
Temperature (°C)	25	250 - 350	400
Pressure (MPa)	0.1	5 -25	25-50
Density (g cm ⁻³)	1	0.8-0.6	0.17-0.58
Dielectric constant (F m ⁻¹)	78.5	27.1-14.07	5.9-10.5
Ionic product	14	11.2 -12	19.4-11.9
Dynamic viscosity	0.89	0.11- 0.064	0.03-0.07

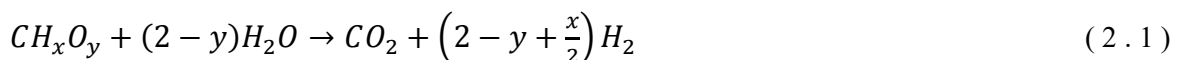
Figura 2.8. Proprietà chimico-fisiche dell'acqua nelle diverse condizioni operative [23].

2.4.2 Meccanismi di reazione della liquefazione idrotermale

Come per tutti i processi chimici anche HTL trasforma una sostanza di partenza che in questo caso è una biomassa in un prodotto finale attraverso una serie di reazioni chimiche. La biomassa può essere di diversa natura ma sicuramente contiene le principali molecole biologiche presenti in natura, semmai ciò che le differenzia sono le proporzioni con le quali sono presenti. Ciò significa che le trasformazioni chimiche partono dalle proteine, dai carboidrati e dagli acidi grassi. Come mostrato in Fig. 2.9, quest'ultime subiscono delle reazioni di idrolisi per formare i loro monomeri, rispettivamente gli amminoacidi, i monosaccaridi e gli acidi grassi liberi ("Free Fatty Acids"). Attraverso reazioni di deossigenazione e deamminazione, dagli amminoacidi e dagli acidi grassi liberi si formano i corrispondenti composti amminici e acidi grassi. Quest'ultimi reagiscono per decarbossilazione formando idrocarburi grassi o per esterificazione con etanolo per formare i corrispondenti esteri, i quali possono partecipare in altre reazioni. I monosaccaridi si possono combinare con i composti amminici attraverso la reazione di Maillard per formare la melanina e composti eterociclici azotati (pirazina, pirrolo, ...) i quali entrano rispettivamente nelle fasi solide e liquide prodotte. Inoltre, i monosaccaridi si decompongono per formare piccole molecole acide e molecole furfurali. Le piccole molecole acide reagiscono con l'etanolo per formare esteri mentre i furfurali e i fenoli si ripolimerizzano ad alte temperature per formare composti più grandi e prodotti solidi. Ciò è anche il motivo per il quale ad elevate temperature HTL restituisce rese ai residui solidi maggiori [22].

2.4.3 Meccanismi di reazione della gassificazione con acqua supercritica

La gassificazione supercritica SCWG può essere effettuata direttamente sulla biomassa tal quale o come nel nostro caso su un sistema ricco di materia organica. La reazione chimica proposta come generale per l'intero processo tratta quindi come reagenti una molecola organica generale e l'acqua:



dove x e y sono i rapporti molari H/C e O/C.

Essa non è la sola reazione che avviene in tutto il processo: infatti, esistono delle reazioni secondarie che risultano più o meno favorite a seconda delle condizioni operative tra cui sono presenti quelle che prevedono la produzione del metano, il nostro prodotto d'interesse [23].

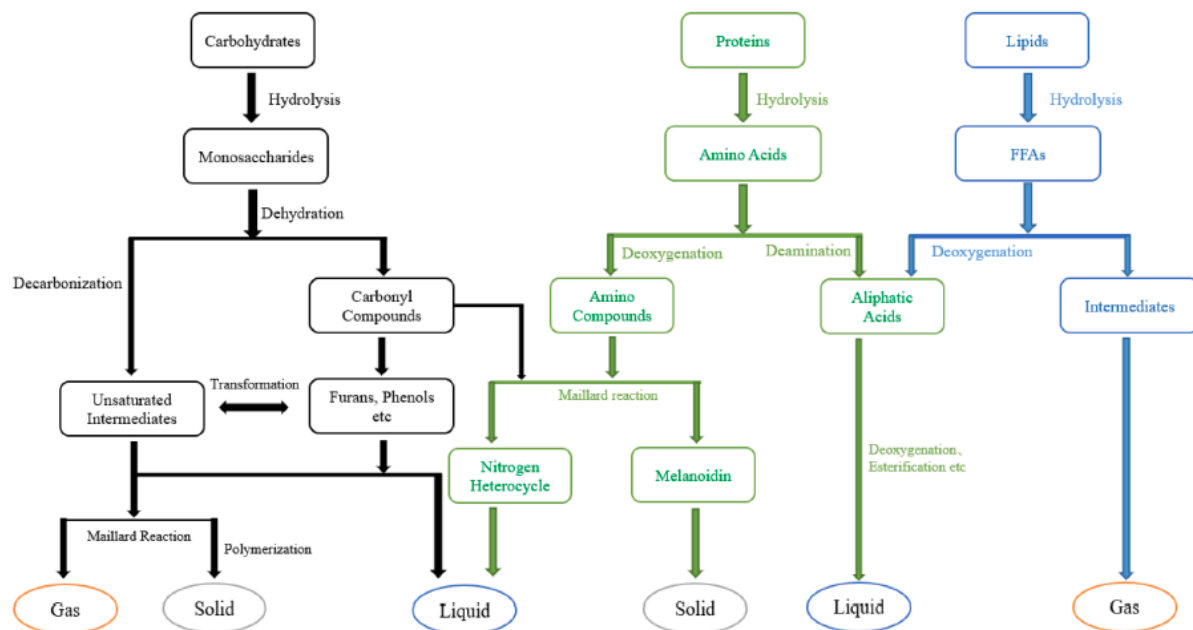


Tabella 2.1. Possibili cammini di reazione durante la gassificazione supercritica con relativi calori di reazione [24].

Reazioni chimiche	$\Delta H_{298\text{ K}}$ (kJ/mol)	Riferimenti
$CH_xO_y + (1 - y)H_2O \rightarrow CO + \left(1 - y + \frac{x}{2}\right)H_2$		(2 . 2)
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206,2	(2 . 3)
$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165,0	(2 . 4)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,1	(2 . 5)
$2CO \leftrightarrow CO_2 + C(s)$	-172,4	(2 . 6)
$CH_4 \leftrightarrow C(s) + 2H_2$	74,6	(2 . 7)
$CO + H_2 \leftrightarrow C(s) + H_2O$	-131,3	(2 . 8)
$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$	206,0	(2 . 9)

Come possiamo notare dalle reazioni 2.3 e 2.4, il metano si produce per metanazione del monossido di carbonio prodotto per mezzo della 2.1 e dell'anidride carbonica prodotta dalla water-gas shift (2.5) e dalla 2.6. Per spostare l'equilibrio delle reazioni verso il prodotto desiderato è comune norma utilizzare il catalizzatore più attivo e con maggior selettività, come nel caso della presente tesi in cui se ne utilizzerà uno a base Rutenio. Inoltre, dalle reazioni 2.2, 2.5 e 2.9 si può notare come l'acqua sia un vero e proprio reagente e come sia fondamentale per la produzione dell'idrogeno, che a sua volta entra nelle reazioni di metanazione. Dalla gassificazione è noto che esiste una fase solida prodotta: le reazioni 2.6, 2.7, 2.8 confermano la modalità con la quale essa si produce, rispettivamente attraverso le reazioni di Boudouard, di cracking del metano e di coking del CO [25].

Nel caso studio della tesi, la gassificazione avviene direttamente sul bio-crude e sulla fase acquosa prodotta da HTL: ciò vuol dire che le molecole organiche presenti (essenzialmente sono molecole organiche alifatiche, alcoli, esteri ed aromatiche) vanno incontro a reazioni di decomposizione, come mostrato dalla 2.2, quali decarbossilazione, deidrogenazione e idrolisi. Esse sono favorite dalle condizioni severe di processo ed hanno come prodotti principali piccole molecole come la CO₂, il CO, il CH₄ e l'H₂ [20]. Se la biomassa di partenza è però ricca di proteine come le alghe, si formerà una maggior quantità di molecole

organiche azotate durante HTL, le quali, subendo la gassificazione, verranno trasformate in notevoli quantità di ammoniaca ed altre piccole molecole azotate. Stessa sorte tocca ai composti solforati (comunque meno presenti nelle biomasse di partenza), presenti nel gas finale principalmente come H₂S.

2.5 Purificazione del biogas

Il gas prodotto da processi chimici a partire da fonti rinnovabili come le biomasse è definito biogas. Esso, prima di essere utilizzato o inserito nei metanodotti, deve subire dei trattamenti di purificazione per rispettare le specifiche dettate dalla legge vigente nei diversi Paesi. A tal proposito si mostra in Fig. 2.10 le specifiche di purezza del biogas in alcuni dei paesi europei più importanti: come si può notare, la Germania e l'Italia hanno quelle più stringenti sulla quantità di idrogeno mentre l'Olanda è quella che concede più libertà con un quantitativo minimo di metano dell'85% in volume.

<i>Country</i>	<i>HHV (MJ/Sm³)</i>	<i>Wobbe Index (MJ/Sm³)</i>	<i>CH₄ vol.-%</i>	<i>H₂ vol.-%</i>	<i>CO₂ vol.-%</i>
<u>Germany</u>	30.2 - 47.2	37.8 - 46	> 98.3	< 0.2	< 2.5
<u>Italy</u>	34.9 - 45.3	47.3 - 52.3	-	< 0.1	< 3
<u>France</u>	38.5 - 46.1	49.1 - 56.5	> 95	< 6	< 2.5
<u>Netherlands</u>	-	-	> 85	< 12	< 6

Figura 2.9. Specifiche di purezza per il gas introducibile nei metanodotti² [26].

La natura dei contaminanti del biogas dipende dal processo chimico e dalla tipologia di biomassa utilizzata; solitamente, essi sono rappresentati in misura maggiore da molecole come il solfuro di idrogeno (H₂S), l'anidride carbonica (CO₂), l'ammoniaca (NH₃) e l'acqua (H₂O) oltre alla presenza in tracce di metilsilossani, azoto, ossigeno, composti organici volatili (VOC), monossido di carbonio (CO) e idrocarburi vari (HC) [27]. Il biogas che verrà prodotto dal processo studiato nella seguente tesi conterrà principalmente H₂, CO₂, H₂S e NH₃ per cui ci si concentrerà sullo stato dell'arte della separazione di questi inquinanti al fine di produrre del bio-metano quanto più puro possibile.

2.5.1 Assorbimento fisico

Una delle tecnologie più consolidate nell'industria chimica è l'assorbimento fisico con acqua o solventi organici in cui si sfrutta la maggior solubilità di determinate molecole come la CO₂, H₂S e NH₃ rispetto al metano nel solvente. L'operazione si effettua in una torre impaccata di materiale in grado di aumentare le performance del trasporto di materia tra il gas e il liquido. Successivamente si prevede una seconda colonna per la rigenerazione del solvente in cui avviene il desorbimento dei gas per mezzo dell'abbassamento di pressione e del calore fornito da vapore acqueo o da aria surriscaldata (Fig. 2.11). Con l'utilizzo di un adeguato solvente quali i glicoli questa tecnologia è efficace anche sulla rimozione di H₂O.

² L'indice di Wobbe è definito dal rapporto tra il potere calorifico superiore del gas e la radice quadrata del rapporto tra la densità del gas e quella dell'aria.

Le performance dell'assorbimento fisico permettono di ottenere un bio-metano con purezza del 96-98,5% in volume e perdite dello stesso che non vanno oltre il 2% [27].

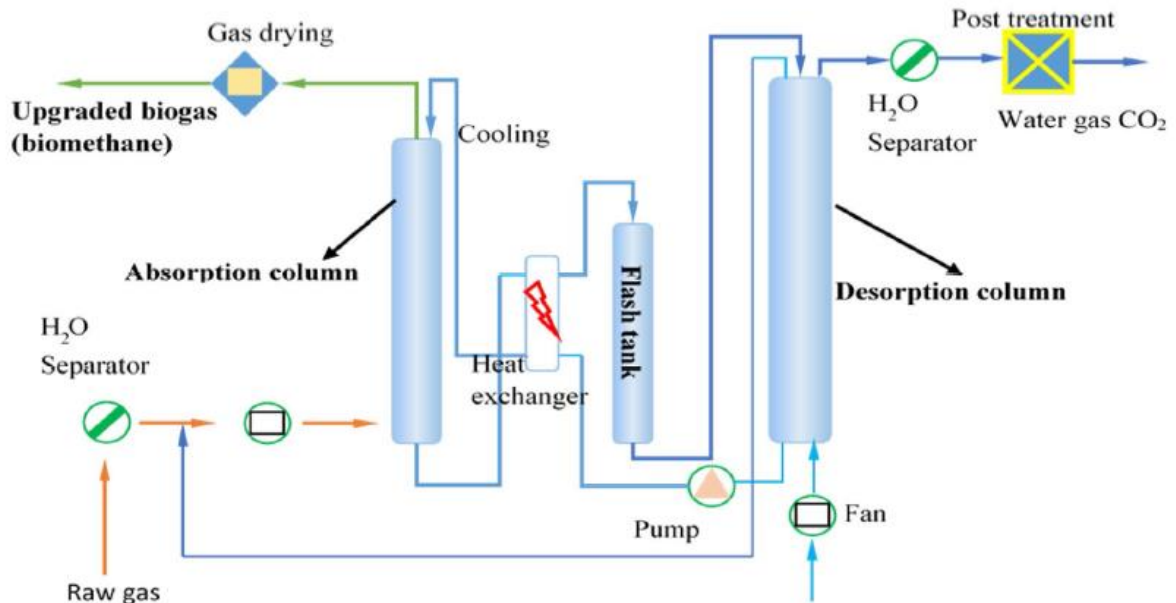


Figura 2.10. Schema di processo dell'assorbimento fisico di contaminanti con solvente in pressione [27].

2.5.2 Assorbimento chimico

Molto utilizzato per la purificazione delle correnti gassose è l'assorbimento chimico, processo che sfrutta la capacità di alcune molecole di legarsi chimicamente ad un solvente-reagente. A differenza dell'assorbimento fisico, quindi, avviene una vera e propria reazione chimica tra gli inquinanti e il solvente. Un esempio classico nell'industria chimica è l'assorbimento della CO_2 con ammine quali le metanolammine, dietanolammine e trietanolammine o con soluzioni alcaline. Esso permette di ottenere efficienze di rimozione molto elevate, anche oltre il 99%, ma la rigenerazione delle ammine risulta più dispendiosa energeticamente perché richiede grandi quantità di calore. Utilizzando solventi diversi come i dimetileteri del polietilenglicole si possono ottenere ottimi risultati sulla rimozione del H_2S , all'occorrenza aggiungendo reagenti chimici come a base sodio o ferro [27]. La configurazione delle apparecchiature è molto simile a quella dell'assorbimento fisico rappresentata in fig. 2.11 con la differenza che l'agente separatore non è l'acqua ma un'altra sostanza come le ammine.

2.5.3 Pressure swing adsorption

Le pressure swing adsorption sono un sistema basato sull'adsorbimento degli inquinanti gassosi su di un materiale adsorbente (carboni attivi, zeoliti, gel di silice, ecc.) posto all'interno di una colonna a riempimento in pressione. In particolare, la tecnologia è costituita da una serie di colonne, ognuna adibita ad una certa funzione: in quella di adsorbimento si fa fluire il gas contaminato in pressione mentre in quella di desorbimento il solido desorbe gli inquinanti grazie alla depressurizzazione. L'aumento e la diminuzione di pressione avviene in due colonne diverse mediante il flussaggio e lo spurgo di gas

(Fig.2.12). Nonostante sia un sistema energeticamente dispendioso viene utilizzato sempre di più grazie alla sua versatilità nei confronti delle molecole di CO₂, N₂, O₂, H₂S e H₂.

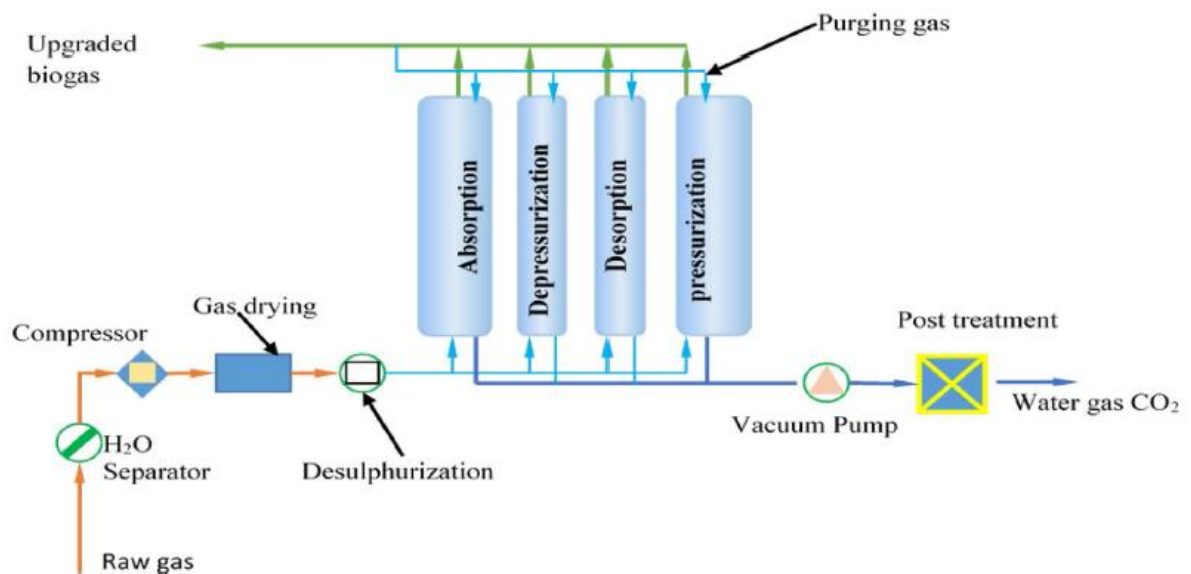


Figura 2.11. Schema di processo semplificato delle Pressure Swing Adsorption [27].

2.5.4 Separazione criogenica

La separazione criogenica è un sistema di separazione dell'anidride carbonica da una corrente gassosa molto funzionale nel caso di processi operanti con portate molto elevate. Essa sfrutta la diversa temperatura di ebollizione della CO₂ rispetto al metano, rispettivamente -78°C e -160°C, che viene raggiunta in un sistema ad alta pressione. La separazione vera e propria avviene poi in una colonna di distillazione (fig. 2.13). Da un punto di vista energetico i consumi sono elevati a causa delle elevate pressioni a cui il biogas deve essere compresso (fino a 200 bar) e delle basse temperature da raggiungere. Uno dei vantaggi è invece la purezza della CO₂ prodotta, fino al 98% con perdite di metano al di sotto dell'1% [27].

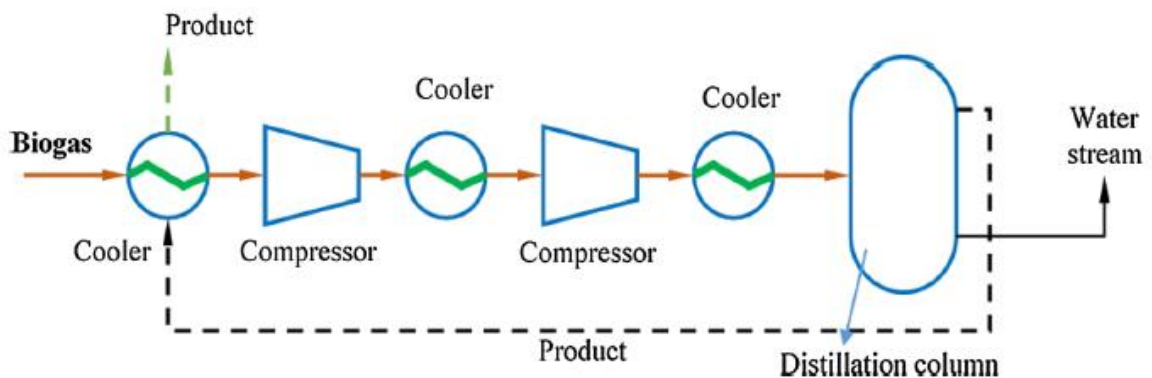


Figura 2.12. Schema di processo semplificato di una generica separazione criogenica applicata ad un biogas [27].

2.5.5 Separazione con membrane

La purificazione del biogas mediante membrane è una delle tecnologie di più recente sviluppo e per questo è tra le meno adottate. In tal caso, la separazione viene favorita dalla presenza di membrane microporose dalla permeabilità selettiva nei confronti di alcune molecole gassose piuttosto che di altre. È molto efficace con l'anidride carbonica e il solfuro di idrogeno e può avvenire anche in presenza di soluzioni liquide d'ausilio (come le ammine per la CO₂ e soluzioni alcaline per la H₂S). Anche in questo caso si lavora con pressioni elevate, fino a raggiungere i 20-40 bar. Il bio-metano si ottiene a purezze fino al 98% a seconda della membrana e delle condizioni operative. Le membrane utilizzate sono di materiale polimerico, solitamente di polivinilalcol e polivinilammine, ed il loro costo spesso ne limitano l'utilizzo [28].

Per quanto riguarda la purificazione del biogas ottenuto nel seguente lavoro di Tesi, si è deciso di optare per un assorbimento fisico con acqua pressurizzata per la rimozione contemporanea di CO₂, H₂S e NH₃. In tal modo si sfrutta il biogas presente già ad elevate pressioni risparmiando sui costi di compressione. Inoltre, l'utilizzo di acqua come liquido assorbente ci permette di evitare solventi meno "green" oltre a considerare la possibilità di riciclarla dalla sezione di SCWG e HTL.

2.6 Caratterizzazione delle diverse alimentazioni

Nel seguente paragrafo vengono analizzate le tre biomasse che rappresenteranno le alimentazioni del processo che verrà studiato nel seguente lavoro di tesi.

2.6.1 Spirulina

Spirulina è un cianobatterio (comunemente si parla anche di microalga) dal colore verde-bluastro a forma di spirale molto studiato negli ultimi anni soprattutto per la sua possibile applicazione alimentare, tanto da essere stato nominato come "superfood" dalle Nazioni Unite. Essa ha infatti un contenuto proteico intorno al 60% su base secca costituito da tutti gli aminoacidi essenziali per l'uomo [29]. Spirulina cresce spontaneamente nei laghi dell'America Centrale e dell'Africa Centrale ed Orientale, ma ormai è largamente coltivata in gran parte del mondo. La sua coltivazione può avvenire in sistemi aperti ("open ponds") o chiusi come i fotobioreattori, in presenza di radiazione luminosa e di una notevole quantità d'acqua contenente i nutrienti necessari. Oltre ad essere un ottimo integratore alimentare, Spirulina è oggi usata in bioraffineria per la produzione di biocombustibili in grado di sostituire quelli di origine fossile previo upgrade per raggiungere le migliori caratteristiche chimico-fisiche. Si riportano in Tab. 2.2 e Tab. 2.3 le ultimate e proximate analysis della Spirulina trattata per fini sperimentali (ridotto contenuto di umidità) e non della biomassa appena raccolta; inoltre questi dati sono quelli che verranno utilizzati in fase di progetto nel Capitolo 3. Come si può notare dalla ultimate analysis, la Spirulina ha la particolarità di contenere una gran quantità di proteine, ovvero composti azotati che portano l'azoto ad essere presente per oltre il 10% in massa. La Spirulina fresca, a differenza di quella pretrattata in Tab. 2.2, ha un tasso di umidità del 90% in massa e ciò la rende perfetta sia per la liquefazione idrotermale che per la gassificazione con acqua supercritica. Nonostante ciò, l'utilizzo della biomassa pretrattata non altera in misura significativa i risultati che si otterranno in quanto l'unico effetto sarà quello di considerare una portata maggiore di acqua da alimentare al processo.

Tabella 2.2. Ultimate analysis della Spirulina [11].

Ultimate analysis	% mass (dry basis)
C	50,6
H	7,0
O	23,3
N	11,8
S	0,8
Ash	6,5

Tabella 2.3. Proximate analysis della Spirulina [30].

Proximate analysis	% mass
Moisture	6,8
Volatile matters	73,5
Fixed carbon	13,2
Ash	6,5

2.6.2 Miscanthus

Miscanthus è un genere di piante appartenenti alla famiglia delle Poaceae comprendente 15 specie di piante perenni [31]. Si tratta di una biomassa lignocellulosica ovvero costituita da una parte di lignina ed una maggiore di carboidrati (di cui i principali costituenti sono la cellulosa e l'emicellulosa). Miscanthus è stato spesso sfruttato per la produzione di bio-etanolo per via fermentativa mentre in questo lavoro è stato studiato il suo sfruttamento per via termochimica. In Tab. 2.4 e 2.5 vengono mostrate le ultimate e proximate analysis della biomassa che verrà utilizzata in fase di progetto; come per la Spirulina, anche il Miscanthus in questione viene usato nella forma pre-trattata con un valore del 12,1% in massa di umidità.

Tabella 2.4. Ultimate analysis del Miscanthus [11].

Ultimate analysis	% mass (dry basis)
C	49,1
H	3,8
O	42,0
N	0,7
S	0,2
Ash	4,2

Tabella 2.5. Proximate analysis del Miscanthus.

Proximate analysis	% mass
Moisture	12,1
Volatile matters	67,1
Fixed carbon	16,6
Ash	4,2

2.6.3 Fanghi primari di depurazione

I fanghi primari di depurazione rientrano nella tipologia di biomassa dei reflui zootecnici, si ottengono dagli impianti di trattamento delle acque e costituiscono un vero e proprio rifiuto. Essi rappresentano la parte dei solidi sospesi sedimentabili che si separano dalle acque reflue per mezzo della sola sedimentazione primaria, senza la necessità di una trasformazione biologica. La loro composizione è solitamente costituita da materia organica semplice quali cellulosa, zuccheri, lipidi e proteine, da materia organica più complessa come gomme, fibre e semi e da materia inorganica quali metalli e sali [32]. Solitamente tali fanghi sono destinati ad un riutilizzo in agricoltura in funzione di fertilizzanti o peggio ad una collocazione in discarica: risulta quindi evidente che il recupero con produzione di biocombustibili da HTL e SCWG potrebbe rappresentare una valida alternativa. Solo in Italia, nel 2018, sono stati prodotti 3,1 milioni di tonnellate di fanghi di cui poco meno del 60% è stato smaltito in discarica e solamente il 40% è stato recuperato sotto diverse forme. Situazione analoga quella presente nell'UE, dove l'incenerimento è stato preferito allo smaltimento in discarica (Fig. 2.11). A differenza della Spirulina e del Miscanthus, per la HTL dei fanghi si è scelto un articolo scientifico differente: nello specifico si è utilizzato uno studio sperimentale di Biller et al. del 2018 incentrato sul pretrattamento dei fanghi seguito dal processo di HTL [33]. In Tab. 2.6 viene mostrata l'ultimate analysis dei fanghi primari mentre la proximate analysis non viene fornita dall'articolo di riferimento per la sezione di reazione di HTL: ad ogni modo, essendo ai fini del progetto un dato non fondamentale, se ne è fatta una stima approssimativa (Tab. 2.7), puntando sul fatto che la materia volatile è spesso significativamente maggiore del fixed carbon.

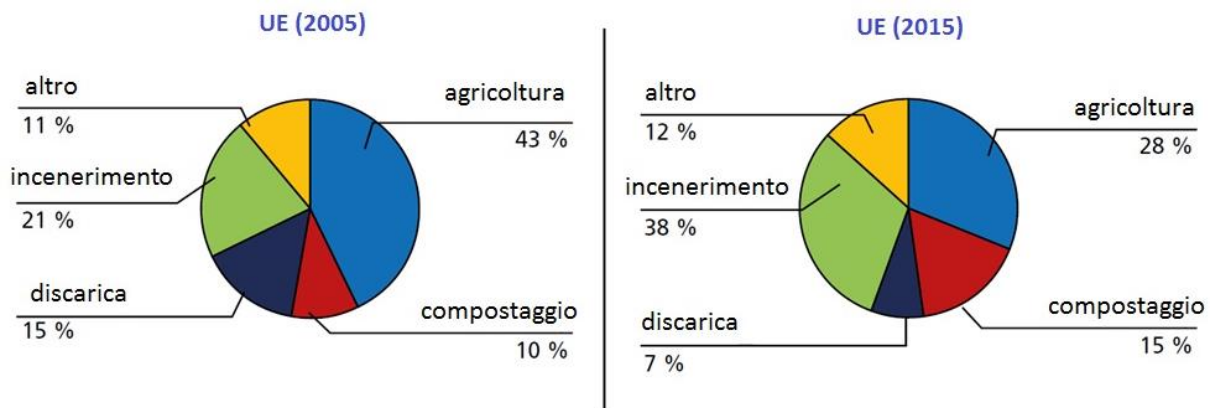


Figura 2.13. Confronto della gestione dei fanghi di depurazione nell'UE tra il 2005 e il 2015 [34].

Tabella 2.6. Ultimate analysis dei fanghi primari [33].

Ultimate analysis	% mass (dry basis)
C	41,3
H	6,7
O	31,6
N	2,3
S	1,1
Ash	16,9

Tabella 2.7. Stima della proximate analysis dei fanghi primari.

Proximate analysis	% mass
Moisture	5,1
Volatile matters	69,2
Fixed carbon	7,8
Ash	16,9

3. Descrizione e simulazione del processo

Nel seguente capitolo verrà descritto approfonditamente il processo complessivo studiato all'interno della tesi e verranno fornite le modalità con le quali ogni sezione è stata simulata sul software Aspen Plus 10. Il progetto ha l'intento di integrare il processo di liquefazione idrotermale con quello di gassificazione supercritica per valutarne la fattibilità tecnica, energetica ed economica. In particolare, ci si pone l'obiettivo di produrre una corrente gassosa ricca di metano tale da poter essere inserita nell'infrastruttura a lei dedicata, quali i metanodotti. Al fine di raggiungere una miglior comprensione dei risultati ottenuti, verrà effettuato un confronto tra quanto prodotto nel seguente processo e il bio-combustibile prodotto da un processo di HTL seguito da uno di upgrade; in tal modo si potrà concludere se il caso preso in esame può avere o meno delle applicazioni industriali future.

Ogni singola sezione è stata progettata utilizzando sia dati ricercati in letteratura che dati dedotti dalla stessa letteratura ma inseriti nel contesto particolare. La raccolta dei dati e i calcoli relativi ad ogni blocco sono stati realizzati su Microsoft Excel 2013, con la creazione dei fogli di lavoro eseguita dal sottoscritto. Le grandezze fisiche adottate su Aspen sono state selezionate da METCHEM utilizzando kg/h per le portate massiche, kmol/h per le portate molari, i gradi centigradi Celsius °C per le temperature, bar per le pressioni, kW e MW per le potenze e GJ/kg per le entalpie massiche. Molto importante è anche la suddivisione con la quale vengono mostrati i risultati Aspen: infatti, vengono mostrate le correnti MIXED in cui sono contenute le molecole convenzionali (acqua, metano, idrogeno, ecc.) e le correnti NC costituite da sostanze non convenzionali quali le biomasse, il char e le ceneri.

3.1 Schema a blocchi

Il processo preso in esame è suddivisibile in 5 sezioni principali:

- 1) HTL
- 2) Separazione dei prodotti di HTL
- 3) SCWG
- 4) Separazione dei prodotti di SCWG
- 5) Purificazione del biogas.

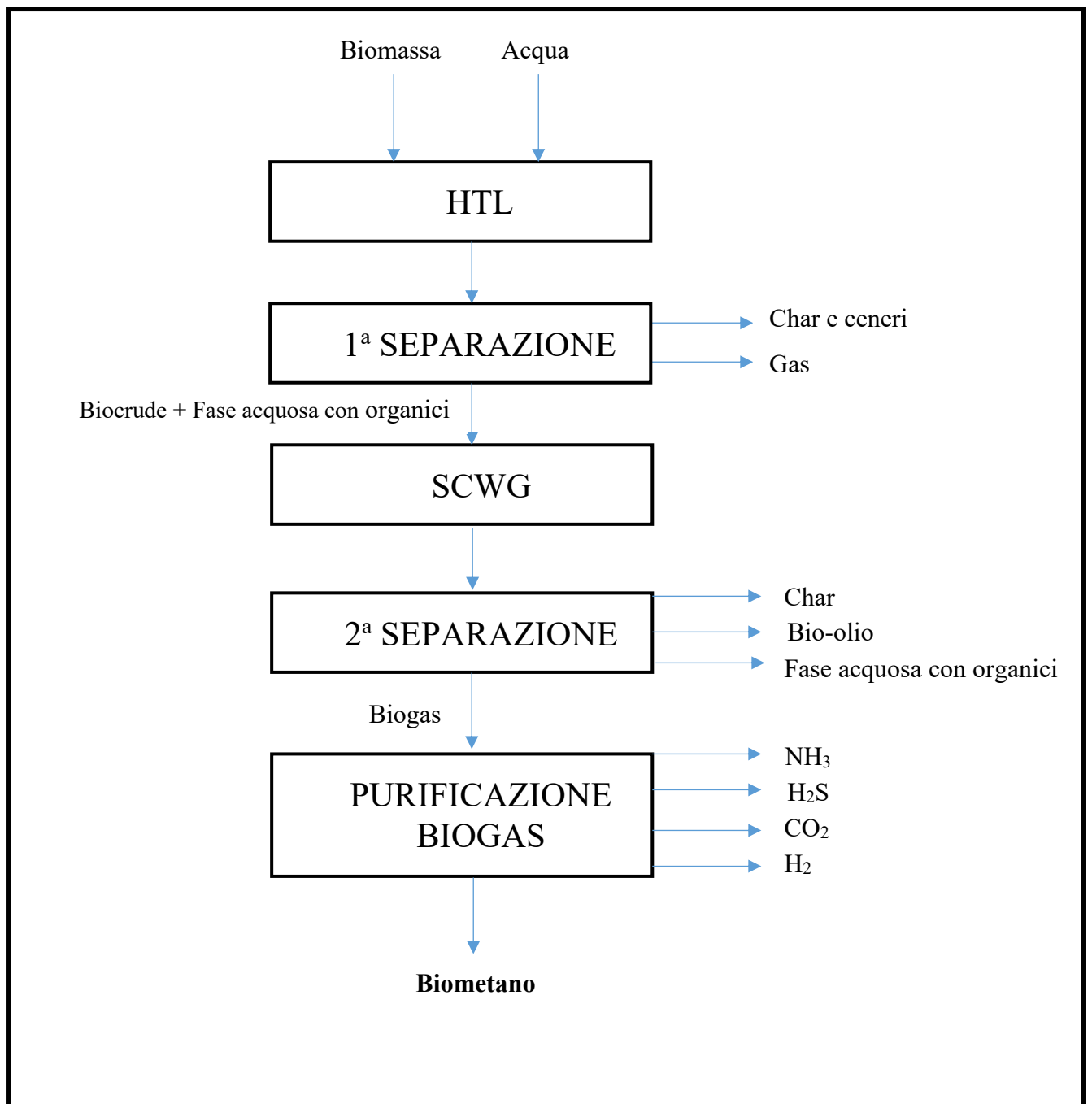


Figura 3.1. Schema di processo suddiviso in sezioni.

3.2 Sezione di liquefazione idrotermale HTL

La prima sezione del processo è incentrata sulla trasformazione della biomassa di partenza all'interno del reattore di HTL con l'obiettivo di ottenere una massima resa alla fase oleosa ed acquosa, andando quindi a minimizzare le fasi solide e gassose prodotte. I dati relativi alla seguente sezione fanno affidamento a quanto affermato nell'articolo R. Madsen del 2019 per la *Spirulina* e il *Miscanthus*, [11], e di P. Biller del 2018 per i fanghi primari di depurazione, [33], in cui le tre biomasse vengono sottoposte a liquefazione idrotermale. Per ognuna di esse viene effettuata una serie di test con diverse condizioni operative in cui vengono variati i valori di temperatura, tempo di reazione e concentrazione della biomassa nell'alimentazione al fine di ottenere dei prodotti caratterizzati da una diversa quantità delle fasi presenti. Per il fine del seguente lavoro si è ritenuto più importante massimizzare la quantità di carbonio da trasportare dalla biomassa a ciò che sarà alimentato successivamente alla gassificazione: per questo motivo, tra i diversi test presenti nell'articolo di letteratura, si è scelto quello che avesse la minima resa a char e a gas. Infatti, queste due fasi rappresentano per l'intero processo una perdita di carbonio in quanto il char andrà incontro a smaltimento e il gas sarà inutilizzabile ai nostri fini perché ricco di CO₂ e decisamente povero di CH₄.

3.2.1 Definizione dei componenti

Il passaggio al software Aspen Plus 10 prevede una prima dichiarazione dei composti chimici che saranno utilizzati per descrivere la composizione delle diverse fasi oltre alla definizione delle biomasse che verranno prese in considerazione. Proprio quest'ultime sono state definite come composti non convenzionali, ovvero senza una formula chimica ben definita. In questo caso si sono definiti componenti non convenzionali la *Spirulina*, il *Miscanthus*, i fanghi primari, il char e le ceneri. Essi non parteciperanno ai calcoli degli equilibri chimici e di fase: infatti, vengono caratterizzati solo da modelli entalpici o di densità. In particolare, per solidi organici analoghi in qualche modo al carbone si usa il modello entalpico generale del carbone, anche definito su Aspen come HCOALGEN. Tale modello include diverse correlazioni empiriche per il calcolo di proprietà quali la capacità termica, il calore rilasciato dalla combustione e il calore di formazione. Trattandosi di biomasse il calore di combustione, o anche potere calorifico superiore (HHV), risulta molto importante e per tale motivo esiste la possibilità di inserire questo valore manualmente dall'utente nel caso sia noto il dato di letteratura. Nel caso in esame è nota l'entalpia di combustione per ogni biomassa quindi si è proceduto nel seguente modo: nella sezione "Properties" di Aspen si è selezionato in sequenza "Methods", "NC Props", il nome del "Component" desiderato (es. *Spirulina*), HCOALGEN e DCOALIGT come "Model name" e relativamente al primo si sono selezionati i codici 6 1 1 1 come in Fig. 3.2. Il codice 6 sul modello entalpico indica che si conosce l'entalpia di combustione, il modello DCOALIGT indica invece che la densità non è nota. Inoltre, i modelli richiedono per ogni componente non convenzionale la definizione delle loro ultimate, proximate e sulfur analysis. Come visto nel capitolo 2, la prima definisce la composizione atomica in massa, la seconda indica la composizione in termini di umidità, ceneri, fixed carbon e componenti volatili mentre la terza è incentrata sulla distribuzione dello zolfo all'interno del solido.

Riguardo alle biomasse si è quindi inserito manualmente un valore per il potere calorifico superiore (HHV) calcolato mediante una delle formule empiriche presenti in letteratura; in questo caso si è deciso di utilizzare la correlazione di Boie (1952) presentata dalla 2.9 per la quale è necessario conoscere la composizione atomica percentuale in peso su base asciutta ("dry basis") della biomassa in questione [35]:

$$HHV \left[\frac{kJ}{kg} \right] = 351,7 * C + 1162,49 * H + 104,67 * S - 110,95 * O + 62,80 * N \quad (2.2)$$

Da notare che per il char e le ceneri si è usato relativamente a HCOALGEN il codice 1 1 1 1, lasciando al software l'onere del calcolo delle loro proprietà.

Component: SPIRULIN

Property models for nonconventional components

Model name	Option codes									
Enthalpy	HCOALGEN	6	1	1	1					
Density	DCOALIGT									

Required component attributes

PROXANAL ULTANAL SULFANAL

Figura 3.2. Caratterizzazione dei componenti non convenzionali.

Successivamente si sono definiti i composti convenzionali, definiti quindi da una formula chimica nota e univoca. La fase con la composizione più complicata da descrivere è sicuramente quella oleosa prodotta da HTL; per questo motivo si è scelto di basarsi sulla composizione descritta da un articolo del PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) in cui si descrive la simulazione di un processo HTL effettuato su una biomassa lignocellulosica [36]. Tra le molecole indicate due sono state aggiunte al database di Aspen con quest'ultimo che ne ha stimato le principali proprietà chimico-fisiche: si tratta del 2,3-dimetil-2-cyclopenten-1-one e del 4,5-dimetil-1,3-benzenediol. Un'altra molecola, la pirolignina (C₂₄H₃₂O₄), è stata invece sostituita con il diottil-ftalato (C₂₄H₃₈O₄). Nonostante siano delle approssimazioni, ogni molecola ha lo scopo di rappresentare una certa famiglia di molecole in maniera tale da rappresentare nel modo più semplice possibile la variegata composizione della fase bio-crude. Di seguito si mostra la tabella 3.1 in cui vengono presentati tutti i componenti inseriti nel software. Si può notare la presenza di molecole organiche "semplici" come le più piccole catene alifatiche, il fenolo e l'acido formico e molecole molto più complesse contenenti diversi gruppi funzionali come quello aldeidico, alcolico, chetonico, etere e carbossilico³.

³ Alcuni dei composti convenzionali inseriti tra i componenti possono essere carenti di alcune proprietà chimico-fisiche o termodinamiche. In tal caso, se esplicitamente richiesto dalla simulazione a seguito di errori o warning, è sufficiente accedere alla sezione "Properties", "Methods", "Parameters", "Pure components", "New", selezionare il tipo del parametro relativo al componente puro ed inserire manualmente il suo valore. In questo caso è stato necessario aggiungere il valore dell'energia libera di formazione del composto 2-metil-2-ciclopente-1-one, pari a -13,95 kcal/mol.

Tabella 3.1. Componenti inseriti nel software Aspen nella sezione Properties.

Component ID	Type	Component name	Alias
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
H2O	Conventional	WATER	H2O
H2S	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H2S
NH3	Conventional	AMMONIA	H3N
CH4	Conventional	METHANE	CH4
C2H6	Conventional	ETHANE	C2H6
C3H8	Conventional	PROPANE	C3H8
N-C4H10	Conventional	N-BUTANE	C4H10-1
2-PYRROL	Conventional	2-PYRROLIDONE	C4H7NO-D2
ETHYLTHI	Conventional	ETHYLTHIOETHANOL	C4H10OS
METHANOL	Conventional	METHANOL	CH4O
ACEACID	Conventional	ACETIC-ACID	C2H4O2-1
PROACID	Conventional	PROPIONIC-ACID	C3H6O2-1
BUTACTO	Conventional	GAMMA-BUTYROLACTONE	C4H6O2-D2
2-BUTANO	Conventional	METHYL-ETHYL-KETONE	C4H8O-3
12BENOL	Conventional	1,2-BENZENEDIOL	C6H6O2-E1
C9H12O2	Conventional	CUMENE-HYDROPEROXIDE	C9H12O2
23HFDH5M	Conventional	GAMMA-VALEROLACTONE	C5H8O2-D4
26DMPHE	Conventional	SYRINGOL	C8H10O3
C8H10O2	Conventional	ETHYLBENZENE-HYDROPEROXIDE	C8H10O2
PHE-2M4P	Conventional	4-PROPYLGUAIACOL	C10H14O2-N5
CYCLOPEN	Conventional	CYCLOPENTANONE	C5H8O
CYCPO-2M	Conventional	2-METHYLCYCLOPENTANONE	C6H10O-N11
2CYC-2M	Conventional	2-METHYL-2-CYCLOPENTEN-1-ONE	C6H8O-N2
PHENOL	Conventional	PHENOL	C6H6O
C7H10O	Conventional	1,2,3,6-TETRAHYDROBENZALDEHYDE	C7H10O
PHENO4M	Conventional	P-CRESOL	C7H8O-5
C13H12	Conventional	DIPHENYLMETHANE	C13H12
C14H14O	Conventional	DIBENZYL-ETHER	C14H14O
C15H12	Conventional	1-PHENYLINDENE	C15H12
DIOCT-01	Conventional	DIOCTYL-PHTHALATE	C24H38O4
FORMI-01	Conventional	FORMIC-ACID	CH2O2
CHAR	Nonconventional		
ASH	Nonconventional		
WOOD	Nonconventional		
SPIRULIN	Nonconventional		
SLUDGE	Nonconventional		

3.2.2 Definizione del metodo termodinamico

Il passo successivo ha previsto la scelta del metodo termodinamico da utilizzare per l'intero processo la quale è ricaduta sul metodo Soave-Redlich-Kwong (SRK). Esso si basa sulla legge dei gas reali di Soave-Redlich-Kwong del 1972 descritta da un'equazione cubica. I metodi basati su leggi ideali sono stati invece scartati a causa della presenza di composti non convenzionali come quelli solidi. Un'alternativa al metodo SRK può sicuramente essere rappresentata dal metodo Peng-Robinson, anch'esso basato sull'omonima equazione di stato dei gas reali (1976).

3.2.3 Flowsheet

Una volta selezionati i componenti e il metodo termodinamico si passa alla costruzione del flowsheet, ovvero dello schema di processo in cui devono essere definite le apparecchiature e le correnti. Per quanto riguarda la sezione reattiva della liquefazione idrotermale, lo schema utilizzato è rappresentato in Fig. 3.3. Le alimentazioni al processo sono due, una contenente la biomassa umida (FEED) e l'altra costituita dall'acqua (WATERHTL). La corrente FEED contiene 20833 kg/h di biomassa asciutta e un quantitativo di acqua pari alla sua umidità (diversa a seconda della biomassa in gioco)⁴. La corrente WATERHTL ha anch'essa portate massiche diverse a seconda della biomassa alimentata ma il suo scopo è sempre quello di portare la concentrazione di solidi al valore richiesto: 21% wt. per la Spirulina, 9% wt. per il Miscanthus e 5% wt. per i Fanghi. Al fine di miscelare le due alimentazioni presenti alle condizioni ambientali si utilizza il mixer MIX-001; in questo modo la corrente somma può essere poi portata alle condizioni operative del reattore di HTL raffigurate in Tab.3.2 mediante la pompa P-001 e lo scambiatore di calore H-001.

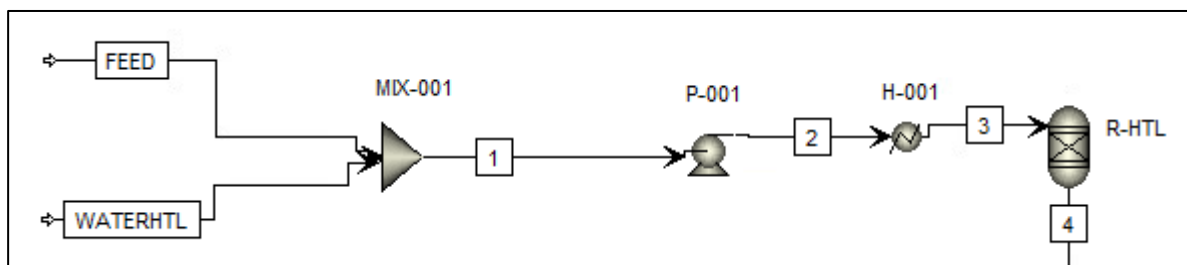


Figura 3.3. Schema di processo per la sezione di reazione di HTL

Tabella 3.2. Condizioni operative nel reattore di HTL.

Biomassa	Temperatura [°C]	Tempo [min]	% wt. biomassa
Spirulina [11]	270	26	21
Miscanthus [11]	330	10	9
Fanghi primari [33]	340	20	5

Per quanto riguarda il reattore di HTL, la scelta della modalità di rappresentazione su Aspen è stata praticamente obbligata: infatti, essendo note le rese di reazione per tutte e quattro le fasi prodotte, non si è potuto fare altro che optare per il reattore RYIELD. Esso viene

⁴ La portata massica della corrente FEED è stata posta uguale alla portata utilizzata dall'articolo sopracitato del PNNL in quanto ci risulterà utile nella sezione dei risultati per confrontarli sulla stessa base.

specificato per mezzo della temperatura, della pressione, delle fasi presenti (Vapor-Liquid nella fattispecie) e delle rese, massiche o molari, di ogni componente. Risulta evidente quindi che non è sufficiente conoscere le rese verso le sole fasi prodotte ma è necessario determinare le rese ad ogni composto facenti parte dei prodotti di reazione. La procedura di calcolo non è risultata banale per cui si è deciso di dedicarle il prossimo paragrafo.

3.2.4 Calcolo delle rese di reazione relative ad HTL

La procedura di calcolo è basata sulla determinazione della composizione della fase oleosa in uscita dal reattore in quanto essa costituisce l'alimentazione del reattore di SCWG. Tale composizione è stata ricercata nella forma delle percentuali in peso dei singoli atomi costituenti la fase prodotta. Il punto di partenza è stato la conoscenza delle rese in peso fornite dagli articoli di Madsen e di Biller mostrate in Tab. 3.3, le quali vengono fornite su base secca e senza ceneri (daf⁵).

Tabella 3.3. Rese massiche percentuali della reazione di HTL per le tre biomasse.

Biomassa	Gas %wt.	Biocrude %wt.	Solidi %wt.	AqP⁶ %wt.
Spirulina [11]	7,7	33,3	4,1	54,9
Miscanthus [11]	11,9	44,1	7,6	36,3
Fanghi [33]	16,2	35,4	19,6	28,8

A questo punto la determinazione delle portate massiche delle quattro fasi uscenti dal reattore è chiara e di facile calcolo in quanto è sufficiente moltiplicare ogni resa alla portata massica della biomassa secca e privata delle ceneri (Tab. 3.4). Successivamente si è ricercato in letteratura l'ultimate analysis della fase gassosa e solida mentre quella del biocrude viene fornita in maniera dettagliata dalle appendici relative agli articoli di riferimento (Tab. 3.5).

Tabella 3.4. Portate massiche delle fasi prodotte dalla reazione di HTL [kg/h].

Biomassa	Gas [kg/h]	Biocrude [kg/h]	Solidi [kg/h]	AqP [kg/h]
Spirulina	1500	6486	799	10694
Miscanthus	2375	8801	1517	7245
Fanghi	3375	7375	3521	6000

Tabella 3.5. Ultimate analysis (%wt.) e potere calorifico superiore della fase biocrude prodotta da ogni biomassa.

Biomassa	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	HHV [MJ/kg]
Spirulina	66,4	7,9	7,3	0,6	17,8	31,1
Miscanthus	69,1	6,1	0,9	0,2	23,7	28,8
Fanghi	74,6	10,1	2,5	0,7	12,1	37,6

Qui di seguito vengono mostrate anche le Tab. 3.6 e Tab. 3.7 rappresentanti rispettivamente l'ultimate analysis del char (fase solida) prodotto da ogni biomassa e la composizione della fase gassosa.

⁵ Daf = dry and ash free, usato per indicare rese valutate su base secca e in assenza di ceneri.

⁶ AqP indica i composti organici presenti in fase acquosa in quanto altamente solubili in acqua.

Tabella 3.6. Ultimate analysis del char prodotto dalla reazione di HTL delle tre biomasse (%wt., daf).

Biomassa	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]	Ref.
Spirulina	70,4	4,5	9,1	16,0	[37]
Miscanthus	92,9	2,5	0,7	3,9	[38]
Fanghi	54,2	4,1	6,9	34,8	[37]

Tabella 3.7. Composizione della fase gassosa prodotta da HTL [36].

Composizione fase gassosa	% vol.
CO ₂	90,2
CH ₄	3,0
H ₂	0,9
C ₂ H ₆	2,5
C ₃ H ₈	1,9
C ₄ H ₁₀	1,5

Note quindi le composizioni di tre fasi su quattro è stato possibile determinare per sottrazione dalla biomassa alimentata quella dei composti organici in fase acquosa (AqP) così com'è possibile notare in Tab. 3.8.

Tabella 3.8. Ultimate analysis della fase AqP (%wt.).

Biomassa	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	HHV [MJ/kg]
Spirulina	48,7	8,3	17,9	1,2	23,9	25,4
Miscanthus	27,6	2,6	0,7	0,3	68,8	5,1
Fanghi	29,4	9,7	4,3	3,0	53,6	16,3

A questo punto risulta semplice determinare la composizione della fase bio-crude unita alla fase AqP (Tab. 3.9), le quali non saranno separate tra di loro come in un tipico processo per la produzione di un bio-olio ma mantenute invariate per la successiva gassificazione.

Tabella 3.9. Ultimate analysis della fase somma biocrude-AqP.

Biomassa	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	HHV [MJ/kg]
Spirulina	55,4	8,2	13,8	1,0	21,6	27,5
Miscanthus	50,3	4,4	0,9	0,3	44,1	18,1
Fanghi	54,3	9,9	3,3	1,7	30,8	27,6

Nota la composizione elementare della fase biocrude-AqP si sono quindi calcolate le rese dei singoli componenti nella reazione di HTL. Se per la fase gassosa e solida il calcolo è risultato immediato, per la fase organica si è invece optato per la modifica manuale dei singoli componenti che la costituiscono fino al raggiungimento, più o meno preciso, della composizione atomica presentata in Tab. 3.9. Seguono quindi nella Tab. 3.10 le rese definitive e introdotte tal quali nel reattore R-HTL in Aspen per le tre diverse biomasse.

Tabella 3.10. Rese globali di reazione HTL inserite in Aspen per i tre tipi di biomassa.

Rese HTL	Spirulina	Miscanthus	Fanghi
H2	6,39E-06	4,34E-06	3,43E-06
CO2	0,0140757	0,00955218	0,007541
H2O	0,79	0,91	0,95
NH3	0	0	0
H2S	0	0	0
CH4	0,0001697	0,00011516	9,09E-05
C2H6	0,0002647	0,00017962	0,000142
C3H8	0,000295	0,00020022	0,000158
N-C4H10	0,0003075	0,00020865	0,000165
2-PYRROL	0,1460353	0,00357	0,00643
ETHYLTHI	0,0055496	0,0006	0,00183
METHANOL	0	0	0
ACEACID	0	0	0
PROACID	0	0	0
BUTACTO	0	0	0
2-BUTANO	0,0001762	8,51E-06	8,51E-06
12BENOL	0	0	0
C9H12O2	0,0001641	8,69E-05	8,69E-05
23HFDH5M	0,0018588	0,03878201	0,006022
26DMPHE	0,0050037	8,12E-05	0,000481
C8H10O2	0,0005906	1,50E-08	1,50E-08
PHE-2M4P	4,99E-05	5,70E-08	5,70E-08
CYCLOPEN	6,97E-06	0,00014383	0,000144
CYCPO-2M	2,02E-06	8,48E-05	0,008385
2CYC-2M	3,86E-06	0,00030085	0,000301
PHENOL	0,0037654	0,00023341	0,000233
C7H10O	0,0002388	0,00046851	0,000469
PHENO4M	5,06E-05	8,72E-06	8,72E-06
C13H12	1,25E-05	1,49E-06	1,49E-06
C14H14O	6,46E-06	0,00217633	0,000176
C15H12	0,0004858	0,00018969	9,26E-05
DIOCT-01	0,0001175	0,00079249	0,000792
FORMI-01	0,0090625	0,0218783	0,006638
CHAR	0,0080504	0,00655272	0,00135
ASH	0,01365	0,00378	0,00845

3.3 Sezione di separazione dei prodotti di HTL

A valle della del reattore di liquefazione idrotermale avviene la separazione delle fasi prodotte durante HTL (Fig. 3.4). In particolare, viene previsto un abbassamento di temperatura e di pressione della corrente 4 mediante lo scambiatore di calore H-002 e la laminazione V-001 per poter procedere così alla separazione della fase solida e gassosa. Per quanto riguarda i solidi, essi sono costituiti dal char prodotto nel reattore di HTL e dalle ceneri inizialmente presenti nella biomassa. Il separatore SP-001 è l'apparecchiatura pensata alla loro separazione in cui si simula il funzionamento di un idrociclone che separa con un'efficienza del 95% i solidi, i quali si ritrovano nella corrente SOLIDS nella forma di un fango cosiddetto palabile, ovvero con un contenuto d'acqua di circa l'80%. Ciò comporterà una gestione e uno smaltimento dei solidi prodotti sotto forma di fanghi e la produzione della corrente 7 che conterrà una piccola quantità di char e di ceneri. Quest'ultima corrente viene trattata ulteriormente con il filtro SP-002 che ha l'obiettivo di eliminare totalmente i solidi dal processo, evitando così problemi nelle tubature e nelle apparecchiature oltre a ridurre i fenomeni di disattivazione del catalizzatore usato nel reattore di gassificazione. Il filtro è stato infatti impostato con delle rese di rimozione unitarie riguardo il char e le ceneri, considerando anche in questo caso la corrente uscente ricca di solidi come un fango palabile con un'ulteriore, ma minore rispetto a prima, perdita di acqua. La sezione di separazione viene conclusa con una terza apparecchiatura (SP-003) pensata per operare come un separatore liquido-vapore: infatti, l'obiettivo è quello di isolare la fase oleosa-acquosa da quella gassosa per poter poi procedere verso la sezione di gassificazione. In questa fase si considera una separazione ideale in cui la fase gas viene separata in testa all'apparecchiatura con la stessa composizione considerata precedentemente in Tab. 3.6. Come già detto in precedenza, la corrente gassosa è ricca di CO₂ (circa il 90% in volume) per cui può essere stoccata e riutilizzata per altri scopi, ad esempio tramite la valorizzazione in processi Fischer-Tropsch per la produzione di combustibili.

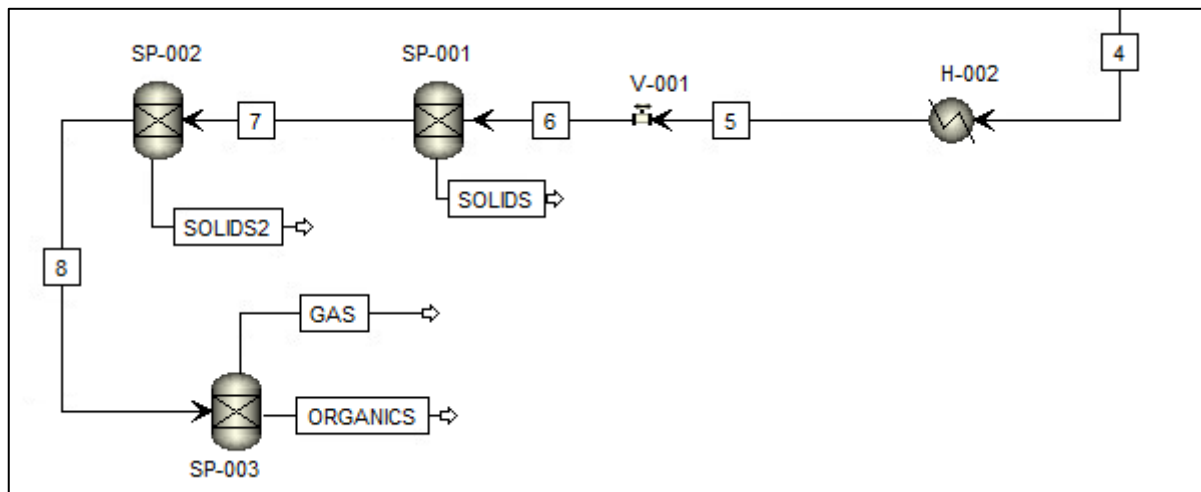


Figura 3.4. Flowsheet della sezione di separazione dei prodotti di HTL.

3.4 Sezione di gassificazione con acqua supercritica

Una volta ottenuta la corrente costituita dalla fase bio-crude e dai composti organici solubili in fase acquosa si procede con la sua gassificazione con acqua supercritica. La seguente sezione viene simulata sulla base dei dati di letteratura riconducibili ad uno studio del 2016

di J. Onwudili e P. Williams [39]; esso tratta della SCWG effettuata su un bio-olio ricavato da biomassa algale con l'ausilio di un catalizzatore a base Ru supportato da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. I risultati estrapolabili dall'articolo verranno applicati a tutti e tre i casi nonostante ciò rappresenti un'approssimazione in quanto le fasi oleose prodotte dalle tre biomasse non sono tutte uguali tra di loro e al bio-olio considerato nell'articolo. Tuttavia, le condizioni operative e il catalizzatore usati sono tra i più comuni per la SCWG con finalità di produzione di metano per cui si considerano trascurabili gli errori introdotti con tale approssimazione. In Tab. 3.11 vengono mostrate le condizioni operative della gassificazione.

Tabella 3.11. Condizioni operative della SCWG per le tre biomasse.

Temperatura	500°C
Pressione	400 bar
Concentrazione della fase oleosa	15% wt.
Tempo di residenza	60 min
Quantità di Ru nel catalizzatore ⁷	20% wt.

In Fig. 3.5 e 3.6 vengono mostrati i flowsheet attraverso i quali si simula la gassificazione supercritica che si differenziano solamente per considerazioni effettuate sull'acqua: infatti, nel caso della Spirulina l'acqua derivante dal processo HTL non è sufficiente a soddisfare la quantità richiesta dal processo SCWG, motivo per il quale ne viene introdotta un'ulteriore alimentazione a valle del separatore SP-003 dei prodotti di HTL. Nel caso del Miscanthus e dei fanghi, invece, è necessario una separazione di parte dell'acqua in quanto è presente in quantità superiori alle specifiche del processo. La principale differenza impiantistica tra i due casi è che nel primo si sceglie di prevedere l'uso dello scambiatore di calore H-003 per giungere alla stessa temperatura dell'acqua di make-up nella corrente 20, mentre nel secondo caso la corrente ORGANICS viene subito sottoposta alla separazione di parte dell'acqua andando a risparmiare uno scambiatore di calore. Nel corso della simulazione si è deciso di effettuare una semplice separazione dell'acqua senza considerare la perdita di componenti organici disciolti in essa. Dopo il mixing della corrente oleosa e di quella d'acqua si porta la corrente somma alle condizioni operative del reattore di gassificazione con una serie di pompe e di scambiatori di calore. Essendo il salto di pressione e di temperatura alquanto elevato è necessario l'utilizzo di un maggior numero di apparecchiature ma ai fini del progetto risulta trascurabile in quanto è sufficiente per noi conoscere il quantitativo di energia consumato nei salti di pressione e di temperatura. Il reattore di gassificazione, analogamente al reattore di HTL, viene simulato con un RYIELD perché dall'articolo di riferimento sono note le rese alle quattro fasi prodotte (Tab. 3.12). Come si può notare, il processo è fortemente selettivo nei confronti del gas permettendoci così di avere la minor quantità possibile di carbonio persa nei sottoprodotti⁸.

⁷ Rispetto alla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

⁸ L'articolo di Onwudili e Williams presentano i risultati ottenuti con diverse temperature, pressioni e concentrazioni di bio-crude. Analogamente a quanto fatto per HTL, si è deciso di selezionare il test che a determinate condizioni operative avesse i migliori risultati verso il prodotto d'interesse, il gas, minimizzando le perdite verso i sottoprodotti.

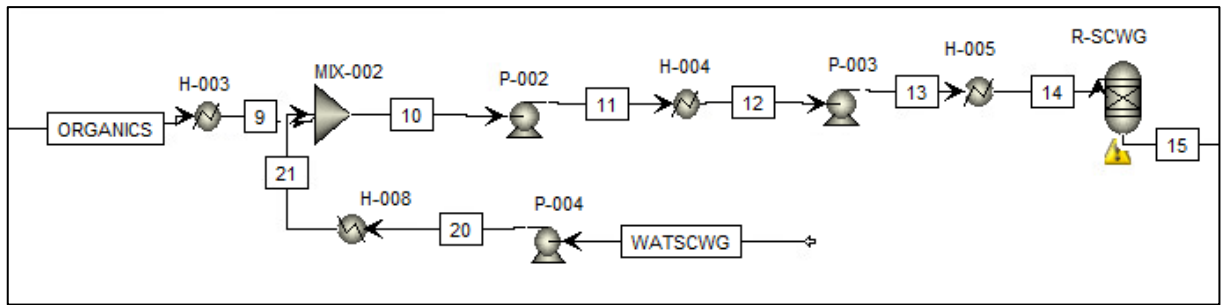


Figura 3.5. Schema della sezione di gassificazione supercritica: caso dell'aggiunta di acqua (Spirulina).

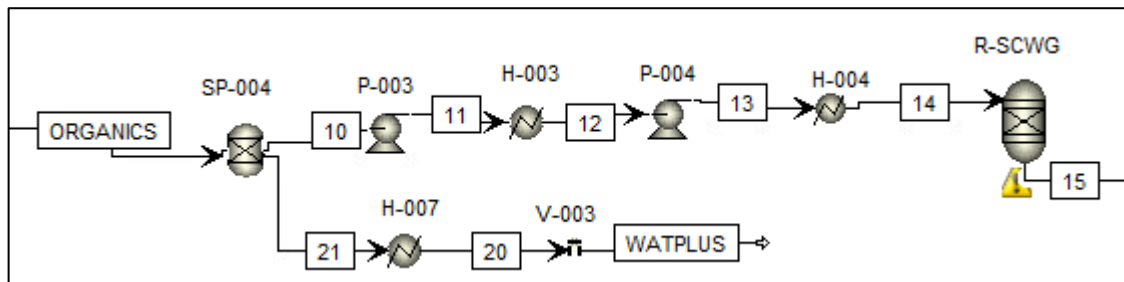


Figura 3.6. Schema della sezione di gassificazione supercritica: caso dello splitting dell'acqua (Miscanthus e Fanghi).

Tabella 3.12. Rese e portate massiche delle fasi dal processo di SCWG catalitico.

	Rese di reazione %wt.	Spirulina [kg/h]	Miscanthus [kg/h]	Fanghi [kg/h]
Gas	96,4	16562	15491	12873
Bio-olio	1,15	198	185	154
Solidi	3,04	522	489	406
Prodotti solubili in acqua	0,58	100	93	77

Le quattro fasi prodotte, anche in questo caso, sono state caratterizzate per comprendere meglio la gestione del processo. La fase solida viene associata ad una produzione di solo char in quanto le ceneri derivanti dalla biomassa sono già state separate dal separatore dei solidi a valle del reattore di HTL; per la sua composizione si è utilizzata la stessa ultime a proximate analysis del char prodotto da HTL e riconducibile alla tabella 3.5. La fase dei prodotti solubili in acqua e la fase bio-olio non vengono analizzate dall'articolo di riferimento per cui, essendo presenti in minime quantità, si è deciso di associarle a molecole rappresentative e semplici come il fenolo (famiglia degli aromatici) e il ciclopentanone (famiglia dei chetoni) in maniera tale da rendere più facile il calcolo delle rese della fase gassosa⁹. In realtà, la fase acquosa e oleosa qui prodotte saranno costituite in parte dalle molecole entranti al reattore e che non sono riuscite a convertirsi completamente nelle molecole gassose: ad ogni modo, esse hanno con ogni probabilità subito in parte gli effetti delle trasformazioni chimiche risultando in molecole organiche a catena più corta di quanto non lo fossero prima. Per quanto riguarda invece la fase gassosa è nota la sua composizione

⁹ Ovviamente le due fasi hanno una composizione molto più complessa ma tale semplificazione renderà più facile la caratterizzazione del gas, nostro vero interesse.

da risultati sperimentali: dalla Fig. 3.7 si può notare come l'aumento della quantità di catalizzatore sia funzionale per la produzione di metano a discapito di una perdita di anidride carbonica. Essendo il metano il prodotto di maggior interesse è accettabile la perdita che si ha nella produzione di idrogeno il quale vede un massimo quando il catalizzatore viene caricato al 5% wt. Le quantità di monossido di carbonio (CO) e delle piccole molecole organiche con 2,3 e 4 atomi di C vengono invece trascurati in quanto presenti in quantità davvero minime. Dal grafico si può quindi concludere che il gas uscente dal reattore SCWG contiene circa il 60% in volume di metano, il 30% di anidride carbonica e il 10% di idrogeno.

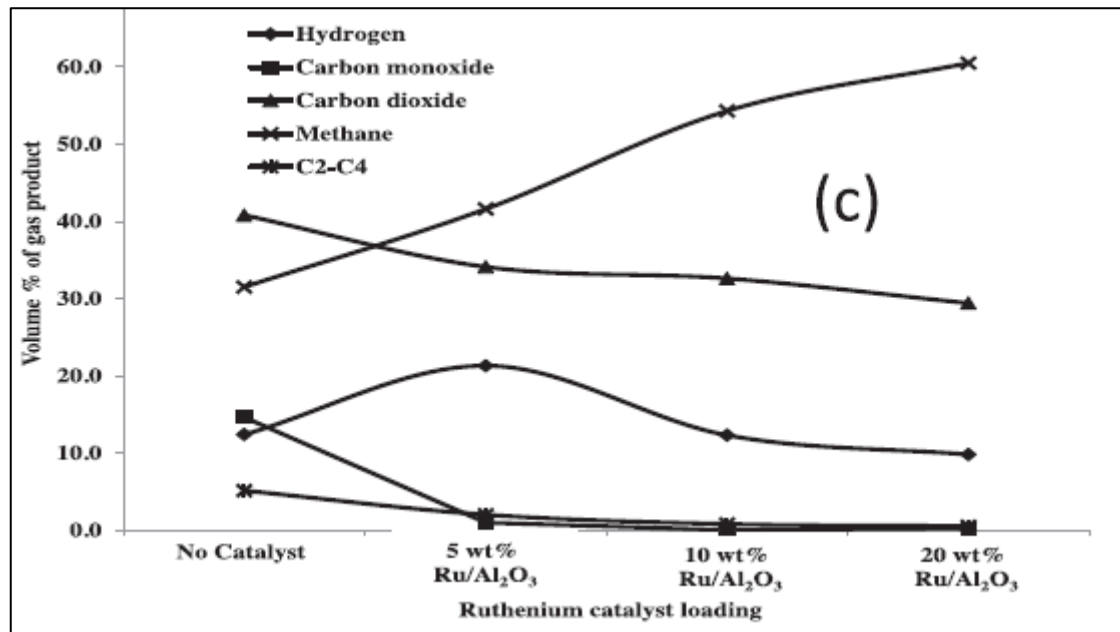


Figura 3.7. Composizione volumica del gas prodotto all'aumentare della quantità di catalizzatore a base Rutenio presente nel sistema, 500°C e 400 bar [36].

Rispetto ai dati ottenuti dall'articolo di riferimento è stato necessario includere le molecole azotate e solforate derivanti dall'azoto e dallo zolfo presenti nell'alimentazione della gassificazione. A questo proposito si è deciso di rappresentare tali molecole con il solfuro di idrogeno H₂S e l'ammoniaca NH₃. La determinazione delle loro quantità nel biogas prodotto è stata oggetto di una semplificazione: si è infatti ipotizzato che tutto l'azoto e lo zolfo presente nella fase oleosa sotto forma delle molecole 2-pirrolidone ed etiltioetanolo viene convertito nel reattore di SCWG e ritrovato nelle molecole di ammoniaca e di solfuro di idrogeno. Da ciò ne consegue che il gas prodotto a partire dalla Spirulina sarà ricco di ammoniaca a causa dell'elevata presenza di azoto nella biomassa di partenza a differenza del gas derivante da Miscanthus e dai Fanghi.

3.4.1 Risultati della reazione di gassificazione

Sulla base delle rese di reazione prima descritte è possibile determinare la composizione del gas prodotto, rappresentato in Tab. 3.12 trascurando per il momento il contenuto di acqua presente in maniera tale da focalizzarsi solo sul gas. Come possiamo notare, nel caso della Spirulina il gas ha una quantità percentuale di metano minore degli altri due casi perché ha un elevato quantitativo di ammoniaca. Ciononostante, le portate massiche di NH₃ e H₂S risultano comunque di non poco conto e quindi sarà necessaria una loro separazione dal gas

(Tab. 3.13). Inoltre, è facilmente osservabile che le portate totali di gas in uscita da SCWG possono essere anche molto differenti tra di loro. Ad esempio, il gas derivante dalla Spirulina è maggiore di quello da Miscanthus nonostante si siano usate le stesse rese nella sezione di gassificazione: infatti, a fare la differenza sono le diverse rese usate nella sezione di HTL dove il Miscanthus ha il 7,7% in più di perdite nelle fasi indesiderate rispetto alla Spirulina che si riflettono in una portata maggiore di fase biocrude-AqP entrante alla gassificazione (dati in accordo con quanto detto in Tab.3.4). Il potere calorifico risulta invece piuttosto simile in tutti i casi a causa della simile composizione percentuale dei gas. Risulta importante notare che il gas descritto in questo paragrafo non è quello definitivo perché la presenza di prodotti secondari inquinanti non ne permettono un utilizzo diretto. Seguiranno quindi delle fasi di purificazione del gas che lo renderanno più pregiato e ne conferiranno delle migliori caratteristiche.

Tabella 3.13. Composizione percentuale in peso del gas prodotto da SCWG (%wt.) trascurando il contenuto di acqua e potere calorifico inferiore.

	Spirulina [% wt.]	Miscanthus [% wt.]	Fanghi [% wt.]
CH ₄	36,2	41,3	39,8
CO ₂	49,5	56,6	54,5
H ₂	0,8	0,9	0,8
NH ₃	12,9	1,0	3,3
H ₂ S	0,6	0,2	1,6
LHV [MJ/kg]	21,5	22,0	21,8

Tabella 3.14. Portate massiche delle molecole che costituiscono il gas prodotto per le diverse biomasse [kg/h].

	Spirulina [kg/h]	Miscanthus [kg/h]	Fanghi [kg/h]
CH ₄	7953	6615	6115
CO ₂	10894	9061	8376
H ₂	166	138	128
NH ₃	2841	162	501
H ₂ S	135	44	244
Tot	21989	16020	15364

3.4.2 Consumo di acqua nella SCWG

Come spiegato nel paragrafo 2.3, l'acqua non è solo un solvente nel sistema reattivo della gassificazione ma svolge anche il ruolo di reagente e, come tutti i reagenti, vede un consumo della quantità alimentata. Tale fenomeno è deducibile dai bilanci di materia: infatti, osservando le portate molari entranti ed uscenti al reattore si può notare una discrepanza nella quantità delle moli di idrogeno. Introdurre idrogeno nel sistema è una delle capacità che l'acqua ha in condizioni supercritiche; in un sistema classico sarebbe stato necessario alimentare idrogeno gassoso al processo ma è ben noto che la sua produzione avviene tuttora principalmente a partire da combustibili fossili rendendo meno "green" il processo. In Tab. 3.15 viene mostrato il bilancio molare dell'idrogeno nella SCWG a cui corrisponde il consumo netto di acqua (Tab. 3.16).

Tabella 3.15. Portate molari (kmol/hr) di H entrante (IN) e uscente (OUT) con relativa differenza nel reattore di SCWG.

	IN [kmol/h]	OUT [kmol/h]	Differenza [kmol/h]
Spirulina	1344	2657	1313
Miscanthus	683	1818	1135
Fanghi	1281	1754	473

Tabella 3.16. Consumo di acqua nel reattore di SCWG.

	Consumo di acqua [kg/h]
Spirulina	11826
Miscanthus	10226
Fanghi	4264

In seguito ai risultati ottenuti è doveroso fare una considerazione importante sulla natura delle biomasse considerate. L'ultimate e la proximate analysis delle tre biomasse utilizzate nel processo sono state considerate uguali a quelle utilizzate negli articoli di riferimento. Da tali dati è però evidente che si tratta di biomasse che hanno subito dei pretrattamenti per il loro utilizzo in fase sperimentale da laboratorio. Da un punto di vista industriale, invece, può risultare interessante il loro diretto utilizzo: in questo modo, oltre ad evitare spese energetiche per i pretrattamenti, ne risulta un grande vantaggio nella quantità d'acqua esterna al sistema che deve essere alimentata. Infatti, a parità di materia organica e inorganica presente nella biomassa, l'elevata umidità comporta una presenza nettamente maggiore di acqua. In Tab. 3.17 vengono mostrati i tipici valori di umidità presenti nelle biomasse appena prodotte o raccolte. I fanghi primari di depurazione sono i fanghi con la quantità maggiore di solidi perché derivano dalla sola sedimentazione primaria, la Spirulina ha un'umidità analoga a quella dei fanghi mentre il Miscanthus è la biomassa meno umida. Confrontando questi valori con le concentrazioni in solidi necessarie nella reazione di HTL si può notare come i fanghi primari non abbiano necessità di aggiunte di acqua a differenza del Miscanthus, la cui concentrazione deve raggiungere il 9% wt. Discorso diverso per la Spirulina, la quale contiene più acqua di quella necessaria e che quindi dovrà subire un pretrattamento per passare dal 95% wt di acqua al 79% wt. Queste considerazioni andranno integrate ai risultati finali di progetto.

Tabella 3.17. Contenuti di umidità (%wt) delle biomasse fresche e non pretrattate.

	Tasso di umidità (%wt.)	Riferimenti
Spirulina	95%	[40]
Miscanthus	65%	[41]
Fanghi primari	96%	[42]

3.4.3 Rese globali del processo SCWG

Analogamente a quanto fatto nella sezione di HTL, anche nel reattore simulato su Aspen si sono dovute introdurre le rese massiche per ogni molecola considerata come prodotto. Sulla base dei calcoli effettuati sulle quattro fasi prodotte dalla gassificazione e ricordando la semplificazione effettuata sulla fase oleosa e acquosa, in Tab. 3.18 si mostrano le rese ottenute come risultato finale ed inserite nella sezione "Yield" del reattore "R-SCWG".

Tabella 3.18. Rese inserite nel reattore R-SCWG sul software Aspen.

Rese SCWG (%wt)	Spirulina	Miscanthus	Fanghi
H2	0,001453	0,001293	0,001438
CO2	0,095119	0,084577	0,094078
H2O	0,800479	0,843308	0,820269
NH3	0,024809	0,001512	0,005628
H2S	0,001548	0,000414	0,002738
CH4	0,069438	0,061743	0,068685
FENOLO	0,001298	0,001298	0,001298
CICLOPENTANONE	0,001298	0,001298	0,001298
CHAR	0,00456	0,00456	0,00456

3.4.4 Catalizzatore Ru/ γ -Al₂O₃

Per lo svolgimento del processo supercritico, l'articolo di riferimento suggerisce l'utilizzo di Ru/ γ -Al₂O₃ dove il Rutenio costituisce il principio attivo catalitico mentre l'allumina è il supporto sul quale viene disperso. Il Rutenio è un elemento chimico facente parte del gruppo dei metalli nobili anche se di essi è quello col minor costo, intorno a 19 €/g [43]. Come tutti i metalli nobili ha un'elevata attività nei processi catalitici e in questo caso si utilizza sotto forma di cluster metallici dispersi su un supporto ad elevata superficie specifica, ad esempio la γ -Al₂O₃. L'allumina può presentare diverse fasi ma la γ è la più funzionale nella maggior parte dei sistemi catalitici grazie alla sua elevata porosità e superficie specifica. In particolare, in Fig. 3.8 si può notare la caratterizzazione del catalizzatore specifico utilizzato in fase sperimentale nell'articolo di riferimento. Inoltre il supporto alluminico è un cosiddetto solido mesoporoso in quanto il diametro dei pori è compreso tra 2 e 50 nm. Il Rutenio è un metallo molto utilizzato nella catalisi della gassificazione con acqua supercritica in quanto è il più selettivo nei confronti del metano, oltre a non avere problemi di tipo strutturale se sollecitato da condizioni operative molto severe come quelle supercritiche. In questo tipo di processi, il catalizzatore permette lo splitting dell'acqua attraverso il quale l'idrogeno contribuisce alla formazione principalmente del metano mentre l'ossigeno viene catturato dal Rutenio con la conseguente formazione dei suoi ossidi. Ciò comporta una sezione del processo in cui il catalizzatore viene rigenerato nella sua forma metallica, per esempio mediante un processo termico. In fase di progetto non ci si è invece occupati della stabilità chimica in presenza di inquinanti o del suo deterioramento che potrebbe essere causato dalla presenza non trascurabile di char, focalizzando l'attenzione solamente sulle sue performance.

Parameters	Value		
	5 wt%	10 wt%	20 wt%
BET surface area (m ² /g)	8.54	8.06	7.97
Pore volume (cm ³ /g)	0.027	0.023	0.025
Pore adsorption diameter	12.7	11.2	12.4
Pore desorption diameter	15.4	15.3	16.5
% Ruthenium metal	4.05	7.48	15.1

Figura 3.8. Caratterizzazione del catalizzatore utilizzato per la SCWG [36].

3.5 Sezione di separazione dei prodotti di SCWG

Come già ripetuto diverse volte nel paragrafo precedente, la reazione di gassificazione con acqua supercritica porta alla produzione di quattro fasi distinte: gassosa (desiderata), solida, acquosa e oleosa. Essendo il biogas l'obiettivo finale del processo, risulta fondamentale attuare la separazione delle quattro fasi. A tal proposito sono stati simulati il separatore dei solidi e il separatore della fase acquosa-oleosa. In particolare, il separatore SP-004 è stato adibito alla separazione del char mentre il SP-005 alla separazione delle molecole gassose (CH_4 , H_2 , CO_2 , NH_3 , H_2S) dalla fase oleosa-acquosa (Fig. 3.9). SP-004 è stato simulato in maniera analoga al separatore SP-001, operante quindi a delle condizioni operative simili e con delle efficienze di separazione del char del 95%. Anche in questo caso, la corrente contenente i solidi separati trascina con sé anche un 80% d'acqua tale da ritenerla un fango palabile. Successivamente, la corrente 18 viene sottoposta ad un ulteriore raffreddamento fino a 60°C , temperatura adatta alla separazione della fase gassosa da quella oleosa-acquosa e per il seguente processo di purificazione del biogas a biometano. La separazione della fase gassosa da quella oleosa-acquosa viene anche in questo caso considerata ideale, trascurando la possibile permanenza in soluzione gassosa di vapore acqueo e contaminanti. Ad ogni modo, quest'ultimi verrebbero rimossi durante la purificazione del biogas quindi la semplificazione non varia i risultati del processo. Si ricorda che la composizione della fase oleosa-acquosa è stata ipotizzata in modo semplicistico ma sapendo che è costituita da composti dall'alto valore aggiunto, tra i quali i fenoli, si può pensare ad un loro recupero mediante una sezione apposita. Essi, se recuperati in maniera efficace mediante operazioni di estrazione liquido-liquido, possono essere sfruttati per la produzione di composti aromatici di grande utilizzo nell'industria chimica quali il benzene, toluene, etilbenzene e xilene (BTEX). In alternativa, è possibile ricircolare tale corrente nella linea della gassificazione per diminuire il make-up d'acqua laddove necessario e non disperdere le molecole organiche ancora presenti oppure rimane la classica possibilità di inviarla ad un impianto di trattamento delle acque, gravando però sui costi totali del sistema. La fase solida costituita dal char, invece, può essere stoccata assieme a quella prodotta dalla reazione di HTL e inviata anche in questo caso al trattamento per il suo smaltimento.

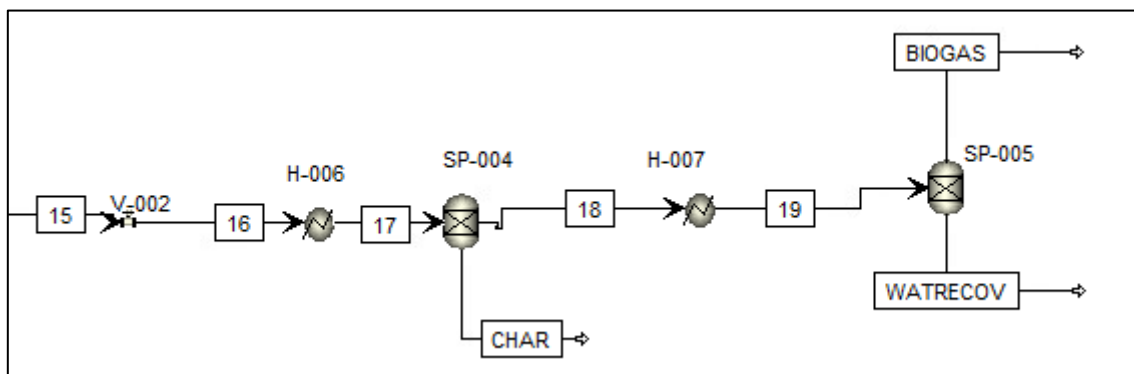


Figura 3.9. Schema di processo della separazione dei prodotti di SCWG.

3.6 Purificazione del biogas

Una volta ottenuto il biogas dalla sezione reattiva è necessario essere a conoscenza della destinazione di esso per valutare gli step successivi. I suoi principali utilizzi possono essere la produzione di energia termica o elettrica (magari da integrare direttamente nel processo), l'introduzione nell'infrastruttura del gas naturale e l'utilizzo come carburante per i veicoli

dotati di motore a gas metano. Per ognuna di queste applicazioni il biogas deve rispettare le norme vigenti in ciascun Paese, motivo per il quale è necessario introdurre una sezione di purificazione. Nel presente progetto di Tesi si è scelta l'introduzione del biogas nella rete nazionale in modo che possa poi essere distribuito a seconda dell'applicazione necessaria. Come già discusso nel paragrafo 2.5, il biogas deve presentare una concentrazione minima di metano e massima di contaminanti variabili a seconda del Paese di appartenenza, con alcuni che concedono limiti meno stringenti ed altri invece meno flessibili. Lo scopo della purificazione del biogas sarà quindi quello di trasformarlo in biometano contenente quantità minime (a volte delle tracce) di CO₂, H₂ e altri contaminanti. Esistono però in letteratura e nelle applicazioni industriali diverse soluzioni per cui se ne sono scelte solamente alcune al fine di confrontarle e concludere quali possano essere le migliori secondo diversi punti di vista. In particolare, verranno proposte le seguenti soluzioni tecnologiche:

- 1) Assorbimento fisico con acqua in pressione integrato ad un reattore di metanazione
- 2) Assorbimento fisico con acqua in pressione integrato con una PSA (Pressure Swing Adsorption).

3.6.1 Water scrubbing e Metanazione

La prima scelta tecnologica prevede un doppio stadio di assorbimento fisico con acqua a 10 bar per l'assorbimento totale di NH₃, H₂S e CO₂ inframmezzato da un reattore di metanazione per il consumo parziale di H₂ e CO₂ in eccesso. Nel primo stadio di assorbimento si lavora a 20°C e 10 bar con i composti come l'ammoniaca e il solfuro di idrogeno che vengono rimossi con relativa facilità e con una richiesta di acqua limitata grazie alla loro elevata solubilità in acqua. Durante esso, anche una prima percentuale di CO₂ viene rimossa nonostante la sua minore solubilità in acqua rispetto alle altre due molecole. Così facendo si distribuisce al reattore di metanazione una corrente gassosa contenente pochi ppm di H₂S e ancora meno di NH₃. Ciò risulterà di grande utilità impiantistica in quanto soprattutto il solfuro di idrogeno è famoso per le sue proprietà avvelenanti dei catalizzatori usati per reazioni de/idrogenative come i metalli nobili Pt e Pd oltre che il Ni. L'idrogeno assorbito dall'acqua è praticamente nullo per cui è necessario pensare a soluzioni per il suo abbattimento. Una prima possibilità è un reattore di metanazione che sfrutta il contenuto residuo di H₂ e di CO₂ andando ad incrementare la quantità di metano, producendo quindi nuovo valore aggiunto. Per la sua simulazione si è scelto di utilizzare un reattore RGibbs su Aspen impostando come possibili prodotti della reazione il CH₄, l'H₂O oltre ai reagenti residui H₂ e CO₂. Esistono in letteratura diverse ricerche sulla metanazione catalitica a partire da CO₂ ma per l'occasione ci si è affidati all'apparecchiatura non catalitica di Aspen che permette il calcolo dell'equilibrio chimico e di fase sulla base della minima energia libera di Gibbs in maniera tale da non avere neanche problemi sul bilancio atomico. Le condizioni operative adottate prendono ad esempio quelle utilizzate nell'articolo di Frusteri et al., in cui si opera a pressione atmosferica e 300°C testando diversi tipi di catalizzatori [44]. Successivamente si è introdotta una seconda colonna di assorbimento per abbattere la CO₂ sotto il 2,5% in volume da livelli normativi. Essa, come la prima, opera a 20°C e 10 bar e con l'ausilio di una Design Specification si è calcolata la portata d'acqua necessaria a raggiungere la specifiche sulla CO₂. Essendo l'anidride carbonica meno facilmente assorbibile dall'acqua rispetto a H₂S e NH₃ sarà necessaria più acqua per completare l'assorbimento. Il biometano in uscita subisce infine una ricompressione a stadi fino al raggiungimento della pressione operativa nella rete di distribuzione, fissata a 75 bar. Lo schema di processo costruito su Aspen viene presentato in Fig. 3.10 con il primo stadio di assorbimento con acqua seguito dal reattore di

metanazione e in Fig. 3.11 con il secondo stadio di assorbimento. Come si può notare, una corrente di acqua e una di biogas entrano nella colonna di assorbimento da cui in testa esce il biogas privo di ammoniaca e di solfuro di idrogeno ma con ancora grandi quantità di CO₂ ed in coda esce l'acqua con i gas assorbiti. Il biogas viene quindi decompresso a 1 bar e riscaldato a 300°C per entrare nel reattore di metanazione R-METAN. L'acqua nella corrente 19 subisce dapprima un flash a 1 bar per separare e ricircolare in colonna il metano perso con l'assorbimento per poi essere separata nella corrente 21. L'assorbimento con acqua viene nella quasi totalità dei casi progettato con la presenza di una colonna di rigenerazione dell'acqua in modo tale da poterla ricircolare all'interno della colonna di assorbimento. In questo caso si è deciso di non simularla per semplicità progettuale e per il basso impatto energetico che essa avrebbe: infatti la rigenerazione avviene a pressione atmosferica con l'ausilio di un agente strippante quale l'aria o il vapore acqueo che fornendo calore all'acqua da trattare libera i gas assorbiti in precedenza. Pertanto i contributi energetici aggiuntivi deriverebbero dalla fornitura dell'agente strippante in temperatura e dalla ricompressione dell'acqua a 10 bar per il suo nuovo ingresso nella colonna di assorbimento.

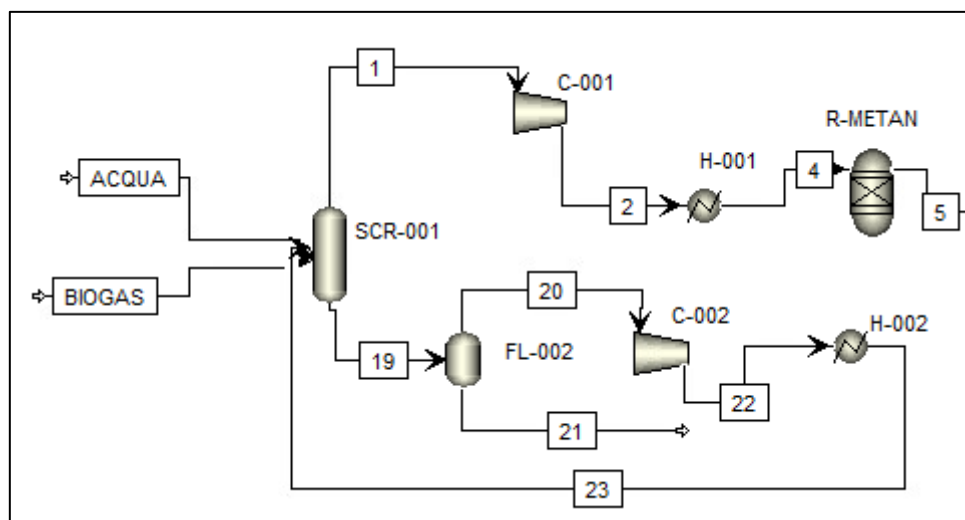


Figura 3.10. Schema di processo del primo stadio di assorbimento con acqua in pressione (20°C e 10 bar) e del reattore di metanazione (300°C e 1 bar).

Dopo l'uscita dal metanatore, il biogas subisce una prima separazione dell'acqua rimasta in fase gassosa dopo l'assorbimento e dopo la stessa metanazione, la quale è noto che produce acqua secondo la reazione globale:



Dopodiché, il biogas viene ricompresso a 10 bar e riportato a 20°C per effettuare il secondo stadio di assorbimento con acqua, dal quale uscirà con un quantitativo di CO₂ minore del 2,5% in volume. Prima di essere compresso a 75 bar dalla compressione multistadio C-005, il separatore DRY-002 eliminerà il contenuto d'acqua presente in forma di vapore acqueo

trascinato dal SCR-002. Anche in questo caso, per la colonna SCR-002 avviene un ricircolo di parte dei gas assorbiti dall'acqua, così da minimizzare le perdite di metano.

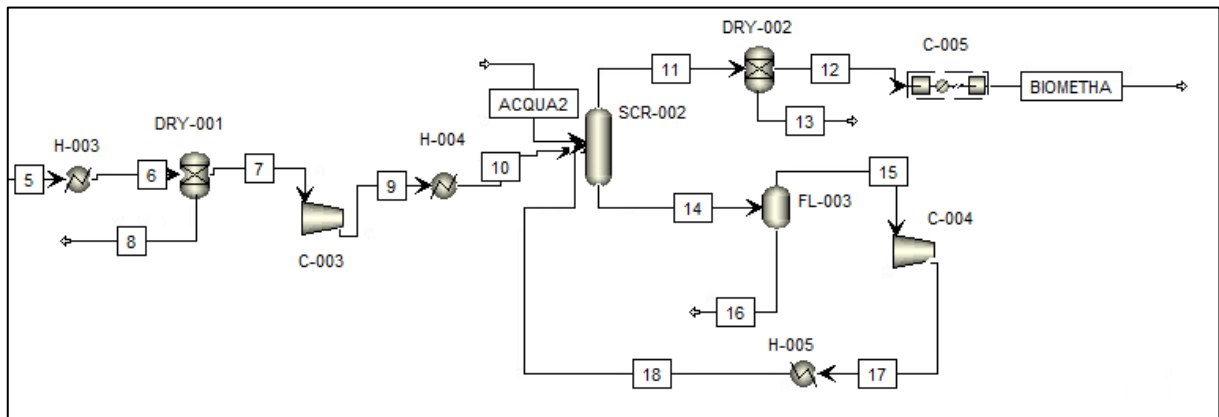


Figura 3.11. Schema di processo del secondo stadio di assorbimento con acqua in pressione (20°C, 10 bar) seguito dalla compressione finale del biometano.

3.6.2 Water scrubbing e PSA

La seconda soluzione studiata prevede l'utilizzo di una colonna di assorbimento con acqua seguita da un sistema di pressure swing adsorption. In questo caso viene simulata una sola colonna per l'assorbimento con acqua (10 bar e 20°C) ma non si esclude che in eventuali applicazioni su grande scala siano necessari più stadi per giungere alle specifiche di purezza del biometano. Successivamente, la corrente gassosa ricca in metano e idrogeno viene portata alle condizioni operative della PSA per mezzo di una decompressione a 9 bar e un riscaldamento a 20°C. Per la sua simulazione si è fatto riferimento ad uno studio sperimentale descritto nell'articolo di Yanez et al. (2020): esso presenta un complesso sistema di pressure swing adsorption con cicli da 12 eventi basato sull'adsorbimento su zeolite 5A di una corrente gassosa derivante da un impianto di produzione dell'ammoniaca e contenente H₂, N₂, CH₄ e Ar. Come si può notare, la composizione del gas non rispecchia precisamente quella che si ha all'uscita della colonna di assorbimento con acqua però è uno degli studi che più si avvicina. Inoltre, in letteratura sono presenti altri articoli che ricercano la migliore separazione possibile di H₂ da CH₄ a partire dalle più svariate composizioni iniziali e la maggiore parte di essi concorda che a pressioni di 9-10 bar è possibile ottenere una corrente di idrogeno separata con purezza oltre il 99% ed un suo recupero che varia tra il 60 e il 75%. Nel caso specifico si simula su Aspen una separazione basata su delle split fraction, SP-002, in cui si inseriscono delle rese che portano ad avere una corrente di idrogeno separata con purezza molare del 99,25% con un recupero del 75,1% [45]. In Fig. 3.12 viene mostrato il flowsheet della purificazione del biogas mediante water scrubbing e PSA. Come si può notare, una corrente d'acqua e una di biogas viene alimentata alla colonna di scrubbing da cui in testa esce il biogas senza NH₃, H₂S e con meno del 2,5% in volume di CO₂ ed in coda esce l'acqua con i contaminanti assorbiti. Il biogas subisce quindi una prima rimozione del vapore acqueo trascinato dalla colonna per poi essere portato alle condizioni operative della PSA (9 bar e 20°C). Il biometano così prodotto viene ricompresso a 75 bar ed è pronto per l'introduzione in rete. L'acqua uscente dalla colonna SCRUBBER con la corrente 8 subisce un flash ad 1 bar per separare e ricircolare in colonna parte del metano assorbito: così facendo si limitano le perdite di CH₄ a fronte di una spesa sul compressore C-002. L'acqua uscente con la corrente 10 è invece solitamente destinata ad una colonna di rigenerazione, così come spiegato nel paragrafo precedente.

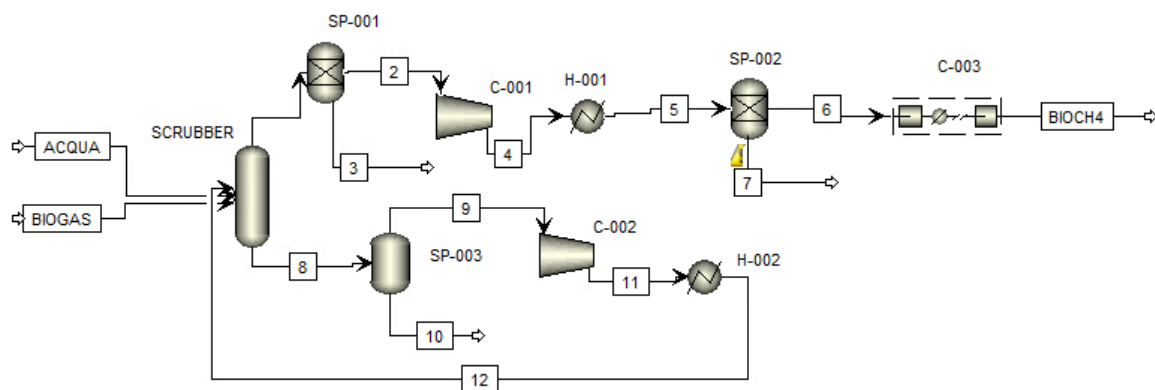


Figura 3.12. Flowsheet della purificazione del biogas mediante assorbimento fisico con acqua in pressione e Pressure Swing Adsorption.

3.6.3 Risultati della purificazione del biogas

Dopo aver simulato le tre diverse tecnologie di purificazione del biogas a biometano si è passati alla definizione dei risultati, qui mostrati nelle tabelle 3.19, 3.20, 3.21. In prima analisi si può notare come la composizione del biometano sia leggermente diversa da tecnologia a tecnologia. Ciò è dovuto dal fatto che la purificazione mediante metanazione consente una riduzione migliore dell'idrogeno rispetto alla PSA permettendo così allo step di rimozione della CO₂ di limitarsi al valore del 2,50% vol.. Il sistema con PSA, invece, è costretto a forzare maggiormente sull'assorbimento della CO₂ per permette al biometano di rientrare nei limiti di legge imposti per l'introduzione nella rete di distribuzione. Da questa prima considerazione ne consegue che mediante la prima tecnica di purificazione si ottiene una portata di biometano maggiore in quanto, come già espresso prima, l'assorbimento fisico della CO₂ con acqua causa una perdita di metano tanto maggiore quanto è la CO₂ da separare. Nelle tabelle vengono riportati anche i poteri calorifici inferiori e superiori del biometano sia in termini massici che volumici: infatti, è importante notare che su base massica l'idrogeno ha un maggiore impatto rispetto al metano ma se si osservano i dati su base volumica i LHV del biometano nei diversi casi sono molto simili¹⁰. Note le portate massiche e il potere calorifico inferiore del biometano è possibile calcolare la potenza teorica rilasciata dalla sua combustione; a conferma di quanto appena detto, si nota che quest'ultima è maggiore nel caso della purificazione con metanazione. Per avere una visione migliore dei risultati, si sono considerate anche le spese energetiche da sostenere nei diversi processi. Da essi si evince che in questo caso la separazione mediante PSA richiede spese di compressione ed energetiche decisamente minori rispetto alla separazione con metanazione, andando così a recuperare appeal per future applicazione industriali. Se ad essi si applica anche un'integrazione energetica mediante Pinch Analysis (effettuata dalla sezione Aspen Energy Analyzer di Aspen) risulta evidente che le tecniche di purificazione del biogas studiate tendono ad essere confrontabili.

¹⁰ Una differenza così sostanziale nel potere calorifico massico e volumico dell'idrogeno è spiegabile attraverso la densità del gas stesso, inferiore a quella del metano di circa un ordine di grandezza.

Tabella 3.19. Risultati ottenuti dalla simulazione delle due tecnologie di separazione (caso della Spirulina).

	Metanazione	PSA
% CH ₄ vol.	95,75%	94,98%
% CO ₂ vol.	2,51%	0,92%
% H ₂ vol.	1,74%	4,10%
Portata biometano (kg/h)	8496	7889
LHV biometano (MJ/kg)	46,9	49,2
LHV biometano (MJ/m ³)	34,5	34,5
HHV (MJ/kg)	52,1	52,5
HHV (MJ/m ³)	36,4	35,9
Potenza combustione (MW)	111	108
Spese di compressione (MW)	3,5	1,7
Richiesta energetica utilities (MW)	9,3	0,6
Richiesta energetica utilities integrata (MW)	3,1	0,4
Potenza residua disponibile dalla combustione (MW)	104,1	105,7

Tabella 3.20. Risultati ottenuti dalla simulazione delle due tecnologie di separazione (caso del Miscanthus).

	Metanazione	PSA
% CH ₄ vol.	95,75%	95,01%
% CO ₂ vol.	2,50%	0,90%
% H ₂ vol.	1,75%	4,09%
Portata biometano (kg/h)	7056	6575
LHV biometano (MJ/kg)	46,9	49,2
LHV biometano (MJ/m ³)	34,5	34,5
HHV (MJ/kg)	52,3	54,6
HHV (MJ/m ³)	36,5	36,4
Potenza combustione (MW)	91,9	89,9
Spese di compressione (MW)	2,8	1,4
Richiesta energetica utilities (MW)	7,4	0,4
Richiesta energetica utilities integrata (MW)	2,3	0,3
Potenza residua disponibile dalla combustione (MW)	86,9	88,2

Tabella 3.21. Risultati ottenuti dalla simulazione delle due tecnologie di separazione (caso dei Fanghi primari di depurazione).

	Metanazione	PSA
% CH ₄ vol.	95,76%	94,99%
% CO ₂ vol.	2,50%	0,95%
% H ₂ vol.	1,75%	4,10%
Portata biometano (kg/h)	6524	6060
LHV biometano (MJ/kg)	46,9	49,2
LHV biometano (MJ/m ³)	34,5	34,5
HHV (MJ/kg)	52,1	52,6
HHV (MJ/m ³)	36,4	35,9
Potenza dalla combustione (MW)	85,0	82,8
Spese di compressione (MW)	2,6	1,2
Richiesta energetica utilities (MW)	6,8	0,9
Richiesta energetica utilities integrata (MW)	2,1	0,6
Potenza residua disponibile dalla combustione (MW)	80,3	81,0

Dopo aver analizzato tali risultati è possibile fare qualche considerazione generale. Un numero crescente di Paesi Europei stanno modificando o hanno intenzione di modificare nel breve termine i limiti di legge riguardanti la composizione percentuale dei contaminanti nel biometano. In particolare, nel futuro prossimo si cercherà di limitare il quantitativo di idrogeno presente in quanto porta a fenomeni di corrosione delle pareti dei metanodotti nel lungo periodo. Ciò era evidente anche da Fig. 2.7, in cui si può notare che paesi come l'Italia e la Germania hanno già imposto dei vincoli più stringenti. Per questi motivi la purificazione del biometano con assorbimento fisico con acqua in pressione e con reazione di metanazione sembra essere la soluzione vincente, soprattutto in vista del prossimo futuro. Inoltre, nel caso si presenti la necessità di abbattere ulteriormente le quantità di idrogeno, è comunque possibile integrare uno step finale di purificazione mediante per esempio PSA o sistemi a membrana. D'altro canto, un sistema PSA consente di ottenere delle correnti di idrogeno ad elevata purezza e molto richiesti dall'industria chimica, specialmente in vista dello sviluppo dei processi "Power-to-gas".

3.7 Efficienze del Carbonio

A valle della sezione di purificazione del biogas si ha il prodotto finale desiderato, il biometano. Per valutare la capacità del processo di trasformare la maggior quantità possibile di carbonio inizialmente presente nella biomassa in metano è utile calcolare un'efficienza di materia. A tal proposito si adotta la formula 3.2 in cui si confronta la quantità in massa di carbonio presente nella biomassa e nel metano prodotto:

$$\eta_{\text{Carbonio}} = \frac{\dot{m}_{\text{C,biometano}}}{\dot{m}_{\text{C,biomassa}}} \quad (3.2)$$

3.7.1 Risultati

In tabella 3.22 vengono mostrati i risultati ottenuti dal calcolo delle efficienze di trasformazione del carbonio della biomassa in quello del biometano, differenziando per le tre diverse biomasse e le diverse tecnologie di purificazione del biogas studiate. Come si può notare, l'efficienza più alta deriva dal biometano prodotto a partire dalla Spirulina e purificato per mezzo del doppio water scrubbing e della metanazione¹¹. Inoltre risulta anche evidente come il biometano derivante da operazione di PSA abbia sempre un'efficienza minore rispetto a quello ottenuto da metanazione. Ciò risulta ovvio dal momento che la reazione di metanazione non permette solo la rimozione di parte dell'idrogeno ma sfrutta anche parte del carbonio presente nella forma della CO₂ per produrre altro metano.

Tabella 3.22. Efficienze di trasformazione del carbonio presente nella biomassa nel carbonio presente nel biometano prodotto per le tre diverse biomasse e le diverse tecniche di purificazione del biogas.

		Efficienza del carbonio
Spirulina	Metanazione	60,4 %
	PSA	56,0 %
Miscanthus	Metanazione	51,7 %
	PSA	48,1 %
Fanghi	Metanazione	56,8 %
	PSA	52,7 %

3.8 Bilanci di massa globali

Ora che il processo è stato simulato nella sua totalità e che si sono determinate le efficienze con cui il carbonio della biomassa viene trasformato nel metano desiderato, si conclude la presentazione dei risultati con i bilanci di massa globali dell'intero processo. In particolare, verranno riassunti per ogni biomassa le portate entranti ed uscenti dall'intero processo fino all'ingresso della sezione di purificazione del biogas in modo da quantificare i prodotti e i sottoprodotti delle sezioni di reazione. I bilanci relativi al processo con purificazione del biogas tramite water scrubbing e metanazione vengono riportati in Tab. 3.23, 3.24 e 3.25 rispettivamente per il processo operante con la Spirulina, con il Miscanthus e con i Fanghi primari di depurazione. Da essi risulta interessante notare le notevoli quantità di sottoprodotti che richiederanno una gestione o una smaltimento andando ad inficiare sulla fattibilità economica del processo. Inoltre, a causa della considerevole presenza di solidi, un grande quantitativo di acqua lascia il processo senza la possibilità di essere reintegrata, a meno che non si preveda una sezione di trattamento dei fanghi prodotti con relativo recupero dell'acqua. Tale soluzione risulta però troppo onerosa da un punto di vista economico per cui si tende di solito ad affidare questi rifiuti ad aziende esterne specializzate nel settore (in Italia il costo di smaltimento del char è intorno ai 150€ per tonnellata di solido [46]). La complessità del processo è sottolineata dal fatto che si sono scelti dati di letteratura che minimizzano la produzione di sottoprodotti sia per HTL che per SCWG. È evidente che da un punto di vista della sostenibilità ambientale il processo necessita di ulteriori sviluppi.

¹¹ In tabella 3.22 si differenziano le diverse tecnologie di purificazione del biogas solo attraverso la tecnica usata per la rimozione dell'idrogeno in quanto NH₃, H₂S e CO₂ vengono rimossi solo tramite water scrubbing.

Tabella 3.23. Bilanci di massa della sezione di reazione del processo operante sulla Spirulina.

IN			OUT		
Spirulina	22498	kg/h	Solidi	2675	kg/h
di cui sostanza secca	20833	kg/h	Char	1321	kg/h
di cui umidità	1665	kg/h	Ceneri	1354	kg/h
Acqua	104301	kg/h	Bio-olio	297	kg/h
di HTL	76707	kg/h	Gas SCWG	22033	kg/h
di SCWG	27594	kg/h	CH₄	7953	kg/h
			CO ₂	10894	kg/h
			H ₂	166	kg/h
			H ₂ S	177	kg/h
			NH ₃	2841	kg/h
			Gas HTL	1500	kg/h
			H ₂	0,6	kg/h
			CO ₂	1396	kg/h
			CH ₄	17	kg/h
			C ₂ H ₆	26	kg/h
			C ₃ H ₈	29	kg/h
			n-C ₄ H ₁₀	31	kg/h
			Acqua separata dal gas di SCWG	83411	kg/h
			Acqua persa nella separazione dei solidi	9042	kg/h

Tabella 3.24. Bilanci di massa della sezione di reazione del processo operante sul Miscanthus.

IN			OUT		
Biomassa	23701	kg/h	Solidi	2877	kg/h
di cui sostanza secca	20833	kg/h	Char	2002	kg/h
di cui umidità	2868	kg/h	Ceneri	875	kg/h
Acqua	97762	kg/h	Bio-olio	278	kg/h
di HTL	207777	kg/h	Gas SCWG	16020	kg/h
di SCWG	-110015	kg/h	CH₄	6615	kg/h
			CO ₂	9061	kg/h
			H ₂	138	kg/h
			H ₂ S	44	kg/h
			NH ₃	162	kg/h
			Gas HTL	2375	kg/h
			H ₂	1	kg/h
			CO ₂	2211	kg/h
			CH ₄	27	kg/h
			C ₂ H ₆	42	kg/h
			C ₃ H ₈	46	kg/h
			n-C ₄ H ₁₀	48	kg/h
			Acqua separata dal gas di SCWG	76391	kg/h
			Acqua persa nelle separazioni dei solidi	11145	kg/h

Tabella 3.25. Bilanci di massa della sezione di reazione del processo operante sui Fanghi primari.

IN			OUT		
Biomassa	21953	kg/h	Solidi	4489	kg/h
di cui sostanza secca	20833	kg/h	Char	968	kg/h
di cui umidità	1120	kg/h	Ceneri	3521	kg/h
Acqua	90885	kg/h	Bio-olio	231	kg/h
di HTL	394707	kg/h	Gas SCWG	15364	kg/h
di SCWG	-303822	kg/h	CH ₄	6115	kg/h
			CO ₂	8376	kg/h
			H ₂	128	kg/h
			H ₂ S	243	kg/h
			NH ₃	501	kg/h
			Gas HTL	3375	kg/h
			H ₂	1,4	kg/h
			CO ₂	3142	kg/h
			CH ₄	38	kg/h
			C ₂ H ₆	59	kg/h
			C ₃ H ₈	66	kg/h
			n-C ₄ H ₁₀	69	kg/h
			Acqua separata dal gas di SCWG	71408	kg/h
			Acqua persa nelle separazioni dei solidi	17876	kg/h

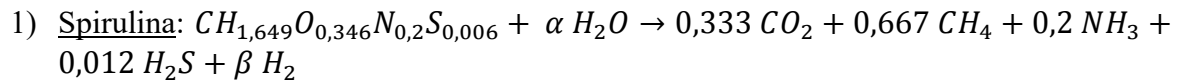
3.9 Stechiometria del processo globale

L'intero processo descritto in questa Tesi potrebbe essere riassunto con un'equazione stechiometrica in cui si considerano la biomassa e l'acqua come i reagenti e il metano, l'anidride carbonica, l'idrogeno, l'ammoniaca e il solfuro di idrogeno come i prodotti. In particolare risulta interessante comprendere cosa ha comportato l'impostazione di rese predefinite all'interno dei reattori, soprattutto per quanto riguarda il gassificatore in cui si è forzata la produzione di una miscela gassosa contenente il 60% di metano, il 30% di anidride carbonica e il 10% di idrogeno in volume oltre alla presenza inevitabile dei contaminanti quali ammoniaca e solfuro di idrogeno. Il risultato più interessante, in questo modo, sarà rappresentato dal coefficiente stechiometrico dell'acqua che ci indicherà se essa è un reagente anche a livello teorico o se in realtà è un prodotto. Il primo passo per giungere alle equazioni finali è determinare la formula bruta delle tre biomasse così come vengono alimentate al processo: tale passaggio risulta piuttosto semplice in quanto è sufficiente calcolare i rapporti atomici H/C, O/C, N/C e S/C. Risultano così le seguenti formule:

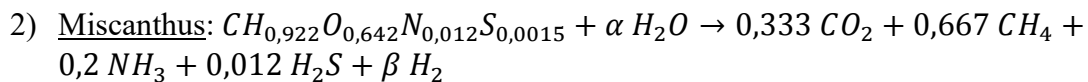
- 1) Spirulina: CH_{1,649}O_{0,346}N_{0,2}S_{0,006}
- 2) Miscanthus: CH_{0,922}O_{0,642}N_{0,012}S_{0,0015}
- 3) Fanghi primari: CH_{1,933}O_{0,574}N_{0,048}S_{0,010}

Come detto in precedenza, nel processo HTL non viene considerato né un consumo né una produzione di acqua ma la si limita alla sola funzione di solvente mentre nella SCWG

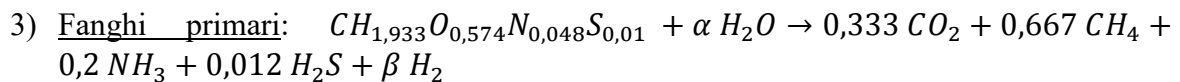
l'acqua entra direttamente nei meccanismi di reazione: per questo motivo, nelle equazione stechiometriche globali un consumo o una produzione di acqua sarà sempre relativa al fenomeno di gassificazione e non alla liquefazione. Considerando il contributo che l'acqua dà durante la gassificazione all'inserimento di idrogeno nel sistema, si è deciso di porre come incognite i coefficienti stechiometrici di acqua e idrogeno. In questo modo si ottengono:



dove dal bilancio sull'idrogeno e sull'ossigeno α risulta essere pari a 0,32 e β pari a -0,5

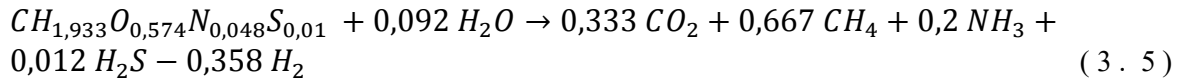
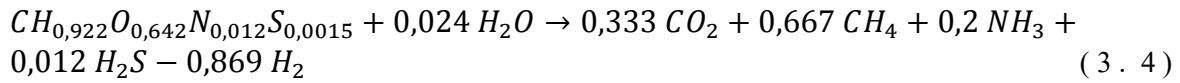
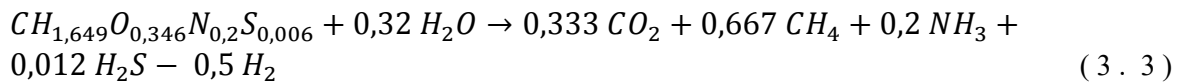


dove dal bilancio sull'idrogeno e sull'ossigeno α risulta essere pari a 0,024 e β pari a -0,869.



dove dal bilancio sull'idrogeno e sull'ossigeno α risulta essere pari a 0,092 e β pari a -0,358.

Come possiamo notare dalle tre equazione stechiometriche, in ognuna di queste viene confermato il consumo di acqua mentre viene smentita la produzione di idrogeno. Il consumo di acqua era stato facilmente compreso dal momento che è stata fissata una produzione di metano contenente più idrogeno di quanto già presente nella biomassa. Il bilancio sull'ossigeno, invece, obbliga la reazione a consumare e non a produrre idrogeno libero H_2 in quanto la resa prestabilita per la CO_2 richiede un'introduzione di ossigeno minore rispetto a quella richiesta di idrogeno da CH_4 (ma anche da NH_3 e H_2S). Si possono ovviamente dare alcune spiegazioni a queste constatazioni. Ad esempio, nell'equazione stechiometrica non vengono considerati tutti i prodotti indesiderati come il char, il gas di HTL e la fase oleosa-acquosa della SCWG. In tal modo, parte dell'ossigeno mancante nella fase gassosa di SCWG si può ritrovare nei sottoprodotti o sotto forma di ulteriori molecole che non sono state considerate qui, come ad esempio la CO che avrebbe anche l'effetto di peggiorare l'efficienza di trasformazione del carbonio verso il metano. Inoltre, il catalizzatore gioca un ruolo molto importante: infatti esso è inizialmente costituito da Rutenio metallico disperso su un supporto di $\gamma-Al_2O_3$ mentre alla fine del processo è stata notata la presenza di ossidi di Rutenio (RuO_2) i quali si sono formati dall'interazione del metallo con l'ossigeno introdotto nel sistema per mezzo dell'acqua. Ciò implica che il bilancio atomico dell'ossigeno nel reattore SCWG deve essere chiuso valutando la quantità di ossidi di Rutenio presenti nel sistema catalitico. Per questo motivo, oltre al fatto di non essere a conoscenza della precisa composizione di tutte le fasi prodotte nel processo ed avendo preimpostato delle rese acquisite da dati di letteratura, la simulazione Aspen restituisce un warning nel reattore di gassificazione relativo appunto al bilancio atomico dell'ossigeno. Con le equazioni 3.3, 3.4 e 3.5 si riportano le reazioni stechiometriche ideali dell'intero processo nel caso rispettivamente della Spirulina, del Miscanthus e dei Fanghi primari:



Si è appena visto che l'acqua è a tutti gli effetti un reagente nel processo simulato ma non è sempre così. Esiste infatti un rapporto tra la CO₂ e il CH₄ presenti nel gas prodotto al di sopra del quale l'acqua non reagisce perché l'idrogeno presente nella biomassa (o nel bio-olio da HTL della biomassa) è sufficiente a produrre il metano richiesto. Nel caso delle tre materie prime studiate, questi rapporti valgono 2,85 per la Spirulina, 6,14 per il Miscanthus e 1,27 per i Fanghi primari. Questi ultimi hanno il valore più basso in quanto sono la biomassa con rapporto H/C più elevato.

3.10 Confronto dei risultati di SCWG con la termodinamica

In seguito al confronto appena svolto del processo di SCWG con la stechiometria ideale, è possibile effettuare un secondo con la termodinamica per comprendere qual è stato il ruolo principale del catalizzatore e se, nonostante esso, si sia raggiunto ugualmente l'equilibrio chimico. Tale confronto è stato simulato su Aspen mediante un reattore RGibbs a cui viene alimentata la stessa portata che entra nel reattore di SCWG alla stessa temperatura e pressione. In questo modo, dai risultati che si saranno ottenuti da questo nuovo reattore si potranno evidenziare le differenti miscele gassose ottenute in un caso con un reattore con rese preimpostate e nell'altro caso con un reattore ideale che segue la termodinamica del processo. RGibbs è infatti un'apparecchiatura disponibile su Aspen che permette all'utente di simulare ad una certa temperatura e pressione un processo per mezzo della minimizzazione dell'energia libera di Gibbs, impostando come risultato finale quello ottenuto una volta che si è raggiunto l'equilibrio chimico e di fase. Nel caso specifico, si è deciso di impostare dei possibili prodotti in modo tale da concentrare i risultati su di loro: H₂, CO₂, CH₄, CO, NH₃, H₂S, C₂H₆, C₃H₈ e H₂O. Rispetto a quanto simulato in precedenza, si sono impostati come possibili prodotti anche molecole diverse come la CO, la cui presenza è indicata anche dal bilancio globale sull'ossigeno, l'etano e il propano. Esse, d'altronde, erano le molecole di cui l'articolo di riferimento di Onwudili et al. aveva confermato la presenza ma a livelli estremamente bassi nelle condizioni operative da noi scelte (500°C, 400 bar). In Tab. 3.26, 3.27 e 3.28 vengono mostrati i risultati di questa nuova simulazione ideale confrontati ai risultati ottenuti dalla simulazione catalitica nel caso della Spirulina, del Miscanthus e dei Fanghi primari.

Tabella 3.26. Confronto dei risultati di SCWG catalitica con i risultati termodinamici (Spirulina).

Spirulina	kg/h prodotti dal processo catalitico	kg/h prodotti dal processo RGibbs
H ₂	166	140
CO ₂	10894	16051
NH ₃	2841	2899
H ₂ S	135	177
CH ₄	7953	6837
C ₂ H ₆	-	1,2
C ₃ H ₈	-	5,2E-4
CO	-	48
Consumo d'acqua	11848	8973

Tabella 3.27. Confronto dei risultati di SCWG catalitica con i risultati termodinamici (Miscanthus).

Miscanthus	kg/h prodotti dal processo catalitico	kg/h prodotti dal processo RGibbs
H ₂	138	128
CO ₂	9061	14174
NH ₃	162	165
H ₂ S	44	45
CH ₄	6615	5606
C ₂ H ₆	-	0,9
C ₃ H ₈	-	3E-4
CO	-	40
Consumo d'acqua	10226	4092

Tabella 3.28. Confronto dei risultati di SCWG catalitica con i risultati termodinamici (Fanghi Primari).

Fanghi Primari	kg/h prodotti dal processo catalitico	kg/h prodotti dal processo RGibbs
H ₂	128	112
CO ₂	8376	11932
NH ₃	501	536
H ₂ S	243	245
CH ₄	6115	5673
C ₂ H ₆	-	1
C ₃ H ₈	-	4,6E-04
CO	-	36
Consumo d'acqua	4264	5133

I risultati riportati nelle tabelle qui sopra mostrano un comportamento analogo per tutte e tre le biomasse per cui si farà un unico discorso valevole per Spirulina, Miscanthus e Fanghi. Prima di procedere è necessario fare una premessa: nel calcolo termodinamico con RGibbs sono stati selezionati come possibili prodotti solo i prodotti gassosi trascurando così la fase oleosa e la fase solida che SCWG produce, seppur in quantità minori. Ciò comporterà delle differenze di risultati anche dove non ci dovrebbero essere, come ad esempio per NH_3 e H_2S : infatti, tutto l'azoto e lo zolfo dell'alimentazione a SCWG dovrebbe ritrovarsi nelle molecole di ammoniaca e solfuro di idrogeno ma nel caso catalitico ciò non è vero proprio perché si hanno perdite di azoto e zolfo nelle fasi sottoprodotte, soprattutto per quanto riguarda l'azoto in quella solida. Per lo stesso motivo, nel caso catalitico si ha una minore quantità soprattutto di C, principale costituente del char (ma presente anche nella fase oleosa). Ciò che risalta maggiormente alla vista è la presenza nel caso RGibbs di una significativa produzione di CO: esso, come accennato in precedenza, si produce grazie alla disponibilità di ossigeno liberato dall'acqua che reagisce e dal metano presente nel sistema secondo la reazione di Steam reforming. Da ciò si comprende bene che maggiore è il contenuto di CO ritrovato nei prodotti del processo e minore è la quantità di CH_4 prodotta, per cui secondo i nostri obiettivi il monossido di carbonio deve essere minimizzato. Inoltre, risulta anche la presenza di molecole alifatiche come l'etano e il propano seppur in minime quantità: essa può essere vista come una conferma di quanto ipotizzato inizialmente quando la loro presenza nei prodotti è stata trascurata. Per quanto riguarda l'idrogeno si può notare che la differenza nella produzione nel caso reale e ideale è piuttosto contenuta, con il solo caso della Spirulina che segna una differenza superiore ai 20 kg/h. Ciò conferma però che a livello termodinamico una certa quota di idrogeno si produce grazie alle reazioni di steam reforming del metano, della CO e del cracking del metano. Ne possiamo quindi dedurre che a livello termodinamico una quantità di idrogeno si produce in queste condizioni operative mentre a livello stechiometrico le rese preimpostate sul metano e sull'anidride carbonica dovrebbero comportare l'assenza di idrogeno nei prodotti. Questo purtroppo può accadere quando si sceglie di valutare le performance di un processo utilizzando dei dati presi da esperimenti di laboratorio che differiscono dall'idealità. A livello termodinamico, sempre a causa dell'elevata presenza di ossigeno derivante anche dall'acqua, si ha una maggiore produzione di CO_2 ed una minore di CH_4 . In particolare, si nota che la quantità di CO_2 termodinamica è molto più elevata di quella catalitica ma questo è anche per effetto del catalizzatore che favorisce la conversione dei prodotti carboniosi più verso il metano che verso la CO_2 . Per una visione migliore dei risultati si riporta in Tab. 3.29 il confronto tra le composizioni in volume del gas prodotto da SCWG nel caso catalitico e ideale per le tre biomasse. Come si può notare, il metano resta il composto maggiormente presente nella fase gassosa prodotta anche a livello termodinamico per cui la possibilità di ottenere un gas composto dal 60% di metano in volume mediante un processo catalitico che sfrutta il Rutenio come catalizzatore è possibile¹². Inoltre, tali risultati non troppo dissimili tra di loro ci permettono di affermare che il processo simulato cataliticamente non dista molto dall'equilibrio chimico anche se in questo caso non viene completamente raggiunto.

¹² Si ricorda che il gas contenente il 60% vol. di metano non è quello direttamente uscente dal reattore di SCWG ma è riferito al gas purificato dagli inquinanti NH_3 e H_2S (non considerati dall'articolo di riferimento).

Tabella 3.29. Confronto tra le composizioni in % volume del gas prodotto dal processo catalitico e dal processo ideale simulato con RGibbs.

	Spirulina		Miscanthus		Fanghi primari	
	Catalitico	Ideale	Catalitico	Ideale	Catalitico	Ideale
H ₂	8,3%	6,7%	9,9%	8,5%	9,5%	7,7%
CO ₂	24,8%	35,2%	29,5%	43,1%	28,3%	37,6%
NH ₃	16,7%	16,4%	1,4%	1,3%	4,4%	4,4%
H ₂ S	0,5%	0,5%	0,2%	0,2%	1,1%	1,0%
CH ₄	49,7%	41,1%	59,1%	46,8%	56,8%	49,1%
CO	-	0,2%	-	0,2	-	0,2%

3.11 Dimensionamento dei reattori di HTL e SCWG

Come si è già potuto comprendere durante la lettura del Capitolo 3, i momenti più importanti del processo sono le reazioni di liquefazione idrotermale e di gassificazione con acqua supercritica. Esse avvengono all'interno dei rispettivi reattori i quali altro non sono che delle apparecchiature operanti a pressioni e temperature molto elevate. Come tutti i reattori, molto importante è il loro dimensionamento in quanto aiuta a comprendere con che tipo di apparecchiatura si ha a che fare e quanto spazio sarà necessario dedicargli all'interno dell'impianto. La procedura di calcolo è quella consueta e prevede il calcolo del volume di reazione per mezzo della portata massica in alimentazione, della densità e del tempo di reazione. Tutti questi valori vengono riportati in Tab. 3.30 per quanto riguarda la sezione di HTL e in Tab. 3.31 per la sezione di SCWG. Dalla prima tabella è possibile notare che le condizioni operative sono piuttosto diverse tra di loro, a conferma del fatto che le tre biomasse rappresentano tre famiglie molto diverse tra di loro e della scelta effettuata in principio di considerarle nelle condizioni che ne permettono le migliori performance. Un parametro di cui si è discusso nel Capitolo 2 evidenzia le diverse temperature di lavoro: la densità, i cui valori sono stati presi dalla simulazione in Aspen, decresce all'aumentare della temperatura e infatti la HTL dei fanghi primari è quella operante alla temperatura più alta. Anche i tempi di reazione risultano piuttosto differenti, andando ad influire sui volumi totali. Nella seconda tabella si nota invece un'uniformità di condizioni operative, così come preannunciato. In particolare, solo le portate massiche alimentate al reattore di SCWG risultano differenti in quanto sono la diretta conseguenza di ciò che è successo durante la HTL. Da notare che i tempi di reazione sono tutti pari ad un'ora ed essendo così elevati i volumi risultanti ne risentiranno.

Tabella 3.30. Proprietà dell'alimentazione al reattore di HTL per le tre biomasse.

Sezione HTL	Spirulina	Miscanthus	Fanghi primari
Portata massica [kg/h]	99205	231478	416660
Densità [kg/m ³]	732	548	500
Tempo di reazione [min]	26	10	20

Tabella 3.31. Proprietà dell'alimentazione al reattore di SCWG per le tre biomasse.

Sezione SCWG	Spirulina	Miscanthus	Fanghi primari
Portata massica [kg/h]	114643	107249	89250
Densità [kg/m ³]	187	182	183
Tempo di reazione [min]	60	60	60

I seguenti dati possono quindi essere utilizzati per il calcolo dei volumi dei reattori mediante la formula 3.6:

$$V_{\text{reattore}} = \frac{\dot{m}}{\rho} * \tau \quad (3.6)$$

dove \dot{m} è la portata massica dell'alimentazione al reattore considerato in kg/s, ρ è la densità in kg/m³ e τ è il tempo di reazione in secondi. In Tab. 3.32 vengono mostrati i volumi totali risultanti. Come preventivabile, i fanghi sono la biomassa che richiedono il maggior volume di reazione in fase HTL mentre la situazione si ribalta per la SCWG in quanto è il caso della Spirulina a produrre la maggior quantità gassificabile di fase organica da HTL.

Tabella 3.32. Volumi di reazione per HTL e SCWG delle tre biomasse.

	Spirulina	Miscanthus	Fanghi primari
Volume HTL [m ³]	58,7	70,4	277,7
Volume SCWG [m ³]	612,0	588,2	487,2

In campo applicativo, il volume di reazione non corrisponde mai al volume vero e proprio del reattore ma si applica sempre una maggiorazione di sicurezza in maniera tale da evitare problemi di tipo impiantistico come il traboccamento ed altro. Nel seguente caso si è deciso di definire il volume del reattore come quello di reazione maggiorato del 20%. In questo modo, i volumi dei reattori possono essere definiti e rappresentati in Tab. 3.33.

Tabella 3.33. Volumi dei reattori di HTL e SCWG per le tre biomasse.

	Spirulina	Miscanthus	Fanghi primari
Volume HTL [m ³]	70,5	84,4	333,3
Volume SCWG [m ³]	734,4	705,8	584,6

3.11.1 Dimensionamento HTL

Come anticipato nel paragrafo 2.3.1, i reattori tubolari sono i più studiati e i più promettenti per i processi di HTL: per questa ragione, si è deciso di simulare i reattori di HTL come dei tubi cilindrici tutti con le stesse dimensioni al fine di valutare la differenza del numero dei tubi necessari a soddisfare l'intero volume nei tre casi delle biomasse. In particolare si è

deciso di effettuare un confronto con un articolo scientifico del PNNL del Dicembre 2017 in cui è stato simulato un reattore tubolare per il processo HTL con delle dimensioni che sono state riprese per il presente lavoro di tesi. In questo modo si è potuto simulare il processo sulla base di apparecchiature già utilizzate in laboratorio. In Tab. 3.34 vengono riassunte le dimensioni dei tubi considerati dall'articolo del PNNL ed utilizzati per la simulazione di questo processo. Essi sono poi costituiti di acciaio inossidabile SS316, un acciaio composto dal 16% di Cromo, 10% di Nichel e 2% di Molibdeno.

Tabella 3.34. Dimensioni del singolo tubo utilizzato per la reazione di HTL [47].

Diametro interno [m]	0,102
Spessore [m]	0,017
Lunghezza [m]	7,620
Volume [m ³]	1,325
Superficie laterale [m ²]	2,839
Sezione [m ²]	0,008

Conoscendo il volume totale dei reattori del processo in esame e quello di ogni singolo tubo è possibile determinare il numero dei tubi necessari, i quali saranno fondamentali per il calcolo delle dispersioni termiche analizzate nel prossimo capitolo. I risultati vengono mostrati in Tab. 3.35: come evidente, questi numeri sono piuttosto elevati a causa del fatto che i tubi considerati sono stati utilizzati per pratiche sperimentali e quindi sono troppo piccoli, mentre per applicazioni industriali si deve pensare a soluzioni alternative più congrue.

Tabella 3.35. Numero di tubi arrotondato per eccesso per ogni reattore HTL.

	Spirulina	Miscanthus	Fanghi primari
Numero di tubi per il reattore HTL	1141	1367	5395

3.11.2 Dimensionamento SCWG

Il dimensionamento dei reattori di SCWG sono stati trattati in maniera diversa da quanto fatto per i reattori di HTL in quanto, in letteratura, si è più soliti imbattersi in simulazioni di processi supercritici all'interno di vessel cilindrici in pressione. Ad ogni modo, esistono studi sull'utilizzo di reattori tubolari per il processo di SCWG ma sono meno frequenti per cui si è deciso di utilizzare dei vessel cilindrici orizzontali per la simulazione di tale sezione. Analogamente a quanto fatto nel paragrafo precedente, però, si è deciso di prendere come riferimento un reattore già utilizzato nell'industria chimica per la produzione di ammoniaca: in questo modo, note le dimensioni di quest'ultimo, è possibile determinare quante unità di reazione sono necessarie in quanto il volume totale di reazione di SCWG è tale da non permettere l'operazione in un'unica apparecchiatura. In Tab. 3.36 vengono mostrate le dimensioni del reattore di riferimento; di esse verranno mantenute per il reattore di SCWG solo il diametro interno, la lunghezza e il volume in quanto lo spessore viene calcolato sulla base della temperatura e pressione del processo supercritico, le quali risultano diverse da quelle dell'articolo di riferimento.

Tabella 3.36. Dimensioni del reattore industriale usato per la produzione di ammoniaca [48].

Diametro interno [m]	3
Spessore parete [m]	0,224
Diametro esterno [m]	3,224
Lunghezza [m]	22
Volume [m ³]	155,51

A seguito di una ricerca relativa al materiale utilizzabile nelle condizioni operative supercritiche, si è deciso di adottare HASTELLOY C-22. Questo è un materiale con ottime proprietà di resistenza alla corrosione (fondamentale per il processo) e proprietà meccaniche in grado di sopportare condizioni operative anche molto severe; queste derivano dalla sua composizione chimica caratterizzata da un'elevata presenza di Cromo (20%), Molibdeno (12,5%), Ferro (2%) e Tungsteno (2,5%) [49]. La conoscenza del materiale costituente il reattore è fondamentale per il calcolo dello spessore della parete in quanto esso è definito dalla formula 3.7:

$$S_{parete} = \frac{P \cdot D_i}{2 \frac{f}{s} j - P} + S_{corrosione} \quad (3.7)$$

dove P è la pressione interna al sistema, D_i è il diametro interno, f è la massima tensione ammissibile del materiale, s è il fattore di sicurezza (considerato pari ad 1,5 nel seguente caso perché HASTELLOY è un materiale duttile), j è l'efficienza di giunto considerato pari ad 1 e S_{corrosione} è il sovraspessore da considerare per gli effetti del fenomeno di corrosione. Il dato mancante risulta essere f, il quale però è determinabile dalla 3.8:

$$f = \frac{R_{p0,2}}{1,5} \quad (3.8)$$

dove R_{p0,2} è la tensione di snervamento di HASTELLOY alle condizioni operative pari a 205,5 MPa. Il denominatore della 3.8 è stato considerato pari a 1,5 sempre per il fatto che si tratta di un materiale duttile. In Tab. 3.37 vengono mostrati i risultati del dimensionamento del singolo reattore di SCWG. In particolare si può notare che lo spessore risultante è piuttosto grande come d'altronde ci si poteva aspettare dalle condizioni operative in gioco. Uno dei principali problemi può essere l'elevata massa della singola apparecchiatura, la quale può comportare delle complicazioni nel trasporto. Ad ogni modo, questo rappresenta una possibile soluzione al dimensionamento, ma ne esistono ulteriori diverse a seconda del riferimento che si sceglie.

Tabella 3.37. Dimensioni del singolo reattore di SCWG.

Diametro interno [m]	3
Spessore parete [m]	0,8411
Sovraspessore di corrosione [m]	0,0045
Diametro esterno [m]	3,8456
Lunghezza [m]	22
Volume [m ³]	155,51

Noto il volume del singolo reattore, è ora possibile il calcolo delle unità necessarie a soddisfare il volume di reazione. Come si può notare da Tab. 3.38 sono necessari 5 reattori

per il caso della Spirulina e del Miscanthus e 4 nel caso dei Fanghi primari. Infatti, come già detto in precedenza, dai fanghi primari si produce una minor quantità di organici dal processo di HTL per cui la portata entrante al gassificatore è minore e in questo caso ci permette di risparmiare un'unità reattiva.

Tabella 3.38. Numero dei reattori di SCWG necessari nel caso delle tre biomasse.

	Spirulina	Miscanthus	Fanghi Primari
Numero delle unità reattive di SCWG	5	5	4

4. Analisi energetica

Esaurito lo studio riguardante la trasformazione della materia all'interno del processo, si è passati all'analisi da un punto di vista energetico. Questa sezione risulta importante dal momento che il processo studiato è energeticamente intensivo data la necessità di raggiungere condizioni operative molto severe. Inoltre, dai risultati che si otterranno sarà possibile avere una visione più ampia della fattibilità dell'intero processo anche in confronto al solo processo di liquefazione idrotermale per la produzione di bio-oli combustibili, a cui questa tesi fa riferimento.

4.1 Strumenti utilizzati

Per quanto riguarda l'analisi energetica del processo di HTL e SCWG integrato alla purificazione del biogas a biometano si è fatto affidamento al software Aspen Energy Analyzer (AEA) in cui si sono importati i progetti dei processi per le diverse biomasse da Aspen Plus. Ciò ci ha permesso di effettuare l'integrazione energetica per ogni processo sulla base della tecnica di Pinch Analysis internamente contenuta dal software energetico di Aspen. Sulla base dei risultati ottenuti, si sono introdotti i dati più significativi su nuovi fogli di lavoro di Microsoft Excel 2013 così da andare a determinare i parametri più rappresentativi per l'intero progetto.

4.2 Integrazione energetica

L'integrazione energetica di processo è una tecnica sempre più utilizzata nella chimica industriale per gestire al meglio le risorse disponibili, le spese energetiche e ridurre gli impatti ambientali. Essa è infatti basata sulla tecnologia Pinch, una metodologia per la minimizzazione dei consumi energetici dei processi che ha come obiettivo principale l'ottimizzazione dei sistemi di recupero e di fornitura di calore e delle condizioni operative di processo. Tale operazione risulta quindi molto importante in fase di progetto di nuovi processi al fine di valutarne la sostenibilità energetica. Mediante il software AEA è possibile anche ottenere la rete di scambiatori di calore necessari per effettuare l'integrazione energetica calcolata. Nel caso specifico della tesi, si è scelto di adottare un'integrazione che prevedesse il numero minimo di scambiatori per non inficiare eccessivamente sui costi di capitale del processo. Inoltre, si è ricercata la rete di scambiatori col minor numero possibile di "Split Branches", ovvero di ramificazioni delle correnti che il software tende a creare; tali split possono migliorare in alcuni casi l'integrazione energetica ma allo stesso tempo rendono più complicato ed oneroso il sistema di controllo, allontanandoci così da una possibile applicazione industriale. Un ulteriore vantaggio dell'integrazione energetica risulta nella riduzione delle emissioni di anidride carbonica: infatti, essa permette di ridurre le portate di utilities sia calde che fredde le quali richiedono un certo processo per la loro produzione. Su Aspen Plus si sono selezionate le utilities impostate in maniera automatica dall'integrazione energetica e si è scelto di definirne per tutte la derivazione da gas naturale in maniera tale da ottenere anche i risultati riguardanti le emissioni di CO₂.

4.2.1 Risultati dell'integrazione energetica

In questo paragrafo vengono descritti i risultati ottenuti dall'integrazione energetica effettuata sui processi operanti con le diverse biomasse evidenziando i risparmi ottenuti a

livello dei consumi totali di utilities¹³. I risultati vengono presentati nelle Figure 4.1, 4.2 e 4.3 per i processi suddivisi dalla tecnologia utilizzata per la purificazione del biogas (Metanazione e PSA). Da esse si può notare che in tutti e tre i casi le differenze nelle spese energetiche tra le due tipologie di purificazione del biogas non sono marcate, anzi, visto il livello di approssimazione usato nel corso della simulazione si può affermare che a livello energetico si equivalgono. Il risparmio nei consumi di utilities grazie all'integrazione energetica è invece netto, partendo dal 38% di potenza termica risparmiata nel caso del Miscanthus, passando per il 47% nel caso dei Fanghi primari e terminando con il 58% nel caso della Spirulina. Tali risultati permettono di dire che un'integrazione energetica tra i processi di HTL e SCWG è in linea teorica attuabile e permette di risparmiare fino a poco meno del 60% della potenza termica ottenuta dalle utilities. Passando ai risultati assoluti, invece, si conferma ancora una volta che il processo operante sulla Spirulina è quello meno dispendioso da un punto di vista energetico grazie alle condizioni operative in HTL meno severe, seguito da quello operante sul Miscanthus per terminare con il caso dei Fanghi primari. Quest'ultimi, in particolare, richiedono circa il triplo dei MW consumati per la Spirulina a causa anche di una portata massica in alimentazione al reattore di HTL di circa 4 volte più grande.

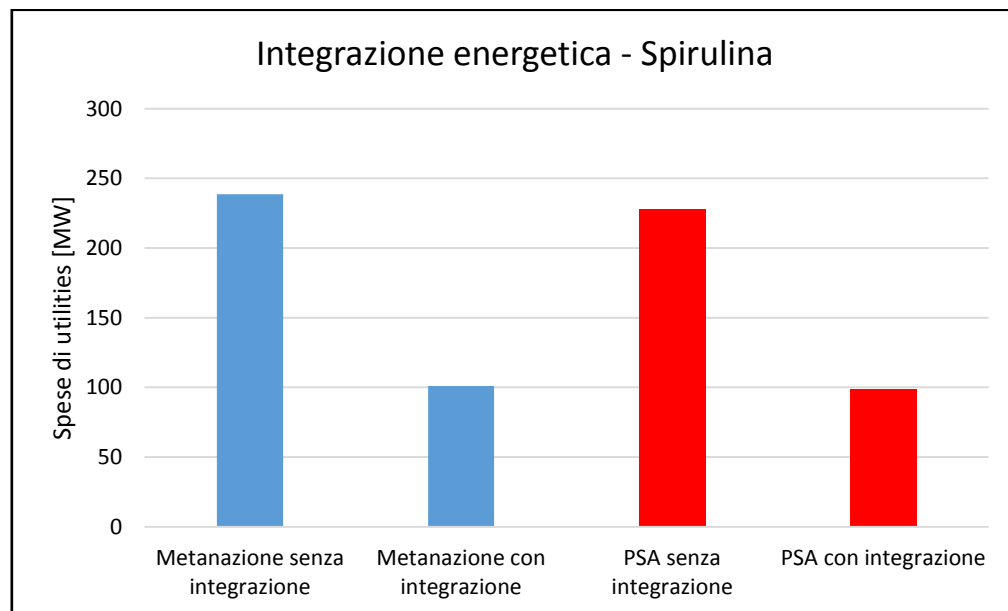


Figura 4.1. Integrazione energetica per il processo operante su Spirulina con suddivisione delle tipologie delle sezioni di purificazione.

¹³ Per semplicità di progettazione si sono simulate le sezioni di reazione e di purificazione del biogas in file diversi quindi anche l'integrazione energetica è stata effettuata sui due impianti separati.

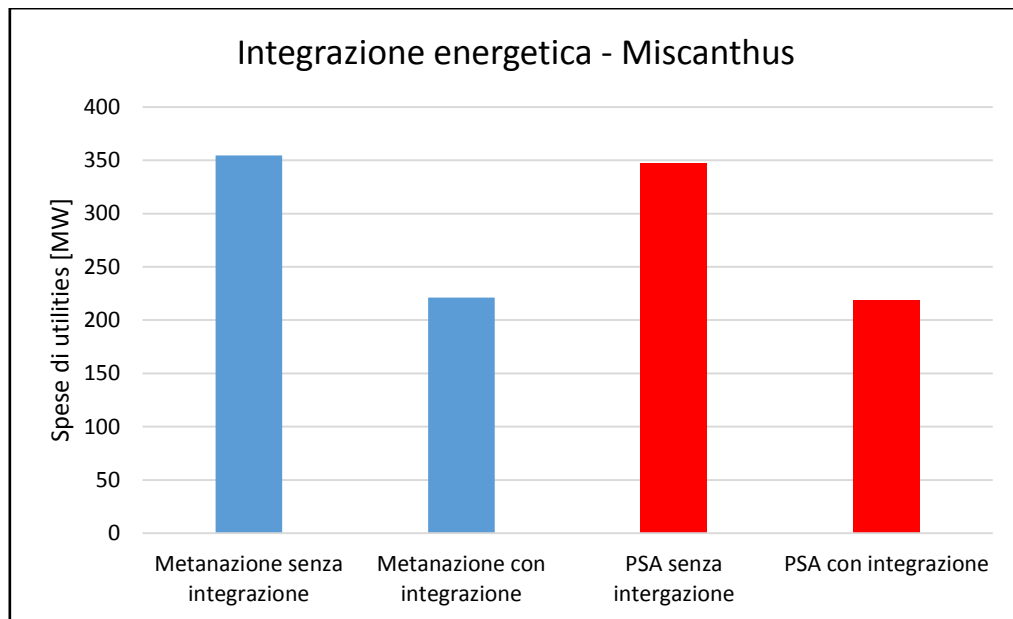


Figura 4.2. Integrazione energetica per il processo operante su Miscanthus con suddivisione delle tipologie delle sezioni di purificazione.

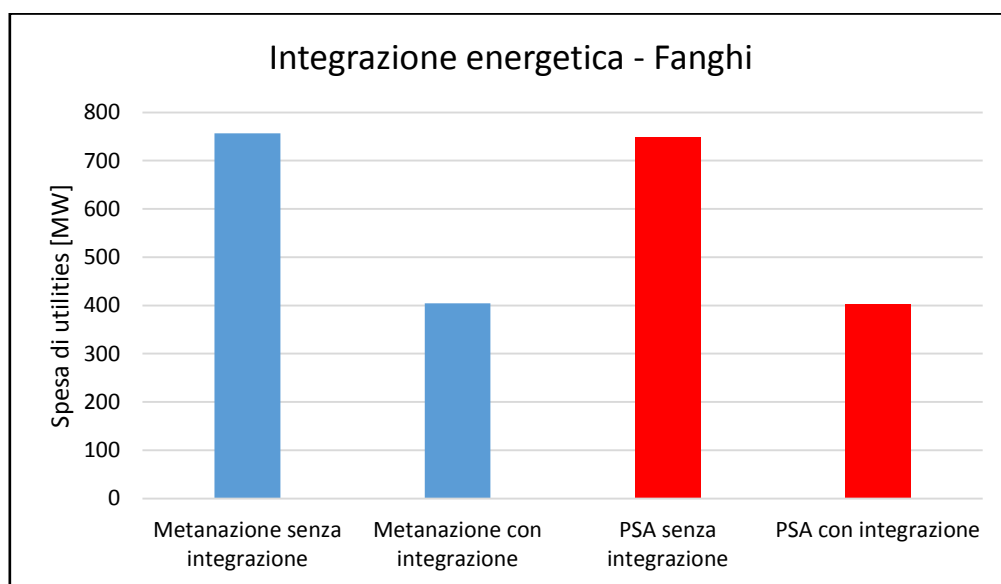


Figura 4.3. Integrazione energetica per il processo operante sui Fanghi primari con suddivisione delle tipologie delle sezioni di purificazione.

Aspen Energy Analyzer dà la possibilità di scegliere e creare diverse configurazioni per la rete degli scambiatori di calore: a questo proposito, si è deciso in maniera intuitiva di adottare la soluzione impiantistica più semplice ovvero quella costituita dal minor numero di scambiatori di calore. In questo modo è possibile minimizzare le spese economiche di investimento, rendere più compatto l'intero processo e diminuire i costi relativi ai sistemi di controllo. Riguardo quest'ultima considerazione, si è ritenuto importante minimizzare il più possibile i cosiddetti "Split Branches", ovvero la suddivisione delle correnti in più unità utile per la massimizzazione del risparmio energetico. In tal modo, si è reso più semplice il processo ma non si è ottenuta l'integrazione energetica migliore possibile. In Tab. 4.1 vengono riportati il numero degli scambiatori di calore introdotti dall'integrazione

energetica. Si nota che tale numero non varia in maniera eccessiva da un caso all'altro in quanto i processi sono molto simili tra di loro, con il solo caso della purificazione con PSA che assume una configurazione impiantistica più semplice.

Tabella 4.1. Numero delle unità di scambiatori di calore necessari all'integrazione energetica.

	Tecnica di purificazione	N° scambiatori di calore
Spirulina	Metanazione	16
	PSA	11
Miscanthus	Metanazione	14
	PSA	10
Fanghi primari	Metanazione	15
	PSA	11

4.2.2 Contributo delle spese elettriche

Tra le utilities che vengono utilizzate per il corretto funzionamento delle apparecchiature presenti nel processo c'è ovviamente anche l'elettricità. Anch'essa viene impostata nella sezione "Utilities" con il gas naturale come combustibile di origine. L'energia elettrica viene selezionata nel processo per simulare il funzionamento delle pompe e dei compressori così come succede nella pratica industriale. In Fig. 4.4 viene mostrato quanto pesa l'energia elettrica rispetto al totale dell'energia utilizzata nell'impianto: i risultati mostrano che il suo contributo è davvero minimo e che le spese energetiche relative alle utilities sono decisamente predominanti. Ad ogni modo, a livello di valori assoluti si consumano tra i 4 e gli 8 MW di potenza elettrica nei diversi impianti a riprova del fatto che si tratta di un processo energeticamente intensivo.

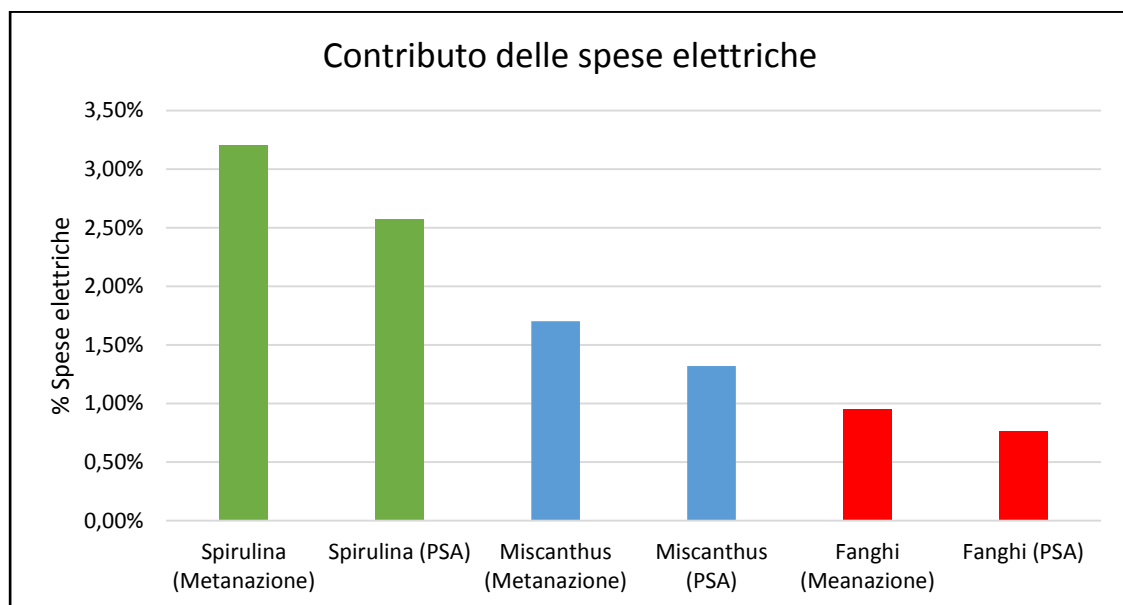


Figura 4.4. Contributo percentuale delle spese elettriche nel processo in confronto alle spese energetiche totali.

4.3 Efficienze energetiche del processo

Per la valutazione energetica del processo vengono determinate l'efficienza globale del processo e l'efficienza termica. Mediante il loro calcolo sarà possibile confrontarle con quelle determinate da altri studi sul processo di produzione del bio-olio a partire da biomassa per mezzo di HTL. L'efficienza globale del processo viene determinata con la formula 4.1 in cui si confronta il valore energetico della biomassa di partenza e del biometano prodotto dal processo globale:

$$\eta_{globale} = \frac{HHV_{biometano} \cdot \dot{m}_{biometano}}{HHV_{biomassa} \cdot \dot{m}_{biomassa}} \quad (4.1)$$

dove HHV è il potere calorifico superiore in MJ/kg mentre \dot{m} è la portata massica in kg/h. Per quanto riguarda l'efficienza termica del processo, la formula 4.2 risulta simile alla 4.1 ma è necessario considerare anche le spese energetiche affrontate lungo il processo per ottenere il biometano:

$$\eta_{termica} = \frac{HHV_{biometano} \cdot \dot{m}_{biometano}}{HHV_{biomassa} \cdot \dot{m}_{biomassa} + \dot{Q}} \quad (4.2)$$

dove \dot{Q} è il flusso di calore calcolato nella spesa delle utilities calde e fredde in MJ/h lungo tutto il processo. Tale parametro viene utilizzato sia prima che dopo il calcolo dell'integrazione energetica al fine di evidenziare l'importanza di quest'ultima.

4.3.1 Risultati

Le efficienze descritte in maniera teorica nel paragrafo precedente vengono ora valutate per tutte e tre le biomasse e mostrate in Tabella 4.2. Per presentare al meglio i risultati si sono separate per ogni biomassa le possibili tecnologie di purificazione del biogas in modo tale da poterle confrontare globalmente. Come si può notare, per tutte e tre le biomasse l'efficienza globale assume valori molto elevati anche se nel caso della PSA essi sono sempre inferiori a quelli della metanazione. Anche qui, come nel caso dell'efficienza del carbonio, lo si spiega pensando al fatto che la metanazione aggiunge una quota di metano a partire da molecole "scarto" come la CO₂ e l'H₂ dando un valore energetico aggiunto al prodotto. Questi valori così alti stanno ad indicare che gran parte dell'energia presente nella biomassa si ritrova anche nel biometano prodotto oltre al fatto che certe biomasse hanno un HHV piuttosto piccolo rispetto al prodotto finale. Le efficienze termiche mostrano invece il processo in tutta la sua complessità: infatti, esse risultano nettamente inferiori a quelle globali in quanto le portate energetiche da introdurre nel processo sono molto elevate, così come preventivato precedentemente. Ciò che però risalta la maggior attenzione sono i valori risultanti delle efficienze termiche dopo l'integrazione energetica. Esse sono infatti abbondantemente superiori alle precedenti, indice del fatto che l'integrazione energetica permette di risparmiare grandi quantità termiche nelle utilities. In particolare, il processo operante sulla Spirulina mostra i risultati migliori, così come già constatato per l'efficienza sul carbonio. Particolare è invece il caso dei fanghi primari di depurazione; per essi si sono determinate delle efficienze globali molto elevate ma sia l'efficienza termica senza integrazione che quella con l'integrazione energetica sono decisamente inferiori al caso delle altre due biomasse. Una possibile spiegazione è data dal fatto che risulta essere la biomassa con meno carbonio disponibile e più ceneri contenute oltre a richiedere il maggior quantitativo di acqua nella sezione di HTL: ciò porta ad avere maggiori spese termiche agli

scambiatori e il minor quantitativo di calore prodotto dalla reazione esotermica di gassificazione, conducendo quindi ad un'integrazione energetica meno performante.

Tabella 4.2. Risultati delle efficienze globali, termiche e termiche con integrazione energetica delle tre biomasse con le diverse tecniche di purificazione del biogas.

		Efficienza globale	Efficienza termica	Efficienza termica integrata
Spirulina	Metanazione	81,3 %	32,2 %	48,7 %
	PSA	76,2 %	30,8 %	46,1 %
Miscanthus	Metanazione	91,2 %	22,2 %	30,7 %
	PSA	88,7 %	21,9 %	30,1 %
Fanghi	Metanazione	85,5 %	11,0 %	18,3 %
	PSA	80,2 %	10,4 %	17,3 %

4.4 Perdite energetiche nei reattori di HTL e SCWG

I reattori adibiti alla reazione di liquefazione idrotermale e di gassificazione supercritica lavorano a temperature costanti piuttosto elevate; inoltre, essi sono costituiti da materiale termicamente conduttivo (ad esempio l'acciaio) per cui è necessario prevedere un isolamento termico che li avvolga in maniera tale che se un operatore dovesse venirci a contatto non subirebbe alcun tipo di ustioni. Sulla base della temperatura che si raggiunge sull'esterno dell'isolante applicato al reattore è possibile calcolare le perdite di energia termica causata dal contatto con l'ambiente esterno. Per effettuare questo tipo di calcolo, si è ipotizzato di raggiungere una temperatura di 40°C nel punto più esterno allo spessore dell'isolante, così da salvaguardare la salute degli operatori. Le perdite termiche saranno quindi legate alla differenza di temperatura esistente tra i 40°C dell'esterno del reattore e la temperatura ambiente, posta pari a 15°C.

4.4.1 Procedura di calcolo

Per il calcolo delle perdite termiche dei reattori si è utilizzata una procedura di calcolo basata sullo scambio di calore per convezione naturale dell'aria circostante. Questo fenomeno è descritto dai numeri adimensionati di Grashof (4.3) e Rayleigh (4.5), i quali sono strettamente collegati dal numero di Prandtl (4.4).

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L^3\rho_\infty^2}{\mu_\infty^2} \quad (4.3)$$

dove g è la costante di accelerazione universale (m/s^2), β è il coefficiente di espansione termica dell'aria (K^{-1}), T_s è la temperatura alla parete del reattore (K, considerata pari a quella operativa), T_∞ è la temperatura dell'ambiente circostante (K), L è la lunghezza

caratteristica del reattore (m), ρ_∞ è la densità dell'aria a temperatura ambiente (kg/m^3) e μ_∞ è la viscosità dinamica dell'aria a temperatura ambiente ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

$$\text{Pr} = \frac{C_p \mu_\infty}{k} \quad (4.4)$$

dove C_p è il calore specifico massico dell'aria a temperatura ambiente ($\text{J/kg}\cdot\text{K}$) e k è la conducibilità termica dell'aria a temperatura ambiente.

$$\text{Ra} = \text{GrPr} = \frac{C_p g \beta (T_s - T_\infty) L^3 \rho_\infty^2}{\mu_\infty k} \quad (4.5)$$

Successivamente è possibile determinare il numero di Nusselt mediante una correlazione empirica (4.6) valida quando $\text{Ra} > 10^9$:

$$\text{Nu} = 0,1 \text{Ra}^{0.33} \quad (4.6)$$

Mediante il numero di Nusselt è possibile calcolare il coefficiente di scambio termico dell'aria ambiente mediante la consueta definizione di numero di Nusselt (4.7):

$$h_{aria} = \frac{\text{Nu} \cdot k}{D} \quad (4.7)$$

dove D è il diametro esterno del reattore sommato allo spessore dell'isolante. Inizialmente, non essendo noto lo spessore dell'isolante, si è considerato il solo diametro esterno della tubazione rimandando la verifica del risultato dopo che si sarà calcolato anche lo spessore dell'isolante. Per mezzo di h e della superficie di scambio di calore del tubo è possibile calcolare la resistenza allo scambio di calore determinata dalla convezione naturale dell'aria (4.8):

$$R_{aria} = \frac{1}{h_{aria} \cdot S_{scambio}} \quad (4.8)$$

dove la superficie di scambio è semplicemente la superficie laterale del tubo cilindrico. Le dispersioni termiche sono quindi ora facilmente determinabili mediante la 4.9:

$$\dot{Q}_{loss} = \frac{\Delta T}{R_{aria}} \quad (4.9)$$

dove ΔT è la differenza tra la temperatura misurata sulla superficie esterna del materiale isolante (40°C) e la temperatura media dell'aria ambiente (15°C).

4.4.2 Risultati HTL

Mediante un foglio di lavoro Excel si sono determinate le perdite termiche relative ai reattori di HTL e di SCWG attraverso i valori delle proprietà dell'aria alla temperatura di 15°C . Quest'ultimi vengono mostrati in Tab. 4.3 e valgono nel caso di tutte e tre le biomasse, mentre i risultati delle dispersioni termiche sono presentate in Tab. 4.4. Della Tabella 4.4 risulta molto interessante la valutazione delle dispersioni termiche dei reattori in confronto alla richiesta energetica integrata totale del processo. In particolare si può notare che tali

rapporti possono essere anche molto importanti, con valori che sfiorano il 20% nel caso della Spirulina e dei Fanghi mentre risultano più contenuti nel caso del Miscanthus.

Tabella 4.3. Proprietà fisiche dell'aria alla temperatura di 15°C e dispersione termica relativo ad un singolo tubo.

Densità	1,2	kg/m ³
Calore specifico	991,5	J/(kg*K)
Viscosità	1,8E-05	Pa*s
Conducibilità termica	2,4E-2	W/(m*K)
Coeff. di espansione termica	3,5E-3	K ⁻¹
Rayleigh	1,2E+12	
Nusselt	1055,9	
Coefficiente h	217,2	W/(m ² *K)
Resistenza R	1,6E-3	K/W
Dispersione singolo tubo	15,4	kW

Tabella 4.4. Dispersioni termiche relative alla totalità dei tubi e confrontate alle spese energetiche termiche totali del processo.

	Spirulina	Miscanthus	Fanghi primari
Dispersione totale [MW]	17,6	21,1	83,2
% rispetto all'energia termica totale	17,97 %	9,62 %	20,67 %

4.4.3 Risultati SCWG

Analogamente a quanto fatto per la sezione di HTL, è stato possibile determinare le dispersioni termiche dei reattori. In Tab. 4.5 e 4.6 vengono mostrati i risultati. Rispetto al caso di HTL si può notare che le dispersioni termiche sono decisamente minori, tanto da pesare meno dell'1% rispetto all'energia termica integrata totale del processo. Ciò è dovuto dal fatto che, a parità di isolamento delle apparecchiature, i reattori di SCWG sono più grandi ed espongono una minore superficie di scambio all'aria ambiente rispetto alla moltitudine dei tubi della liquefazione idrotermale.

Tabella 4.5. Proprietà fisiche dell'aria alla temperatura di 15°C e dispersione termica relativo ad un singolo reattore di SCWG.

Densità	1,2	kg/m ³
Calore specifico	991,5	J/(kg*K)
Viscosità	1,8E-05	Pa*s
Conducibilità termica	2,4E-2	W/(m*K)
Coeff. di espansione termica	3,5E-3	K ⁻¹
Rayleigh	2,8E+13	
Nusselt	3048,5	
Coefficiente h	19,3	W/(m ² *K)
Resistenza R	1,9E-4	K/W
Dispersione singolo reattore	128,5	kW

Tabella 4.6. Dispersioni termiche relative ai reattori di SCWG e confrontate alle spese energetiche termiche totali del processo.

	Spirulina	Miscanthus	Fanghi primari
Dispersione totale [MW]	0,64	0,64	0,51
% rispetto all'energia termica totale	0,07 %	0,03 %	0,01 %

4.5 Coibentazione dei reattori

Nel paragrafo precedente si sono calcolate le dispersioni termiche nell'ambiente dei reattori ipotizzando che essi venissero coibentati attraverso un materiale isolante tanto da raggiungere una temperatura alla parete di 40°C soprattutto per motivi di sicurezza. In questa sezione si procede proprio al calcolo dello spessore del coibente da adottare sui reattori di HTL e SCWG per raggiungere tali risultati. Per fare ciò, bisogna considerare i fenomeni di trasporto riguardanti lo scambio termico che considerano sia lo spessore della parete del reattore sia l'isolante termico. Questi, infatti, applicano una resistenza ciascuno allo scambio di calore il quale è presente a causa del gradiente termico che esiste tra l'interno del reattore e l'ambiente esterno. Questo primo principio teorico è descritto dalle equazioni 4.10 e 4.11:

$$\dot{Q}_{tot} = \dot{Q}_{reattore} + \dot{Q}_{parete} + \dot{Q}_{isolante} + \dot{Q}_{aria} \quad (4.10)$$

dove il flusso termico totale è dato dal flusso di calore causato dalla convezione all'interno del reattore, dalla conduzione attraverso la parete metallica e l'isolante e dalla convezione naturale dell'aria ambiente. In prima ipotesi si trascura il fenomeno di scambio termico per convezione all'interno del reattore in quanto si ipotizzano uguali le temperatura al centro e sull'interno della parete ($Q_{reattore} = 0$).

$$\dot{Q}_{tot} = -\frac{k_p}{s_p} A_{ml_p} \Delta T_p - \frac{k_i}{s_i} A_{ml_i} \Delta T_i - h_{aria} A_{aria} \Delta T_{aria} \quad (4.11)$$

Dove il pedice p indica le condizioni alla parete del reattore mentre il pedice i quelle dell'isolante. Dalla 4.11 e sapendo che i flussi di calore nelle diverse fasi sono uguali (in assenza di generazione di calore e in regime stazionario), si può determinare l'equazione 4.12:

$$\dot{Q} = \frac{T_{reattore} - T_{aria}}{\frac{s_p}{k_p A_{mlp}} + \frac{s_i}{k_i A_{mli}} + \frac{1}{h_{aria} A_{aria}}} \quad (4.12)$$

Da essa è possibile isolare il termine dello spessore dell'isolante dopo aver espresso mediante le loro correlazione le aree di scambio medio logaritmiche della parete del reattore e dell'isolante sino ad arrivare all'equazione di interesse descritta dalla 4.13:

$$s_i = D_{estp} \left\{ \pi L k_i \exp \left[\left(\frac{\Delta T}{\dot{Q}} - \frac{1}{h_{aria} A_{aria}} - \frac{s_p}{k_p A_{mlp}} \right) - 1 \right] \right\} \quad (4.13)$$

Sulla base di quest'ultima è stato possibile generare la tabella 4.7 con i risultati degli spessori di isolante da applicare sulle pareti dei reattori di HTL e SCWG per avere una temperatura esterna di contatto di 40°C. Inoltre, ai fini del calcolo, è importante sottolineare che si è adottato un generico materiale isolante con conducibilità termica pari a 0,08 W/(m*K) e che ogni spessore è stato calcolato sulla base del singolo tubo per quanto riguarda HTL e del singolo vessel per SCWG. Per quanto riguarda la sezione di HTL, si può notare che l'isolante da applicare nel caso dei Fanghi primari è il maggiore in quanto è la biomassa che richiede le temperature più elevate, mentre nel caso della SCWG gli spessori sono tutti uguali a causa delle stesse condizioni operative e dello stesso dimensionamento dei reattori.

Tabella 4.7. Spessori di coibentazione relativi alle singole apparecchiature di HTL e SCWG.

	Spirulina	Miscanthus	Fanghi primari
Spessore isolante HTL [mm]	3,4	4,3	4,4
Spessore isolante SCWG [mm]	72,9	72,9	72,9

Nel caso specifico, 0,08 W/(m*K) è la conducibilità termica associata alla vermiculite espansa: in realtà, non si è voluto fare un riferimento specifico ad un certo materiale ma si è volto effettuare il calcolo con uno dei materiali isolanti con più alta conducibilità termica. In questo modo si è ottenuto uno dei casi peggiori ma nonostante ciò, anche nel caso della gassificazione supercritica, i risultati non sono stati scoraggianti. Ne consegue che l'isolamento non rappresenta un punto critico dell'impianto.

5. Analisi economica

Un'altra analisi che viene effettuata sul processo studiato in questo lavoro di Tesi è di tipo economico. Ogni processo chimico può essere considerato fattibile non solo se lo è da un punto di vista tecnico ma lo deve essere anche economicamente in maniera tale da poter trarre un profitto da ciò che viene prodotto. L'obiettivo di questa sezione è quindi quello di calcolare il minimo prezzo di vendita del biometano ("minimum selling price", MSP) tale per cui il processo possa essere definito economicamente sostenibile. Se il prezzo di vendita risultante sarà compatibile col valore commerciale attuale del metano allora il processo potrebbe risultare realmente competitivo con i processi tradizionali di produzione del biogas.

5.1 Metodologia e strumenti utilizzati

Per la valutazione economica del processo ci si affida al software Aspen Process Economic Analyzer (APEA) attraverso il quale è possibile, mediante l'importazione della simulazione di Aspen Plus, ricavare i costi di capitale e di utilities necessari per il sostentamento del processo. Inoltre esso permette il dimensionamento e la progettazione delle apparecchiature utilizzate così da poter valutare i costi di investimento grazie ad un ricco e aggiornato database. Per quanto riguarda la procedura di calcolo del MSP si è fatto affidamento ad un foglio di lavoro di Microsoft Excel 2013 il quale verrà descritto in maniera dettagliata successivamente. Infine, si è ricorso laddove necessario all'utilizzo di articoli scientifici per la valutazione di quelle apparecchiature che APEA non poteva riconoscere come tali. La valutazione tramite APEA deve essere attivata per mezzo dell'etichetta "Economics Active": una volta selezionata, è possibile andare ad effettuare il dimensionamento delle apparecchiature e tutti i calcoli economici relativi ad esse tramite i tab "Mapping", "Sizing" e "Evaluation". Mapping permette di specificare la natura di una determinata apparecchiatura nel caso in cui l'utente ritenga che quella utilizzata per la simulazione non sia adeguata per una valutazione economica; Sizing è lo strumento attraverso il quale il software dimensiona tutte le apparecchiature specificate in Mapping e funziona in maniera autonoma; Evaluation consente invece di ultimare l'analisi economica restituendo le diverse spese che il processo deve affrontare per poter essere messo in piedi. Dal momento che il processo è costituito da una sezione reattiva ed una di purificazione del biogas, l'analisi economica è stata effettuata per entrambe così da ricercare il risultato finale più attendibile.

5.2 Costi operativi del processo

I costi operativi di un impianto sono costituiti dalle spese affrontate per l'acquisto delle materie prime come le biomasse e i catalizzatori e delle utilities, ovvero quelle alimentazioni da fornire al sistema per farlo funzionare correttamente. Le quantità di biomassa, acqua di processo e dei catalizzatori sono note dai bilanci di massa mentre le utilities vengono simulate da Aspen il quale ne calcola le spese sulla base dei loro consumi e dei prezzi unitari presenti nel database. In Tab. 5.1 vengono mostrati i costi unitari delle materie prime utilizzate nel processo. Da notare che per i fanghi primari non è impostato alcun prezzo in quanto si è deciso di considerarli a tutti gli effetti un rifiuto e come tale si immagina di acquistarlo a titolo gratuito. In Tab. 5.2 vengono invece mostrati i costi unitari delle utilities adottate nella simulazione (valori presenti nel database di Aspen)¹⁴.

¹⁴ Tutte le utilities sono state considerate prodotte dal gas naturale come unica fonte combustibile. In questo modo sarà possibile anche calcolare le emissioni di CO₂ causate dalla loro produzione.

Tabella 5.1. Costi unitari delle materie prime utilizzate nel processo.

Materie prime	Costi unitari [\$/kg]	Riferimenti
Spirulina	0,491	[50]
Miscanthus	0,092	[51]
Fanghi Primari	-	-
Acqua	3,22E-3	[52]
Rutenio	26024	[53]
Smaltimento solidi	0,150	[46]

Tabella 5.2. Costi unitari delle utilities utilizzate nel processo.

Nome utilities	Costi unitari [\$/kJ]
High Pressure Steam Generation	-2,49e-06
Hot Oil	3,5e-06
Fired Heat	4,25e-06
Low Pressure Steam Generation	-1,89e-06
Refrigerant (Propane)	2,74e-06
Steam @100PSI	1,79e-02 [\$/kg]
Electricity	7,75e-02 [\$/kWh]

Sulla base dei costi unitari è possibile determinare la spesa annuale relativa ad ogni materia prima ed utility una volta noti i loro consumi annuali. Tali risultati vengono mostrati in Tab.5.3, 5.4 e 5.5 differenziando i casi delle tre biomasse.

Tabella 5.3. Costi annuali relativi alle materie prime e alle utilities (caso della Spirulina con purificazione del biogas mediante water scrubbing in doppio stadio e metanazione intermedia).

Materie prime	Consumo annuale [ton/y]	Costo annuale [M\$/y]
Spirulina	178183	87,5
Acqua	3370634	10,9
Rutenio	0,23	6,0
	TOT	104,4
Utilities	Consumo annuale [MWh/y]	Costo annuale [M\$/y]
High Pressure Steam Generation	39199	-0,35
Hot Oil	398300	5,01
Fired Heat	526044	8,04
Low Pressure Steam Generation	179338	-1,22
Refrigerant (Propane)	41362	0,41
Steam @100PSI	43916 [ton/y]	0,79
Electricity	52304	4,05
	TOT	16,73

Tabella 5.4. Costi annuali relativi alle materie prime e alle utilities (caso del Miscanthus con purificazione del biogas mediante water scrubbing in doppio stadio e metanazione intermedia).

Materie prime	Consumo annuale [ton/y]	Costo annuale [M\$/y]
Miscanthus	187710	17,3
Acqua	2838912	9,1
Rutenio	0,21	5,6
	TOT	32,0
Utilities	Consumo annuale [MWh/y]	Costo annuale [M\$/y]
Hot Oil	110656	1,39
Fired Heat	361308	5,52
Low Pressure Steam Generation	888789	-6,04
Refrigerant (Propane)	135308	1,00
Cooling Water	39,65 [ton/y]	1,26
Electricity	50507	4,45
	TOT	7,58

Tabella 5.5. Costi annuali relativi alle materie prime e alle utilities (caso dei Fanghi primari con purificazione del biogas mediante water scrubbing in doppio stadio e metanazione intermedia).

Materie prime	Consumo annuale [ton/y]	Costo annuale [M\$/y]
Fanghi Primari	187710	-
Acqua	2172110	7,0
Rutenio	0,18	0,5
	TOT	7,5
Utilities	Consumo annuale [MWh/y]	Costo annuale [M\$/y]
Fired Heat	1415510	21,64
Low Pressure Steam Generation	1723975	-11,71
Refrigerant (Propane)	259392	2,25
High Pressure Steam Generation	469242	4,23
Electricity	60403	4,68
	TOT	21,09

Dalle presenti tabelle è possibile affermare che i costi operativi relativi alle materie prime sono i preponderanti nel caso della Spirulina e del Miscanthus, mentre per quanto riguarda i Fanghi primari è vero il contrario in quanto essi vengono considerati senza un prezzo di acquisto grazie alla loro natura di “rifiuto” permettendo ai costi relativi alle materie prime di essere decisamente minori.

5.3 Costi fissi dell'impianto

Un'altra componente molto importante per la valutazione economica del processo è costituita dai costi fissi dell'impianto, ovvero quei costi che vengono affrontati per l'acquisto e l'installazione delle apparecchiature, per la gestione dell'impianto e del personale umano e per i costi commerciali. Ne risulta quindi una procedura di calcolo

piuttosto complessa viste le diverse componenti di cui bisogna tenere conto. A tal fine, esistono dei parametri valutabili attraverso correlazione economiche che permettono la valutazione complessiva dei costi fissi dell'impianto. Tali formule vengono riportate qui di seguito dalla 5.1 alla 5.21.

$$C = \text{costo apparecchiature} = \sum_i \text{costo apparecchiatura}_i \quad (5.1)$$

$$BMC = \text{Bare module cost} = f_1 * C \quad (5.2)$$

$$TMC = \text{Total module cost} = f_2 * C \quad (5.3)$$

$$CIBL = \text{Cost of inside battery limits} = TMC \quad (5.4)$$

$$CFIE = \text{Costo dell'impianto fisico eretto} = CIBL - I \quad (5.5)$$

$$I = \text{Costi di ingegneria} = f_3 * CFIE \quad (5.6)$$

$$O = \text{Offsites} = f_4 * CIBL \quad (5.7)$$

$$A = \text{Avviamento} = f_5 * (CFIE + O) \quad (5.8)$$

$$CF = \text{Capitale Fisso} = CIBL + O + A \quad (5.9)$$

$$P = \text{Personale} = K * N * Q^{0,24} * \text{Salario} * \text{Giorni lavorativi} \quad (5.10)$$

$$M = \text{Manutenzione} = f_6 * CFIE \quad (5.11)$$

$$R = \text{Costi fissi di reparto} = f_7 * CTV \quad (5.12)$$

$$F = \text{Costi di fabbrica} = f_8 * (P + M) \quad (5.13)$$

$$S = \text{Costi di sede} = f_9 * (P + M) \quad (5.14)$$

$$TCFE = \text{Totale costi fissi di esercizio} = P + M + R + F + S \quad (5.15)$$

$$AP = \text{Assistenza alla produzione} = f_{10} * CTV \quad (5.16)$$

$$CCO = \text{Costi commerciali} = f_{11} * CTV \quad (5.17)$$

$$CC = \text{Capitale circolante} = f_{13} * CTV \quad (5.18)$$

$$OCC = \text{Oneri capitale circolante} = f_{12} * CC \quad (5.19)$$

$$AM = \text{Ammortamento} = \frac{CF}{\text{Anni di ammortamento}} \quad (5.20)$$

$$\text{Totale costi fissi d'impianto} = TCFE + AP + CCO + OCC + AM \quad (5.21)$$

Il parametro CTV nominato in diverse di queste formule corrisponde al "Costo totale del venduto" e verrà presentato e valutato nel paragrafo successivo. Nella 5.10 vengono

nominati anche i parametri K, N e Q che sono rispettivamente gli anni ipotizzati di esercizio dell'impianto (20 in questo caso), il numero delle sezioni in cui si divide l'impianto (2, ovvero la produzione di biogas e la purificazione a biometano) e la portata giornaliera del prodotto desiderato. Sempre nella stessa formula viene considerato anche il salario medio dei dipendenti valutato in circa 14,11 €/h: il calcolo è stato effettuato considerando uno stipendio lordo medio mensile rapportato al numero di ore mensili lavorate [54]. In Tab. 5.6 vengono mostrati i fattori f_i nominati frequentemente nelle formule: essi sono dei fattori moltiplicativi indispensabili per la valutazione dei costi fissi dell'impianto ed anche detti come "Fattori di Guthrie".

Tabella 5.6. Fattori moltiplicativi di Guthrie per l'analisi dei costi fissi dell'impianto [55].

Fattori moltiplicativi di Guthrie	
f_1	2,38
f_2	3,48
f_3	0,20
f_4	0,20
f_5	0,04
f_6	0,03
f_7	0,01
f_8	0,05
f_9	0,10
f_{10}	0,02
f_{11}	0,01
f_{12}	0,04
f_{13}	0,35

I costi delle apparecchiature vengono forniti dal software APEA di Aspen ma è necessario fare attenzione alle modalità con cui vengono simulate le apparecchiature. Ad esempio, i reattori sono stati simulati tramite i cosiddetti RYIELD che Aspen intende come semplici vessel al cui interno avvengono dei processi chimici. Nel nostro caso, i reattori di HTL e SCWG sono stati quindi simulati tramite APEA rispettivamente come uno scambiatore di calore a fascio tubiero e come un vessel cilindrico orizzontale in pressione avente volumi pari a quelli calcolati. Nonostante ciò, soprattutto i reattori di SCWG hanno riscontrato errori nella valutazione economica a causa di parametri dimensionali non riconosciuti validi da Aspen. Per questo motivo, i valori inseriti sono stati estrapolati da diversi dati presenti in letteratura in cui viene valutato il peso economico dei singoli reattori sull'intero processo. Non essendo però stati trovati processi analoghi a quello studiato in questo lavoro di Tesi, i pesi utilizzati potrebbero differire in misura anche importante dai valori reali, ipotizzando così dei margini di errore più ampi di quelli considerati da Aspen (circa il 40-50% sul totale). Lo stesso discorso si può fare per altre apparecchiature che APEA ha segnalato con errori, come alcuni scambiatori di calore: in questo caso, si sono confrontati i risultati ottenuti per apparecchiature simili nei processi operanti con le altre biomasse e sulla base delle condizioni operative si sono ipotizzati dei possibili costi. Ne risulta un'analisi economica costituita da alcune approssimazioni sui costi fissi mentre per quanto riguarda i costi operativi si sono utilizzati quelli forniti da APEA senza la segnalazione di alcun errore.

5.4 Minimo prezzo di vendita (MSP)

Una volta noti i costi operativi e fissi dell'impianto è possibile calcolare il costo totale del venduto in maniera estremamente semplice mediante la 5.22:

$$\text{Costo totale del venduto} = \text{Costi fissi totali} + \text{Costi operativi totali} \quad (5.22)$$

Dal costo totale del venduto risulta altrettanto semplice ricavare il minimo prezzo di vendita del prodotto di processo (anche detto "Minimum Selling Price", MSP), qui evidenziato nella formula 5.23:

$$\text{Minimo prezzo di vendita} = \frac{\text{Costo totale del venduto}}{\text{Portata annua del prodotto}} \quad (5.23)$$

Seguono in Tab. 5.7, 5.8 e 5.9 le schede riassuntive dell'analisi economica completa effettuata sul processo preso in esame per le tre rispettive biomasse. In particolare, esse si riferiscono all'impianto dotato di water scrubbing in doppio stadio più metanazione intermedia per la purificazione del biogas a biometano¹⁵. Si specifica inoltre che non sono stati considerati gli incentivi statali previsti per gli impianti di produzione del metano a partire da risorse rinnovabili.

¹⁵ Nelle utilities ci si riferisce ad HPSG per l'High Pressure Steam generation e ad LPSG per Low Pressure Steam Generation.

Tabella 5.7. Scheda riassuntiva della valutazione economica dell'impianto operante con Spirulina e con la purificazione del biogas mediante Water scrubbing e Metanazione.

SCHEDA DI VALUTAZIONE ECONOMICA: IMPIANTO DELLA SPIRULINA				
Prodotto	Biometano da HTL e SCWG della Spirulina			
Operatività dell'impianto			7920 h/y	
Produzione	8,5	t/h	67.291	t/y
COSTI VARIABILI DELL'IMPIANTO				
Materie prime				
Spirulina	178.183	t/y	87.487.801	\$/y
Acqua	3.370.634	t/y	10.853.441	\$/y
Rutenio	0,23	t/y	5.961.361	\$/y
Smaltim. solidi	21.186	t/y	3.654.666	\$/y
TOTALE MATERIE PRIME			107.957.269	\$/y
Utilities				
HPSG	39.199	MWh/y	-351.768	\$/y
Hot Oil	398.300	MWh/y	5.014.914	\$/y
Fired Heater	526.044	MWh/y	8.041.322	\$/y
LPSG	179.338	MWh/y	-1.217.732	\$/y
Propano	41.362	MWh/y	407.878	\$/y
Steam 100PSI	43.916	t/y	788.100	\$/y
Elettricità	52.304	MWh/y	4.053.522	\$/y
TOTALE UTILITIES			16.736.238	\$/y
TOTALE COSTI VARIABILI			124.693.507	\$/y
COSTI FISSI DELL'IMPIANTO				
Costo totale delle apparecchiature (BMC)			220.974.410	\$/y
CFIE			269.409.277	\$/y
Capitale Fisso			401.312.059	\$/y
Costi di ingegneria			53.881.855	\$/y
Offsites			64.658.227	\$/y
Costi di avviamento			13.362.700	\$/y
Capitale circolante			57.275.789	\$/y
Personale di servizio			656.126	\$/y
Manutenzione			8.082.278	\$/y
Costi fissi di reparto			1.636.451	\$/y
Costi di fabbrica			436.920	\$/y
Costi di sede			873.840	\$/y
TOTALE COSTI FISSI DI ESERCIZIO			11.685.616	\$/y
Assistenza alla produzione			3.272.902	\$/y
Costi commerciali			1.636.451	\$/y
Oneri di capitale circolante			2.291.032	\$/y
Ammortamenti			20.065.603	\$/y
TOTALE COSTI FISSI			38.951.604	\$/y
COSTO TOTALE DEL VENDUTO			163.645.111	\$/y
MINIMO PREZZO DI VENDITA			2,61	\$/kg
			2,27	€/kg

Tabella 5.8. Scheda riassuntiva della valutazione economica dell'impianto operante con Miscanthus e con la purificazione del biogas mediante Water scrubbing e Metanazione.

SCHEDA DI VALUTAZIONE ECONOMICA: IMPIANTO DEL MISCANTHUS				
Prodotto	Biometano da HTL e SCWG del Miscanthus			
Operatività dell'impianto			7920 h/y	
Produzione	7,1	t/h	55882	t/y
COSTI VARIABILI DELL'IMPIANTO				
Materie prime				
Miscanthus	187.710	t/y	17.269.348	\$/y
Acqua	2.838.912	t/y	9.141.296	\$/y
Rutenio	0,21	t/y	5.576.073	\$/y
Smaltim. solidi	22.782	t/y	3.929.914	\$/y
TOTALE MATERIE PRIME			35.916.631	\$/y
Utilities				
Hot Oil	110.656	MWh/y	1.393.244	\$/y
LPSG	888.789	MWh/y	-6.035.020	\$/y
Propano	135.308	MWh/y	1.001.746	\$/y
Fired Heater	361.308	MWh/y	5.523.094	\$/y
Cooling water	40	t/y	1.256.989	\$/y
Elettricità	50.507	MWh/y	4.445.938	\$/y
TOTALE UTILITIES			7.585.990	\$/y
TOTALE COSTI VARIABILI			43.502.621	\$/y
COSTI FISSI DELL'IMPIANTO				
Costo totale delle apparecchiature (BMC)			194.843.973	\$/y
CFIE			237.551.370	\$/y
Capitale Fisso			35.386.521	\$/y
Costi di ingegneria			47.510.274	\$/y
Offsites			57.012.329	\$/y
Costi di avviamento			11.782.548	\$/y
Capitale circolante			25.972.873	\$/y
Personale di servizio			627.552	\$/y
Manutenzione			7.126.541	\$/y
Costi fissi di reparto			742.082	\$/y
Costi di fabbrica			387.705	\$/y
Costi di sede			775.409	\$/y
TOTALE COSTI FISSI DI ESERCIZIO			9.659.289	\$/y
Assistenza alla produzione			1.484.164	\$/y
Costi commerciali			742.082	\$/y
Oneri di capitale circolante			1.038.915	\$/y
Ammortamenti			17.692.826	\$/y
TOTALE COSTI FISSI			30.617.276	\$/y
COSTO TOTALE DEL VENDUTO			74.208.207	\$/y
MINIMO PREZZO DI VENDITA			1,43	\$/kg
			1,24	€/kg

Tabella 5.9. Scheda riassuntiva della valutazione economica dell'impianto operante con Fanghi primari e con la purificazione del biogas mediante Water scrubbing e Metanazione.

SCHEDA DI VALUTAZIONE ECONOMICA: IMPIANTO DEI FANGHI				
Prodotto	Biometano da HTL e SCWG dei Fanghi			
Operatività dell'impianto			7920 h/y	
Produzione	6,5	t/h	51.672	t/y
COSTI VARIABILI DELL'IMPIANTO				
Materie prime				
Fanghi	187.710	t/y	-	\$/y
Acqua	2.172.111	t/y	6.994.196	\$/y
Rutenio	0,18	t/y	4.633.626	\$/y
Smaltim. solidi	35.554.663	t/y	6.133.179	\$/y
TOTALE MATERIE PRIME			17.761.002	\$/y
Utilities				
HPSG	469.242	MWh/y	4.226.952	\$/y
Fired Heater	1.415.510	MWh/y	21.638.038	\$/y
LPSG	1.723.975	MWh/y	-11.706.067	\$/y
Propano	259.392	MWh/y	2.249.106	\$/y
Elettricità	60.403	MWh/y	4.681.296	\$/y
TOTALE UTILITIES			21.089.325	\$/y
TOTALE COSTI VARIABILI			38.850.327	\$/y
COSTI FISSI DELL'IMPIANTO				
Costo totale delle apparecchiature (BMC)			247.506.616	\$/y
CFIE			301.757.016	\$/y
Capitale Fisso			449.497.251	\$/y
Costi di ingegneria			60.351.403	\$/y
Offsites			72.421.684	\$/y
Costi di avviamento			14.967.148	\$/y
Capitale circolante			27.077.982	\$/y
Personale di servizio			615.865	\$/y
Manutenzione			9.052.710	\$/y
Costi fissi di reparto			773.657	\$/y
Costi di fabbrica			483.429	\$/y
Costi di sede			966.858	\$/y
TOTALE COSTI FISSI DI ESERCIZIO			11.892.519	\$/y
Assistenza alla produzione			1.547.313	\$/y
Costi commerciali			773.657	\$/y
Oneri di capitale circolante			1.083.119	\$/y
Ammortamenti			22.474.863	\$/y
TOTALE COSTI FISSI			37.771.471	\$/y
COSTO TOTALE DEL VENDUTO			77.365.662	\$/y
MINIMO PREZZO DI VENDITA			1,61	\$/kg
			1,40	€/kg

Come si può notare dalle tabelle appena mostrate, il minimo prezzo di vendita per il biometano prodotto da Spirulina, Miscanthus e Fanghi primari è rispettivamente pari a 2,27€/kg, 1,24 €/kg e 1,40 €/kg. Risulta quindi che il processo più conveniente da un punto di vista economica è quello operante con il Miscanthus nonostante si fossero determinate delle efficienze sul Carbonio ed energetiche migliori con la Spirulina. Analizzando i diversi costi si può però comprendere a cosa sono dovuti questi risultati finali. Ad esempio, i prezzi delle materie prime giocano un ruolo determinante: se si analizzano quelli rispettivi alla Spirulina si può notare che sono rispettivamente circa il 300% e il 600% maggiori di quelli relativi al Miscanthus e ai Fanghi primari. La differenza principale è infatti data dal costo della stessa biomassa: la Spirulina ha un prezzo unitario di 0,491 €/kg, il Miscanthus di 0,092 €/kg e i Fanghi primari possono addirittura essere considerati gratuiti. Inoltre, l'impianto operante con Spirulina produce più biogas il quale richiede una maggior quantità di acqua necessaria alla sua purificazione per la separazione dei contaminanti. Ad ogni modo, la differenza sui costi dell'acqua è più contenuta in quanto Spirulina è la biomassa che richiede la minor diluizione per la reazione di HTL, con i Fanghi che ne richiedono invece la quantità maggiore. È importante ricordare che l'acqua considerata nell'analisi economica è quella totale utilizzata nel processo senza considerare eventuali riciccoli e l'umidità delle biomasse fresche, di cui si è già detto che potrebbero coprire gran parte del fabbisogno della sezione reattiva andando a diminuire i costi operativi. I costi del catalizzatore sono piuttosto analoghi, con la Spirulina che ne richiede ancora una volta la quantità maggiore in quanto il suo processo di HTL produce la quantità più grande di fase organica da alimentare al SCWG. Riguardo ai costi di smaltimento dei solidi, invece, Spirulina è la biomassa più economica in quanto ha la minore trasformazione di carbonio in char e la minore quantità di ceneri inizialmente presenti nella biomassa. Da un punto di vista delle spese di utilities, invece, il processo operante con Miscanthus risulta essere quello più economico grazie alla migliore integrazione energetica determinata da Aspen Plus, mentre i Fanghi sono quelli meno economici perché operano con le portate massiche e le temperature più elevate nel reattore di HTL. Seguono il medesimo ragionamento i risultati riguardanti i costi fissi, in cui i maggiori costi delle apparecchiature appartengono ai Fanghi nonostante richiedano un'unità reattiva di SCWG in meno (si veda il Paragrafo 3.11). Valutare il MSP del biometano prodotto su base volumica è utile per confrontare i risultati con i prezzi presenti sul mercato. Da Tab. 5.10 si può infatti notare che il MSP ottenuto in tutti e tre i casi non risulta ancora competitivo con il metano presente sul mercato, soprattutto con quello venduto all'utente industriale il quale potrebbe essere il principale destinatario del prodotto.

Tabella 5.10. Confronto tra il prezzo del metano prodotto dall'impianto simulato in questa Tesi e quello presente sul mercato¹⁶.

Tipologia di metano	€/Sm ³
Da Spirulina	1,49
Da Miscanthus	0,82
Da Fanghi	0,92
Riscaldamento domestico	0,85
Consumazione industriale [56]	0,23
Uso per autotrazione	0,60 - 0,66

¹⁶ Valori presenti sul mercato prima dell'impennata dei prezzi verificatasi nella seconda metà del 2021.

Per quanto riguarda il processo integrato all'impianto di purificazione del biogas tramite water scrubbing e PSA si è deciso di non effettuare una valutazione economica dettagliata come nel caso precedente: infatti, un sistema di pressure swing adsorption è noto essere piuttosto costoso a causa della sua complessità ed inoltre i suoi costi sarebbero di difficile valutazione in quanto è stato simulato per mezzo di un separatore con rese preimpostate ed estrapolate da dati di letteratura. D'ora in avanti, quindi, le valutazioni sono tutte riferite al processo integrato alla purificazione del biogas mediante doppio stadio di water scrubbing intramezzato dal reattore di metanazione.

5.5 Analisi del Bare Module Cost

Il BMC è l'insieme dei costi delle apparecchiature e della loro installazione e rappresenta una quota molto importante dei costi totali dell'impianto. Essendo il processo in esame piuttosto complesso ed articolato, può essere utile l'analisi dei costi delle apparecchiature raggruppate in pochi macroinsiemi: reattori, scambiatori di calore, pompe, compressori, separatori e valvole. In questo modo è possibile comprendere quanto pesa ogni singolo gruppo di apparecchiature nei costi di capitale del processo. In Fig. 5.1 si mostra la prima analisi, ovvero quella effettuata sulle apparecchiature del processo operante con Spirulina; in Fig. 5.2 vengono mostrati i risultati ottenuti nel caso del Miscanthus mentre in Fig. 5.3 quelli ottenuti nel caso dei Fanghi primari.

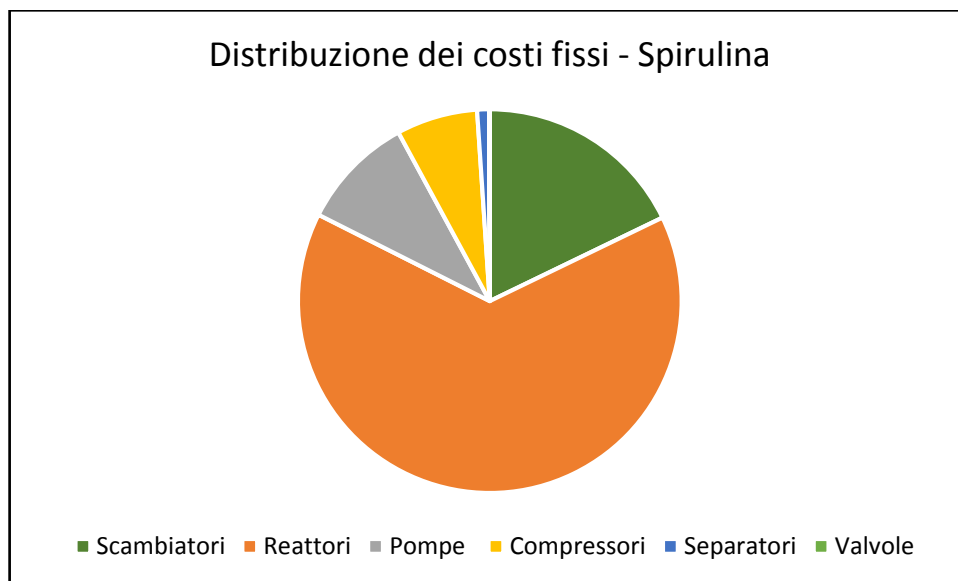


Figura 5.1. Distribuzione dei costi di capitale nel processo operante con Spirulina.

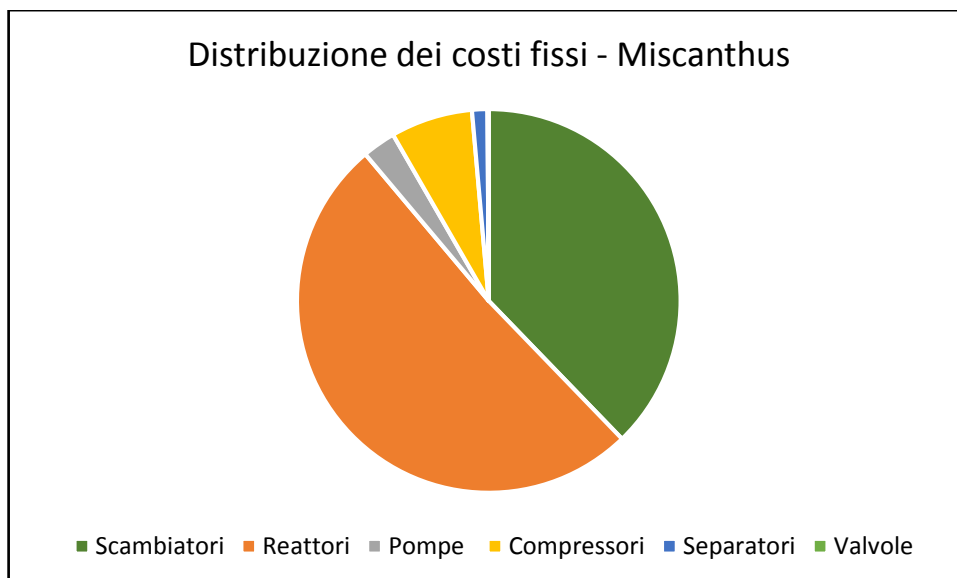


Figura 5.2. Distribuzione dei costi di capitale nel processo operante con Miscanthus.

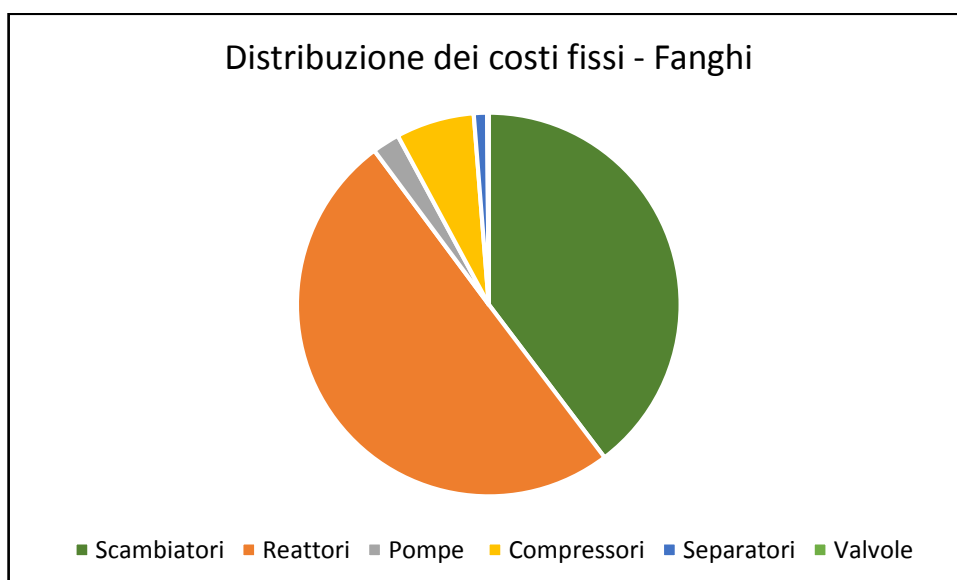


Figura 5.3. Distribuzione dei costi fissi dell'impianto operante con i Fanghi primari di depurazione.

Dai grafici a torta qui riportati risulta subito evidente quanto sia grande l'impatto dei reattori sui costi di capitale dell'impianto. Ciò era comunque preventivabile dai risultati ottenuti sul dimensionamento dei reattori: infatti, è utile ricordare che i reattori di HTL sono stati progettati con un numero di tubi che va dai 1141 della Spirulina ai 5395 dei Fanghi mentre i reattori di SCWG sono stati suddivisi in 4-5 unità per soddisfare il grande volume totale calcolato. Inoltre, è necessario ricordare anche gli elevati spessori dei vessel di gassificazione che oltre ad aumentare il costo delle singole apparecchiature, incrementa anche i costi di installazione e di trasporto a causa dell'elevato peso. Osservando i grafici, si può notare che i reattori danno un contributo alle spese di capitale che va dal 65% circa nel caso della Spirulina al 50% circa nel caso dei fanghi. Considerati questi valori molto alti, sarà necessario in futuro studiare soluzioni alternative riguardanti il dimensionamento dei reattori utilizzando apparecchiature più adeguate alle condizioni operative, ottimizzando

così le spese economiche ed anche le dispersioni termiche determinate in precedenza. Dopo i reattori, chi contribuisce maggiormente ai costi di capitale sono gli scambiatori di calore proprio perché devono portare alla temperatura operativa dei reattori le correnti del sistema con il nostro caso che richiede due importanti delta di temperatura per il reattore di HTL e per quello di SCWG. In questo caso, i Fanghi e il Miscanthus sono le biomasse che prevedono la spesa di capitale maggiore, fino al 40% sul totale, in quanto i loro reattori di HTL lavorano rispettivamente a 340°C e 330°C contro i soli 270°C della Spirulina, oltre al fatto che i Fanghi e il Miscanthus richiedono concentrazioni in acqua minori e quindi portate totali maggiori (più materia da portare in temperatura). Le altre apparecchiature contribuiscono in minima parte, con i compressori della sezione di purificazione che richiedono le spese di capitale maggiore (comunque non oltre il 7% del totale).

6. Valutazione delle emissioni di CO₂

L'analisi ambientale di un processo chimico è un ulteriore step che deve essere affrontato per verificarne la fattibilità. Nella lotta ai cambiamenti climatici è necessario che ogni nuovo processo venga pensato per essere il meno impattante possibile sull'ambiente e ciò riguarda anche le emissioni di CO₂. Infatti, oggi, ma ancora di più in futuro, sarà fondamentale sviluppare processi sostenibili ad emissioni zero di CO₂ per raggiungere gli obiettivi prefissati nel contenimento dell'aumento della temperatura media mondiale sotto il 1,5°C entro il 2050. Per questo motivo anche il presente processo viene sottoposto ad un'analisi sulle emissioni di CO₂ nell'ambiente seppure in una forma semplificata. La CO₂ è infatti un sottoprodotto sia del processo di HTL che di SCWG: nel primo caso costituisce circa il 90% in volume del gas prodotto mentre nel secondo caso circa il 30%. Risulta quindi evidente che la produzione di CO₂ è piuttosto importante. È però fondamentale far notare che l'anidride carbonica prodotta è di tipo biogenica, ovvero è un'anidride carbonica che è stata precedentemente assorbita dalla biomassa mediante la fotosintesi clorofilliana per la sua crescita: si tratta quindi di CO₂ che inizialmente era presente in atmosfera da cui è stata sottratta per la produzione della biomassa e che infine viene reimpressa in atmosfera con un'emissione netta di CO₂ pari a zero. Si è deciso quindi di valutare le emissioni di CO₂ del processo relative alla fornitura delle utilities impostando su Aspen Plus la loro produzione a partire da gas naturale: in questo modo vengono restituiti dal software i risultati relativi sia al processo integrato termicamente che a quello non integrato. Grazie quindi all'integrazione termica non segue solo un risparmio nell'utilizzo delle utilities ma segue anche una diminuzione delle emissioni di CO₂ relative alla loro produzione. In Fig. 6.1 e 6.2 si può vedere attraverso degli istogrammi i kilogrammi di CO₂ all'ora risparmiati attraverso l'integrazione energetica dei processi. Il processo operante con i Fanghi è quello con emissioni di CO₂ più elevate come conseguenza della maggiore quantità di utilities usata. La situazione del Miscanthus è invece intermedia tra quella dei Fanghi e della Spirulina: in particolare, quest'ultima ha le minori emissioni che per il processo integrato si assestano a soli 275 kg/h. Su valori relativi, la Spirulina è la biomassa ancora coi migliori risultati, seguita dal Miscanthus e dai Fanghi (Tab. 6.1). Le cause di questi risultati sono da ritrovare anche nel tipo di utilities consumate nei processi con le diverse biomasse, le quali hanno diversi fattori di efficienza di CO₂ dalle fonti energetiche ("CO₂ energy source efficiency factor"). Tali fattori sono preimpostati nel database di Aspen e vengono riportati in Tab. 6.2.

Tabella 6.1. Diminuzione percentuale delle emissioni di CO₂ per i processi integrati.

	Diminuzione % delle emissioni di CO₂
Spirulina	94%
Miscanthus	64%
Fanghi Primari	24%

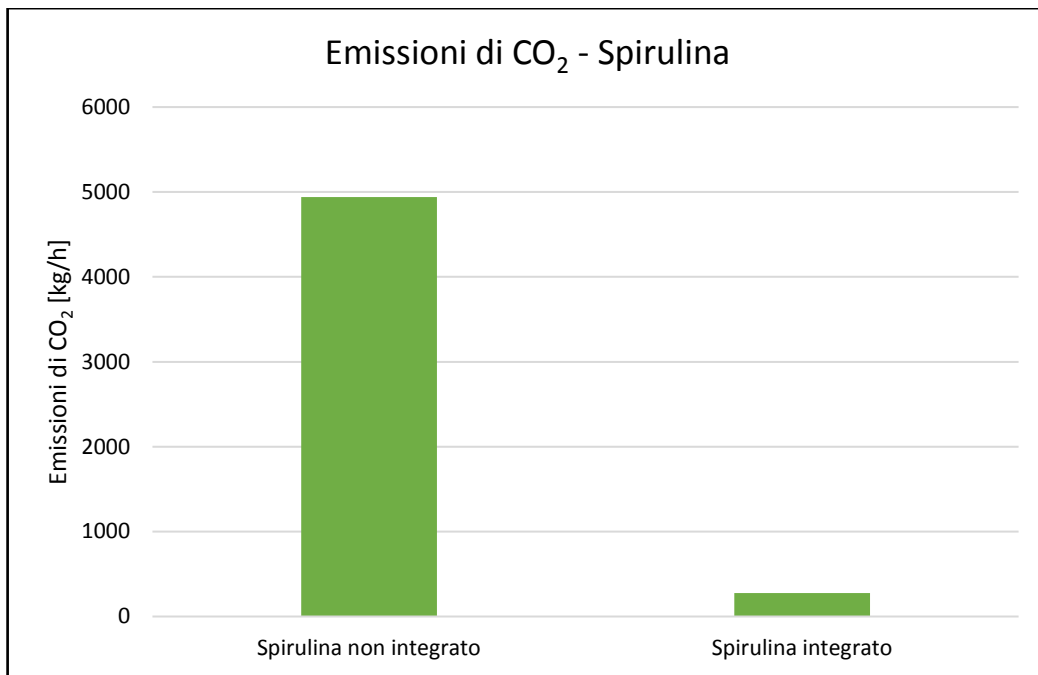


Figura 6.1. Confronto delle emissioni di CO₂ tra i processi integrati termicamente e non per il caso della Spirulina.

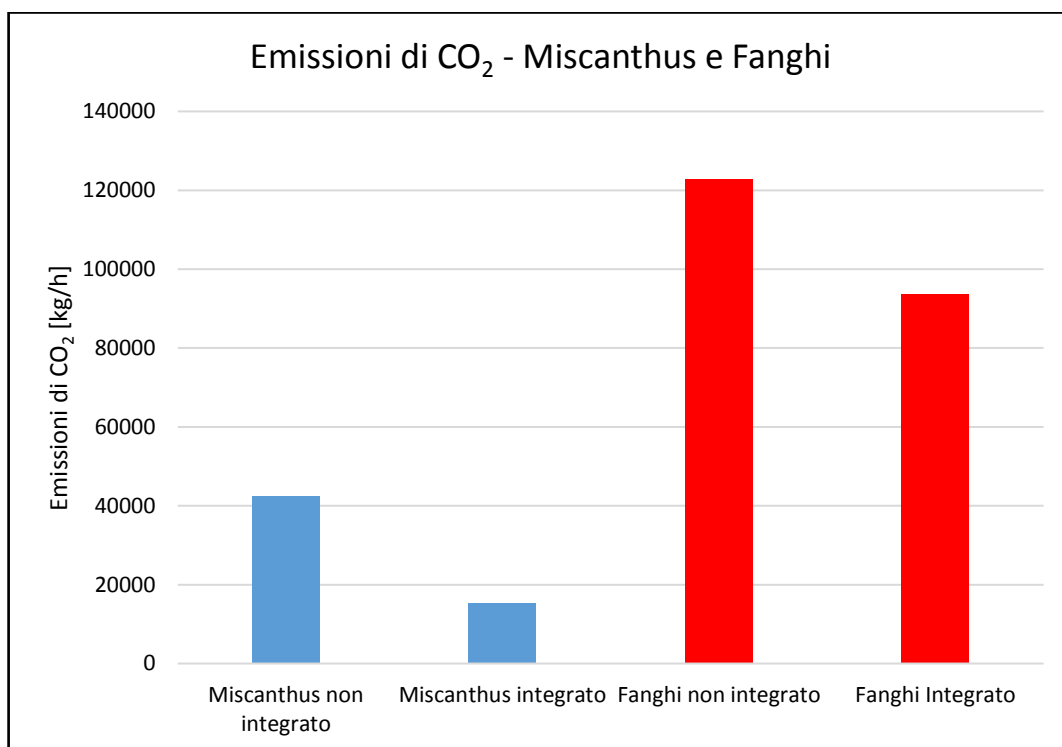


Figura 6.2. Confronto delle emissioni di CO₂ tra i processi integrati termicamente e non per il caso del Miscanthus e dei Fanghi primari.

Tabella 6.2. Fattori di emissione della CO₂ per le diverse utilities usate dal software Aspen per l'integrazione energetica.

Tipologia di utilities	Fattore di emissione della CO₂
Elettricità	0,58
High Pressure Steam Generation	-0,85
Fired Heater	0,85
Refrigerante (Propano)	1
Low Pressure Steam Generation	-0,85
Hot oil	0,85

7. Confronto del processo HTL-SCWG con il solo processo HTL

In ultima analisi è possibile confrontare il processo simulato nel presente lavoro di Tesi con il solo processo di HTL operante su una biomassa lignocellulosica per la produzione di un bio-olio che successivamente a dei trattamenti di upgrading viene trasformato nelle tradizionali frazioni idrocarburiche quali Benzina, Diesel e idrocarburi pesanti (HC) oltre ad un recupero di fenoli effettuato sulla fase acquosa in uscita dal reattore. Per effettuare tale confronto, vengono usati i risultati ottenuti in un precedente lavoro di Tesi svolto da Cocco Chiara per comprendere se in linea teorica un processo che integra la liquefazione idrotermale e la gassificazione con acqua supercritica per la produzione di metano può essere più o meno vantaggioso sotto diversi punti di vista. In Tab. 7.1 vengono mostrati i principali risultati che descrivono al meglio le performance degli impianti simulati. Come si può notare, molti parametri risultano essere favorevoli al processo di HTL e SCWG, soprattutto per quanto riguarda l'efficienza termica del processo totale. Questo è un parametro molto importante perché sta ad indicare quali sono le spese termiche totali del processo in confronto a ciò che si può guadagnare dallo sfruttamento del prodotto finale. In realtà, solo nel caso dei Fanghi primari si ottiene un valore minore o comunque comparabile con quello calcolato nel caso di sola HTL, a testimonianza delle difficoltà che comporta operare con questo tipo di biomassa. Riassumendo, il processo di HTL-SCWG operante con Spirulina ha le performance migliori riguardo alla quantità in massa di metano prodotta a partire dalla stessa quantità di biomassa alimentata ed all'efficienza totale termica del processo, mentre con il Miscanthus si ha la migliore efficienza globale del processo anche a causa del suo più basso potere calorifico superiore di partenza rispetto alle altre biomasse (17 MJ/kg contro il 18 MJ/kg dei Fanghi e il 24 MJ/kg della Spirulina). A livello di analisi economica, comunque, entrambi i processi ottengono i prodotti d'interesse con un minimo prezzo di vendita superiore a quanto presente sul mercato odierno per cui necessitano di ulteriori ottimizzazioni. Si sono poi confrontati i consumi specifici di acqua rispetto ai prodotti ottenuti e in questo caso si può vedere che il processo HTL per la produzione del bio-olio arriva a utilizzare fino al 30% in meno di acqua rispetto al processo di HTL-SCWG. In quest'ultimo, però, va ricordato che non si sono considerate le umidità reali delle biomasse fresche e che non sono stati implementati alcuni possibili riciccoli di acqua. Inoltre, l'unica unità che consuma realmente acqua è quella di gassificazione supercritica mentre in tutti gli altri utilizzi l'acqua è recuperabile per mezzo di trattamenti di rigenerazione. L'impianto di purificazione del biogas è la parte del processo che utilizza la maggiore quantità di acqua a causa della simulazione dell'assorbimento fisico dei contaminanti gassosi in acqua: tale sezione, da sola, utilizza circa il 60% dell'acqua in circolo nell'intero processo. In ultima analisi si sono valutati le emissioni specifiche di CO₂ provocate dalla fornitura delle utilities e si nota che il processo operante sulla Spirulina è di gran lunga il meno impattante grazie ad un'integrazione energetica che ha sfruttato soprattutto vapore ad alta e a bassa pressione (HPSG e LPSG). Anche in questo, il processo di HTL risulta migliore solo del processo operante sui Fanghi.

Tabella 7.1. Confronto delle performance del processo di HTL e SCWG operante su Spirulina, Miscanthus e Fanghi primari con il processo di HTL ed upgrading operante su biomassa lignocellulosica per la produzione di carburanti.

	HTL-SCWG Spirulina	HTL-SCWG Miscanthus	HTL-SCWG Fanghi	HTL [57]
Resa prodotto/i desiderato/i [% wt. dry basis]	40,8 %	33,9 %	31,3 %	27,7 %
Efficienza globale del processo	81,3 %	91,1 %	85,5 %	56,7 %
Efficienza termica del processo ¹⁷	48,7 %	30,7 %	18,3 %	22,2 %
Utilizzo specifico di acqua [kg _{H2O} / kg _{prodotto}]	53,8	54,6	45,1	36,6
Emissioni CO ₂ da utilities specifiche [kgCO ₂ /kg _{prodotto}]	0,035	2,35	15,4	10,3

¹⁷ Relativa all'integrazione energetica dell'intero processo.

8. Conclusioni e sfide future

Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo principale quello di valutare la fattibilità tecnico-economica di un impianto che integra due processi innovativi quali la liquefazione idrotermale (HTL) e la gassificazione con acqua supercritica (SCWG) operanti con biomasse per la produzione di biogas. Quest'ultimo lo si vuole ottenere dalla gassificazione supercritica della fase bio-olio e dalla fase organica disciolta in acqua in uscita dal reattore di HTL. Il prodotto di interesse è però il biometano e per questo motivo si sono studiate due possibili soluzioni per la purificazione del biogas: un doppio stadio di assorbimento fisico con acqua intramezzato da un reattore di metanazione residuo e un singolo stadio di assorbimento fisico con acqua seguito da un sistema di Pressure Swing Adsorption (PSA). A tal fine, si è simulato il processo globale utilizzando il software Aspen Plus 10 e ricorrendo all'utilizzo di dati di letteratura scientifica per la sua progettazione. In particolare, Aspen ha consentito la costruzione dell'impianto e la determinazione dei bilanci di massa e di energia, fondamentali per il calcolo delle performance del processo. Le biomasse simulate sono state la Spirulina, il Miscanthus e i Fanghi primari di depurazione. Una volta simulato l'intero processo si è calcolata l'efficienza di trasformazione del Carbonio della biomassa nel Carbonio del metano e l'efficienza globale del processo per il recupero del valore energetico della biomassa nel metano. In seguito si è svolta l'integrazione energetica del processo ottenendo delle efficienze termiche globali di processo fino al 48% nel caso della Spirulina, biomassa con migliori performance anche riguardo l'efficienza sul Carbonio (~43%). Risultati peggiori sono stati ottenuti per il Miscanthus e i Fanghi a causa delle temperature più elevate nel processo HTL che hanno determinato spese termiche maggiori. Si sono quindi dimensionati i reattori di HTL e SCWG per valutarne le dispersioni termiche: sulla base del dimensionamento effettuato, i reattori di HTL tubolari sono risultati con dispersioni fino al 20% delle spese termiche totali mentre per i reattori di SCWG esse sono risultate trascurabili. Successivamente si è effettuata una valutazione economica del processo mediante l'ausilio del software Aspen Process Economic Analyzer. Da essa si sono ottenuti i minimi prezzi di vendita del metano prodotto per tutte e tre le biomasse con valori che sono però risultati non ancora competitivi con quelli presenti sul mercato. Infine, si è svolta una breve analisi ambientale riguardante le emissioni di CO₂ causate dallo svolgimento del processo. Da tali emissioni non sono state considerate quelle provocate direttamente dalla biomassa in quanto è stata valutata come CO₂ biogenica quindi con emissioni in atmosfera nette pari a zero. Si è invece considerata l'anidride carbonica emessa dalla produzione delle utilities adottate nel processo, verificando che l'integrazione energetica causa un risparmio nelle emissioni che va dal 24% nel caso Fanghi al 94% nel caso della Spirulina. Tramite queste valutazioni si può dire che un'integrazione dei processi di HTL e SCWG migliora le performance dei processi basati solo su HTL per la produzione di biocarburanti. Ad ogni modo, sono necessari sviluppi futuri per una migliore ottimizzazione del processo tale da renderlo economicamente competitivo col mercato tradizionale del metano. Per eventuali applicazioni industriali future, si rende necessario studiare il miglior dimensionamento dei reattori di HTL e SCWG in quanto costituiscono la sezione più critica del processo, sia a livello energetico che a livello economico. Inoltre, è importante verificare in maniera pratica il comportamento del catalizzatore nel reattore di SCWG per assicurarsi della sua tenuta strutturale alle condizioni operative critiche dell'acqua e alla presenza di inquinanti che ne possono deteriorare le performance come ad esempio il char e le ceneri. A tal proposito, risulta importante verificare che per mezzo del catalizzatore Ru/γ-Al₂O₃ si riesca ad ottenere un biogas costituito al 60% da metano, al 30% da anidride carbonica e al 10% da idrogeno a partire dalla fase organica prodotta per tutte e tre le biomasse. Nel presente lavoro di tesi non è

stata specificato il modo in cui viene disposto il catalizzatore nel reattore di SCWG in quanto rappresenta una decisione da prendere sulle basi di evidenze sperimentali più precise, rappresentando un'ulteriore sfida per il futuro del processo. Per quanto riguarda la sezione di purificazione del biogas a biometano, le due soluzioni tecnologiche adottate sembrano equivalersi da un punto di vista tecnico. Inoltre, molti studi sono stati effettuati sulla metanazione del biogas per massimizzare la resa a metano e diminuire i livelli di CO₂ per cui essa pare essere la soluzione più valida in vista di applicazioni future. In conclusione, il processo preso in esame in questo lavoro di tesi potrebbe rivelarsi una possibilità tecnologica in più per la produzione di biocombustibili a partire dallo sfruttamento delle biomasse, quest'ultime considerate come le principali fonti di Carbonio del futuro.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare in modo sincero il prof. Alessandro Monteverde per il tempo dedicatomi e per il suo quotidiano e gentile supporto. Grazie anche al prof. Raffaele Pirone per avermi proposto un argomento di Tesi rivelatosi molto interessante e sfidante.

Ringrazio i miei amici per esserci sempre stati e per avermi reso più leggeri questi 5 intensi anni, siete degli irrinunciabili compagni di vita.

Ringrazio Laura per aver condiviso con me questo percorso universitario e per avermi sostenuto nei momenti più complicati con la sua continua fiducia in me.

Ringrazio la mia famiglia, mio padre per il suo indispensabile apporto morale ed economico e mia sorella Alessia per tutto ciò in cui mi ha aiutato in questi ultimi anni.

Infine, dedico questo importante traguardo a mia Madre, per sempre nel mio cuore.

Bibliografia

- [1] UNFCCC, «European Commission,» 16 Marzo 2016. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_it#tab-0-1. [Consultato il giorno 2 Settembre 2021].
- [2] B. S. R. o. W. Energy, «Years of fossil fuel left,» [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/grapher/years-of-fossil-fuel-reserves-left?country=Natural+Gas~Oil~Coal>. [Consultato il giorno 2 Settembre 2021].
- [3] S. K.C. e e. al, «The human core of the shared socioeconomic pathways: Population scenarios by age, sex and level of education for all countries to 2100,» *Global Environmental Change*, vol. 42, pp. 181-192, 2017.
- [4] J. G. Lambert e e. al, «Energy, EROI and quality of life,» *Energy Policy*, vol. 64, pp. 153-167, 2014.
- [5] C. A. S. Hall e e. al, «EROI of different fuels and the implications for society,» *Energy policy*, vol. 64, pp. 141-152, 2014.
- [6] L. P., «altervista,» 4 Agosto 2021. [Online]. Available: <https://grafici.altervista.org/consumo-di-energia-primaria-per-fonte-nellunione-europea-e-nel-mondo/>. [Consultato il giorno 7 Settembre 2021].
- [7] «Rinnovabili, consumi, prezzi, emissioni: tutti i dati sull'energia nel 2020,» 4 Marzo 2021. [Online]. Available: <https://www.qualenergia.it/articoli/rinnovabili-consumi-prezzi-emissioni-tutti-dati-energia-2020/>. [Consultato il giorno 9 Settembre 2021].
- [8] «Eurostat Statistic Explained,» 3 Settembre 2018. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Archive:Statistiche_sull%27energia_rinnovabile&old_id=401184. [Consultato il giorno 22 Settembre 2021].
- [9] H. Mao e e. al, «A critical review of the possible effects of physical and chemical properties of subcritical water on the performance of water-based drilling fluids designed for ultra-high temperature and ultra-high pressure drilling applications.,» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 187, p. 106795, 2020.
- [10] C. Yang e e. al, «Hydrothermal liquefaction and gasification of biomass and model compounds: a review,» *Green Chemistry*, vol. 22, p. 8210–8232, 2020.
- [11] R. B. Madsen e e. al, «How Do Hydrothermal Liquefaction Conditions and Feedstock Type Influence Product Distribution and Elemental Composition?,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, pp. 17853-17600, 2019.
- [12] R. Posmanik e e. al, «Acid and Alkali Catalyzed Hydrothermal Liquefaction of Dairy Manure Digestate and Food Waste,» *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 6, pp. 2724-2732, 2018.
- [13] L. Qian e e. al, «Hydrothermal liquefaction of sewage sludge under isothermal and fast conditions,» *Bioresource Technology*, vol. 232, pp. 27-34, 2017.
- [14] Y. Zhu e e. al, «Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading,» *Applied Energy*, vol. 129, pp. 384-394, 2014.
- [15] K. Q. Tran, «Fast hydrothermal liquefaction for production of chemicals and biofuels from wet biomass – The need to develop a plug-flow reactor,» *Bioresource Technology*, vol. 213, pp. 327-332, 2016.

- [16] M. Magdeldin e e. al, «The BioSCWG Project: Understanding the Trade-Offs in the Process and Thermal Design of Hydrogen and Synthetic Natural Gas Production,» *Energies*, vol. 9, p. 838, 2016.
- [17] J. Louw e e. al, «Supercritical water gasification of Eucalyptus grandis and related pyrolysis char: Effect of feedstock composition,» *Bioresource Technology*, vol. 216, pp. 1030-1039, 2016.
- [18] I. Behnia e e. al, «Production of methane and hydrogen via supercritical water gasification of renewable glucose at a relatively low temperature: Effects of metal catalysts and supports.,» *Fuel Processing Technology*, vol. 143, pp. 27-34, 2016.
- [19] R. Cherad e e. al, «A parametric study on supercritical water gasification of Laminaria hyperborea: A carbohydrate-rich macroalga,» *Bioresource Technology*, vol. 169, pp. 573-580, 2014.
- [20] A. Kruse e e. al, «Review: Supercritical water gasification,» *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, vol. 2, pp. 415-437, 2008.
- [21] D. Lachos-Perez e e. al, «Supercritical Water Gasification of Biomass for Hydrogen Production: Variable of the Process,» *Food and Public Health*, vol. 5, n. 3, pp. 92-101, 2015.
- [22] S. Wang e e. al, «Study on two-step hydrothermal liquefaction of macroalgae for improving,» *Bioresource Technology*, vol. 319, p. 124176, 2021.
- [23] B. Ciuffi e e. al, «A Critical Review of SCWG in the Context of Available Gasification Technologies for Plastic Waste,» *Applied Science*, vol. 10, p. 6307, 2020.
- [24] Z. Fang e e. al, *Production of Hydrogen from Renewable Resources*, Springer, 2015.
- [25] L. Kong e e. al, «Enhanced methane yield from supercritical water gasification of pentadecanoic acid,» *Fuel Processing Technology*, vol. 193, pp. 48-52, 2019.
- [26] «ISAAC Project,» [Online]. Available: <http://www.isaac-project.it/biogas-in-europa/>. [Consultato il giorno 20 Ottobre 2021].
- [27] O. Wesley Awe e e. al, «A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies,» *Waste Biomass Valor*, vol. 8, pp. 267-283, 2017.
- [28] E. Ryckebosch e e. al, «Techniques for transformation of biogas to biomethane,» *Science Direct*, vol. 35, pp. 1633-1645, 2011.
- [29] R. A. Soni e e. al, «Spirulina e From growth to nutritional product: A review,» *Trends in Food Science & Technology*, vol. 69, pp. 157-171, 2017.
- [30] M. A. Adnan e e. al, «Gasification performance of Spirulina microalgae – A thermodynamic study with tar formation,» *Fuel*, vol. 241, pp. 372-381, 2019.
- [31] «Wikipedia,» 14 Gennaio 2021. [Online]. Available: <https://it.wikipedia.org/wiki/Miscanthus>. [Consultato il giorno 22 Settembre 2021].
- [32] «Fanghi di depurazione,» Wikipedia, [Online]. Available: https://it.wikipedia.org/wiki/Fango_da_depurazione#Fanghi_primari. [Consultato il giorno 7 Ottobre 2021].
- [33] P. Biller e e. al, «Primary sewage sludge filtration using biomass filter aids and subsequent hydrothermal co-liquefaction,» *Water Research*, vol. 130, pp. 58-68, 2018.

- [34] «PerFORM WATER 2030,» [Online]. Available: <http://www.performwater2030.it/info/trattamenti-termici.php>. [Consultato il giorno 22 Settembre 2021].
- [35] W. Boie, «Beiträge zum feuerungstechnischen Rechnen,» *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Dresden*, vol. 2, pp. 688-718, 1952-53.
- [36] I. Tews e e. al, «Biomass Direct Liquefaction Options: TechnoEconomic and Life Cycle Assessment,» U.S. Department of Energy, 2014.
- [37] L. Leng e e. al, «Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge,» *Fuel Processing Technology*, vol. 129, pp. 8-14, 2015.
- [38] H. Tian e e. al, «Steam gasification of Miscanthus derived char: the reaction kinetics and reactivity with correlation to the material composition and microstructure,» *Energy Conversion and Management*, vol. 219, p. 113026, 2020.
- [39] J. Onwudili e e. al, «Catalytic conversion of bio-oil in supercritical water: Influence of RuO₂/gamma-Al₂O₃ catalysts on gasification efficiencies and bio-methane production,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, pp. 559-568, 2016.
- [40] T. W. Agustini e e. al, «Comparative Study of Bioactive Substances Extracted from Fresh and Dried Spirulina sp.,» *Procedia Environmental Sciences*, vol. 23, p. 282 – 289, 2015.
- [41] Environment Agency, «Product comparator for fuels: biomass,» Bristol, 2016.
- [42] F. Romano, «Teknoring,» Wolters Kluwer, 20 Marzo 2017. [Online]. Available: <https://www.teknoring.com/guide/guide-sicurezza-e-ambiente/acque-reflue-il-trattamento-dei-fanghi-di-depurazione/>. [Consultato il giorno 9 Novembre 2021].
- [43] «LEGOR,» [Online]. Available: <https://www.legor.com/it/quotazione-metalli>. [Consultato il giorno 18 Ottobre 2021].
- [44] F. Frusteri e e. al, «Methane production by sequential supercritical gasification of aqueous organic compounds and selective CO₂ methanation,» *Applied Catalysis A, General*, vol. 545, pp. 24-32, 2017.
- [45] M. Yanez e e. al, «PSA purification of waste hydrogen from ammonia plants to fuel cell grade,» *Separation and Purification Technology*, vol. 240, p. 116334, 2020.
- [46] D. Basso e e. al, «Stato dell'arte della gassificazione di biomasse legnose in Alto Adige e analisi tecnico-economica sui possibili miglioramenti verso un assetto poligenerativo.,» *WOOD-UP*, 2020.
- [47] PNNL, «Conceptual Biorefinery Design and Research Targeted for 2022: Hydrothermal Liquefaction Processing of Wet Waste to Fuels,» U.S. Department of Energy, 2017.
- [48] B. K. Suhan e e. al, «Optimal design of ammonia synthesis reactor for a process industry,» *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 2020.
- [49] *Scheda tecnica HASTELLOY C-22*, Alloy Wire International.
- [50] R. Davis e e. al, «Process Design and Economics for the Production of Algal Biomass: Algal Biomass Production in Open Pond Systems and Processing Through Dewatering for Downstream Conversion,» 2016.
- [51] S. Kuhner, «Biomass based energy intermediates boosting biofuel production,» *BioBoost*, pp. 1-63, 2013.

- [52] Nuove acque, «Nuove acque,» [Online]. Available: <https://www.nuoveacque.it/tariffe/221/140/1/#industrialegrandiquantitativi>. [Consultato il giorno 17 Novembre 2021].
- [53] Berkem, «Quotazione metalli,» [Online]. Available: <https://www.berkem.it/quotazione-metalli/>. [Consultato il giorno 17 Novembre 2021].
- [54] «Business online,» [Online]. Available: <https://www.businessonline.it/articoli/stipendi-netti-e-lordo-per-i-diversi-livelli-contratto-chimico-ccnl-calcolo-ed-esempi.html>. [Consultato il giorno 19 Novembre 2021].
- [55] K. M. Guthrie, «Data and techniques for preliminary Capital Cost Estimating,» *Chemical Engineering, W. R. Grace & Co.*, pp. 114-142, 1969.
- [56] «Prezzi finali del gas naturale per i consumatori industriali - UE e area Euro,» [Online]. Available: <https://www.arera.it/it/dati/gpcfr2.htm>. [Consultato il giorno 19 Novembre 2021].
- [57] C. Cocco e e. al, *Progettazione di processo per la conversione di biomassa in idrocarburi: HTL e upgrading*, Torino, 2020.
- [58] O. Yakaboylu e e. al, «Supercritical Water Gasification of Biomass: A Literature and Technology Overview,» *Energies*, vol. 8, pp. 859-894, 2015.
- [59] N. D. USA, «Thermophysical properties of fluid systems,» [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. [Consultato il giorno 1 Ottobre 2021].
- [60] A. H. Zahid e e. al, «Analysis of MTH-System (Methylcyclohexane-Toluene-Hydrogen-System) for hydrogen production as fuel for power plants,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 32234-32242, 2020.
- [61] E. Gasafi e e. al, «Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production,» *Biomass and Energy*, vol. 32, pp. 1085-1096, 2008.
- [62] W. Amos e e. al, «Assessment of supercritical water gasification: alternative designs,» *Golden, USA : National Renewable*, 1999.
- [63] General Atomics, «Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass. Technical and business feasibility study,» *US Department of Energy*, 1997.
- [64] N. Boukis e e. al, «Hydrogen production from biomass in supercritical water,» *Italian Association of Chemical Engineering*, pp. 131-136, 2004.
- [65] Y. Matsumara e e. al, «Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan,» *Energy Conversion and Management*, vol. 43, pp. 1301-1310, 2002.