



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Trattamenti idrotermici delle biomasse in condizioni sub-critiche: risultati sperimentali con biomasse lignocellulosiche e model compound

Sviluppo di processi ad elevata efficienza per la valorizzazione energetica di biomasse mediante gassificazione con acqua in condizioni supercritiche

*Antonio Molino, Francesco Nanna, Antonio Villone*

TRATTAMENTI IDROTERMICI DELLE BIOMASSE IN CONDIZIONI SUB-CRITICHE: RISULTATI SPERIMENTALI CON BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE E MODEL COMPOUND

Antonio Molino, Francesco Nanna, Antonio Villone(ENEA UTTRI)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>4</b>
<b>1. Generalità della gassificazione con acqua al punto critico</b> .....	<b>5</b>
<b>2. Risultati sperimentali con acqua in condizioni sub-critiche</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 <i>Materiali e metodi</i></b> .....	<b>11</b>
<b>2.2 <i>La gassificazione sub critica del glucosio</i></b> .....	<b>12</b>
<b>2.3 <i>La gassificazione sub critica di biomassa lignocellulosica</i></b> .....	<b>17</b>
<b>Conclusioni</b> .....	<b>22</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>23</b>

## Sommario

Il presente documento è inserito nell'ambito dell'accordo di programma tra ENEA ed il Ministero dello Sviluppo economico ed ha la finalità di sviluppare e migliorare tecnologie per la produzione di energia da biomasse e scarti. In tale contesto i processi idrotermici rappresentano senz'altro un pretrattamento con elevati vantaggi specie quando le biomasse da trattare hanno un elevato contenuto in umidità, sebbene le criticità connesse con le condizioni operative e la non chiara modellistica di processo lascia ancora molto spazio per la ricerca di base.

Tale documento è stato sviluppato al fine di effettuare valutazioni preliminari con differenti matrici in condizioni di acqua sub critica evidenziando i punti di forza e di debolezza del processo. Il processo SCWG presenta vantaggi non di poco rilievo, difatti si presta bene per un cleaning spinto del syngas ed a basso costo sfruttando da un lato, la polarità dell'acqua in condizioni supercritiche e consentendo pertanto la solubilizzazione di sostanze organiche quali i tars che, storicamente hanno rappresentato un anello debole per i processi ordinari di gassificazione; inoltre in tali condizioni risulta molto meno impattante da un punto di vista economico l'abbattimento della anidride carbonica contenuta nel syngas. Il grande vantaggio di questi processi è rappresentato pertanto dalla possibilità di poter produrre biofuels liquidi, o ancor meglio gassosi e già pressurizzati, per la diretta immissione nelle reti di distribuzione nazionale.

## Introduzione

I processi idrotermici sono definiti come trasformazioni chimico-fisiche ottenibili ad elevate temperature (200-600°C) e pressioni (50-400bar) in condizioni superiori o vicine a quelle critiche dell'acqua. Questi processi presentano notevoli vantaggi rispetto a quelli tradizionali per la produzione di biofuel quali l'elevata energia ricavabile e la maggiore efficienza di separazione; con tali processi è inoltre possibile mixare diverse matrici quali i rifiuti e le differenti biomasse ligno cellulosiche. Negli ultimi 30 anni la comunità scientifica ha dispiegato molteplici forze in tale direzione, ciononostante sono ancora diversi i punti da chiarire al fine di poter dare dimostrazione su scala significativa della validità del processo. In prima istanza, i percorsi di reazione e le relative cinetiche, l'uso di catalizzatori in grado di resistere alle condizioni operative, la gestione dei precipitati inorganici ed altre problematiche legate all'atmosfera altamente corrosiva che si può generare nel sistema di reazione. Anche il plugging dell'alimentazione rappresenta un problema reale per lo sviluppo di processi in continuo.

Scopo del presente documento è quello di fornire indicazioni inerenti lo stato dell'arte della ricerca e industriale inerente la gassificazione in condizione supercritica, near supercritica e subcritica, le possibili biomasse gassificabili, ponendo particolare attenzione su quelli che sono i punti di forza e di debolezza del processo.

## 1. Generalità della gassificazione con acqua al punto critico

La gassificazione con acqua in condizione supercritica consente di poter processare matrici molto umide quali le biomasse tal quali, i fanghi di digestione, microalghe etc., evitando di dover preventivamente essiccare tali matrici; in seconda istanza, il processo produce un gas di sintesi che si trova ad elevate pressioni e pertanto, non solo si presta bene ad operazioni di recupero energetico per espansione, ma e soprattutto, permette di poter ottenere sostituti del gas naturali con pressioni idonee all'immissione in rete nazionale di distribuzione, inoltre le operazioni di assorbimento della CO<sub>2</sub> risultano facilitate dalle condizioni operative e la frazione liquida in uscita dal processo contiene una serie di intermedi che hanno valore commerciale se opportunamente separati ed utilizzati come chemicals.

In figura 1 sono mostrati gli usi finali dei prodotti ottenibili con il processo di gassificazione con acqua supercritica:

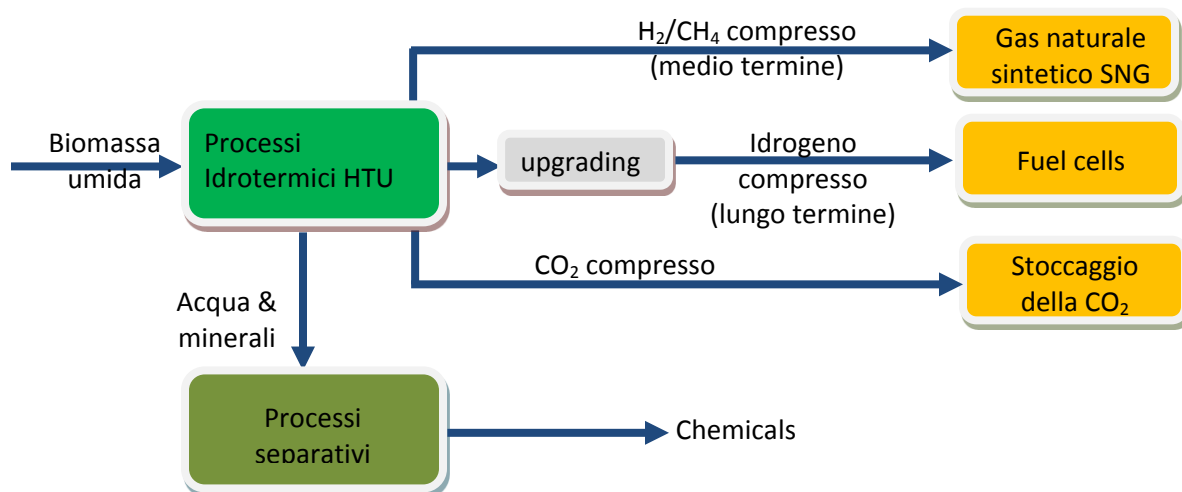


Figura 1: Possibili applicazioni per il processo SCWG

I processi idrotermici in condizioni supercritiche o vicine a tali condizioni presentano alcuni vantaggi rispetto ai processi tradizionali per 3 principali motivi:

- 1) Gli stadi preliminari di pretrattamento al fine di ridurre il contenuto di umidità dei processi tradizionali, sono fortemente energivori e consumano parte dell'energia contenuta nelle biomasse, viceversa il cambiamento di fase dell'acqua in tali condizioni evita tale problematica divenendo un vero reagente per la reazione di gassificazione e riuscendo inoltre a solubilizzare composti organici quali i tars che altrimenti dovrebbero essere rimossi outstream come nei processi convenzionali;
- 2) Le materie prime contengono sostanze lignocellulosiche, acidi grassi e proteine che possono essere trasformati, attraverso processi idrotermici in differenti bioprodotto come il metano, l'idrogeno, biocrude oil, biodiesel e biogas, ed olio, tutti utilizzabili su scala commerciale con le infrastrutture esistenti, oltre ad una serie di composti intermedi come di seguito riportati:

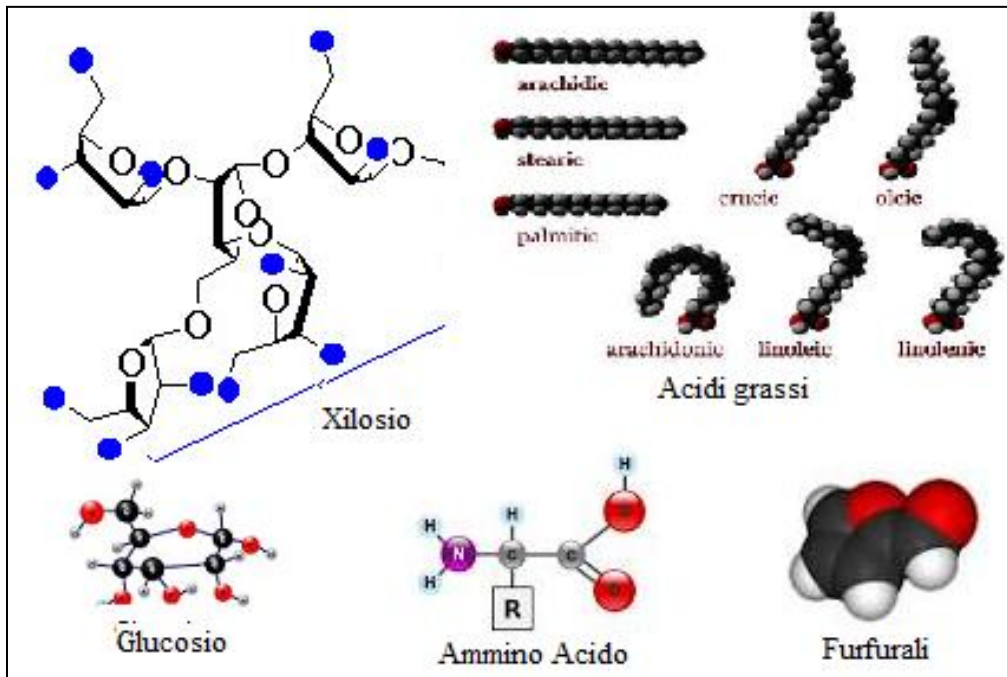


Figura 2: Possibili intermedi di reazione

3) Il trasferimento di massa interfase viene eliminato operando in condizioni idrotermiche o supercritiche consentendo una più alta velocità di reazione con separazioni e purificazioni più efficienti. Inoltre i prodotti derivanti dai processi idrotermici sono completamente sterilizzati evitando la formazione di organismi patogeni quali tossine, batteri e virus.

I processi idrotermici possono essere suddivisi in 3 principali regioni, liquefazione, gassificazione catalitica e gassificazione ad alta temperatura a seconda delle differenti temperature come mostrato nella figura 3:

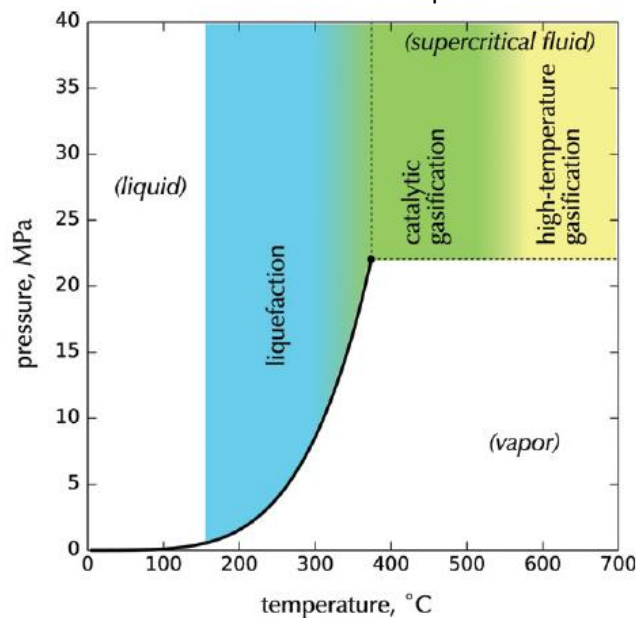


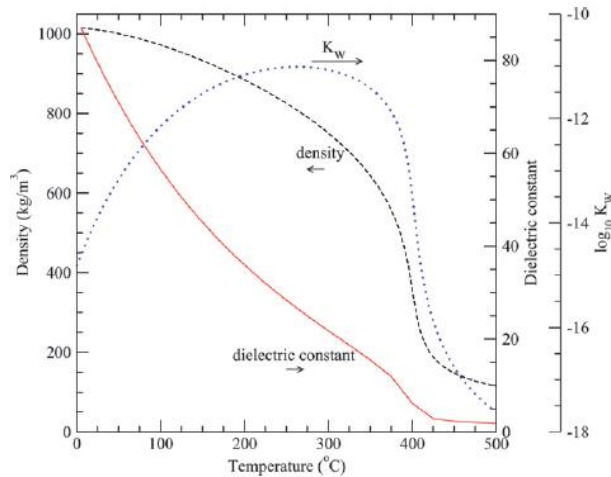
Figura 3: Regioni di appartenenza dei processi idrotermici sul diagramma di fase dell'acqua

Queste 3 regioni presentano il vantaggio di operare con acqua avente proprietà differenti rispetto alle condizioni normali; tali variazioni sono evidenti già vicino al punto critico(374°C, 220bar). Sul grafico di figura 3,

muovendosi dalle condizioni subcritiche a quelle supercritiche a pressione circa pari a quella critica, è possibile controllare la velocità di idrolisi così come i percorsi di reazione che possono portare alla formazione di biofuels liquidi o gassosi.

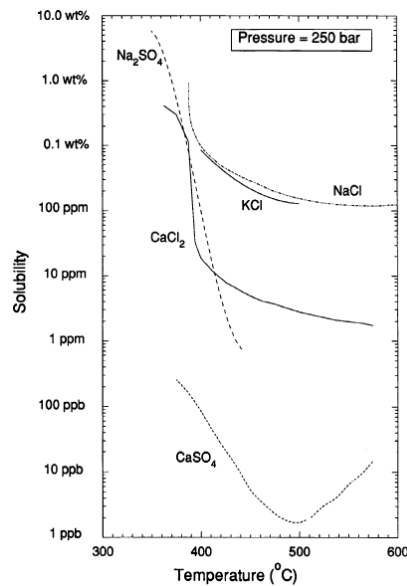
Nella regione a ridosso del punto critico, l'acqua è altamente comprimibile, infatti la sua densità diminuisce drasticamente passando da  $800\text{kg/m}^3$  a  $300^\circ\text{C}$  fino ad arrivare a  $150\text{kg/m}^3$  a  $450^\circ\text{C}$ . Tali variazioni di densità in aggiunta ad altre variazioni nelle proprietà macroscopiche provocano cambiamenti sostanziali della molecola quali, il potere solvatante, livello di legami a idrogeno, polarità, costante dielettrica, diffusività molecolare e viscosità.

Il grafico di figura 4 mostra le variazioni delle principali proprietà dell'acqua in tali condizioni di pressione al variare della temperatura:



**Figura 4: Variazioni delle principali proprietà dell'acqua in condizioni supercritiche(o near supercritiche)**

La figura mostra che, partendo liquido puro a 300bar e  $25^\circ\text{C}$  e riscaldando l'acqua fino a  $374^\circ\text{C}$ , le variazioni nelle sue proprietà sono notevoli e si riscontra un cambio di polarità riuscendo, in tali condizioni, a solvatare sostanze polari. La figura che segue mostra la variazione di solubilità per diversi sali al variare della temperatura, fissata la pressione pari a 250bar:



**Figura 5: Variazioni della solubilità di alcuni Sali in condizioni supercritiche ed al variare della temperatura[1]**

Come è possibile notare, per temperature superiori a 400°C si ha un crollo della solubilità per la maggior parte dei sali, tranne che per i cloruri di sodio e potassio per i quali si raggiunge un asintoto a circa 100ppm.

Nei processi idrotermici l'acqua agisce simultaneamente come reagente e come catalizzatore, ottenendo in questo modo prodotti significativamente differenti da quelli ottenibili dal processo di pirolisi.

Al fine di evidenziare le principali caratteristiche chimico fisiche dell'acqua nelle diverse condizioni, di seguito si riporta una tabella che confronta le differenti caratteristiche dell'acqua in condizioni sub e supercritiche, comparandola con l'acqua nelle condizioni standard:

	Acqua cond. normali	Acqua Sub Critica		Acqua Super Critica	
Temp(°C)	25	250	350	400	400
Pressione(bar)	1	50	250	250	500
Densità(g/cm <sup>3</sup> )	1	0.80	0.6	0.17	0.58
Costante dielettrica(F/m)	78.5	27.1	14.07	5.9	10.5
Prodotto ionico(pKw)	14	11.2	12	19.4	11.9
Calore specifico(KJ/kg*°C)	4.22	4.86	10.1	13.0	6.8
Viscosità dinamica(mPa*s)	0.89	0.11	0.064	0.03	0.07

Tabella 1: Proprietà dell'acqua in diverse condizioni[2,3,4]

Tali proprietà chimico fisiche, se da un lato consentono di superare delle problematiche connesse con il processo di gassificazione in condizioni normali, dall'altro provocano dei problemi gestionali senz'altro da tenere in considerazione; tra questi, le condizioni di processo, acide ed ossidanti, possono provocare fenomeni di corrosione come il pitting, corrosione intercristallina e stress corrosion[5]. Diversi materiali sono stati testati in condizioni subcritiche, ma solo pochi di essi hanno buone resistenze in tali condizioni, come ad esempio Hasteloy C-276 e l'Inconel 625. Anche l'alloy al titanio ha mostrato una buona resistenza meccanica[5,6,7], come di seguito mostrato:

	T<Tc; elevata densità		T>Tc; bassa densità	
	Buona resistenza	Cattiva resistenza	Buona resistenza	Cattiva resistenza
<b>Alloy Ni</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF, soluzioni alcaline	HCl, HBr, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>	Tutti gli acidi >0.1mol/kg	NaOH
<b>Titanio</b>	Tutti gli acidi	F <sup>-</sup>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Tabella 2: Proprietà dell'acqua in diverse condizioni[5,6,7]



## 2. Risultati sperimentali con acqua in condizioni sub-critiche

Le prove sperimentali sono state condotte utilizzando una biomassa lignocellulosica ed un model compound quale il glucosio. Quest'ultimo è una molecola semplice, intermedio primario di reazione, quando si parte da biomassa lignocellulosica e pertanto, rappresenta un composto chiave per lo sviluppo dei meccanismi e l'interpretazione delle cinetiche di reazione.

Differenti studi[8,9,10,11] mostrano che in condizioni subcritiche i carboidrati contenuti nelle biomasse sono rapidamente idrolizzati in monosaccaridi ed inoltre che il glucosio isomerizza rapidamente in fruttosio secondo lo schema di figura 6:

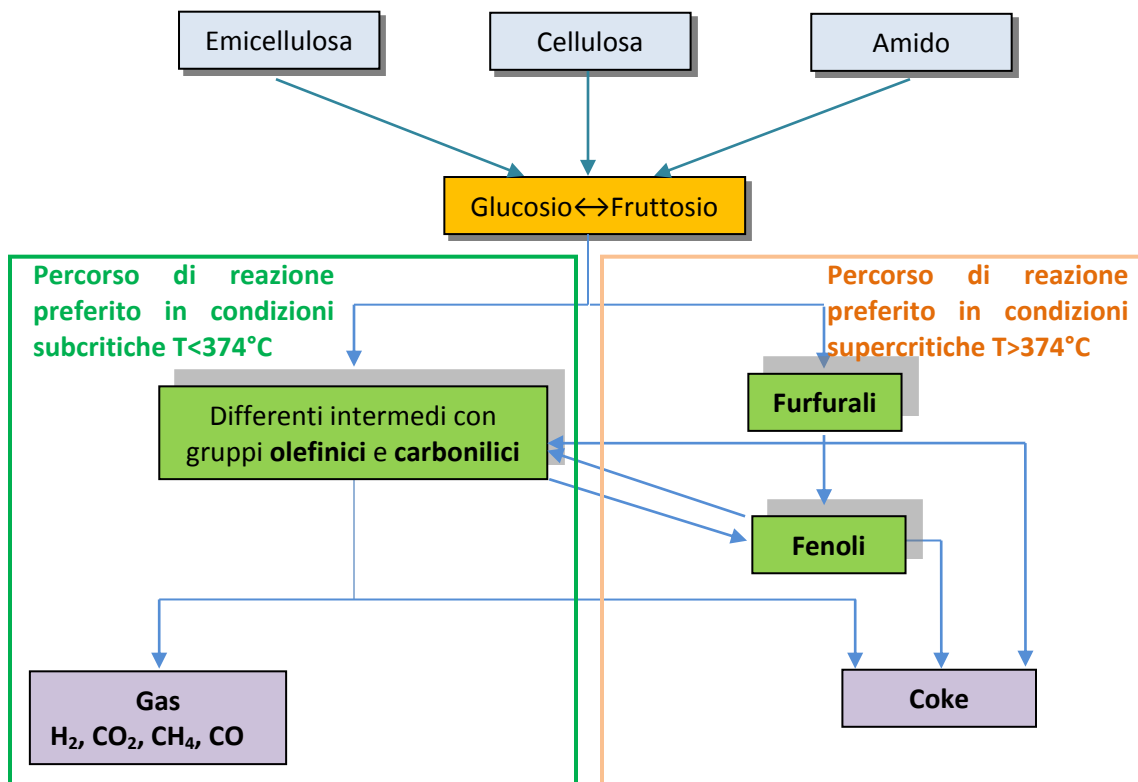


Figura 6: Degradazione dei carboidrati in condizioni subcritiche[12]

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

Anche la lignina, insieme a cellulosa ed emicellulosa, è tra i principali costituenti delle biomasse; essa è costituita da un etero polimero aromatico con una elevata resistenza alla degradazione chimica ed enzimatica[17], sebbene durante i processi idrotermici si degrada in diverse tipologie di fenoli, come mostrato in figura 7:

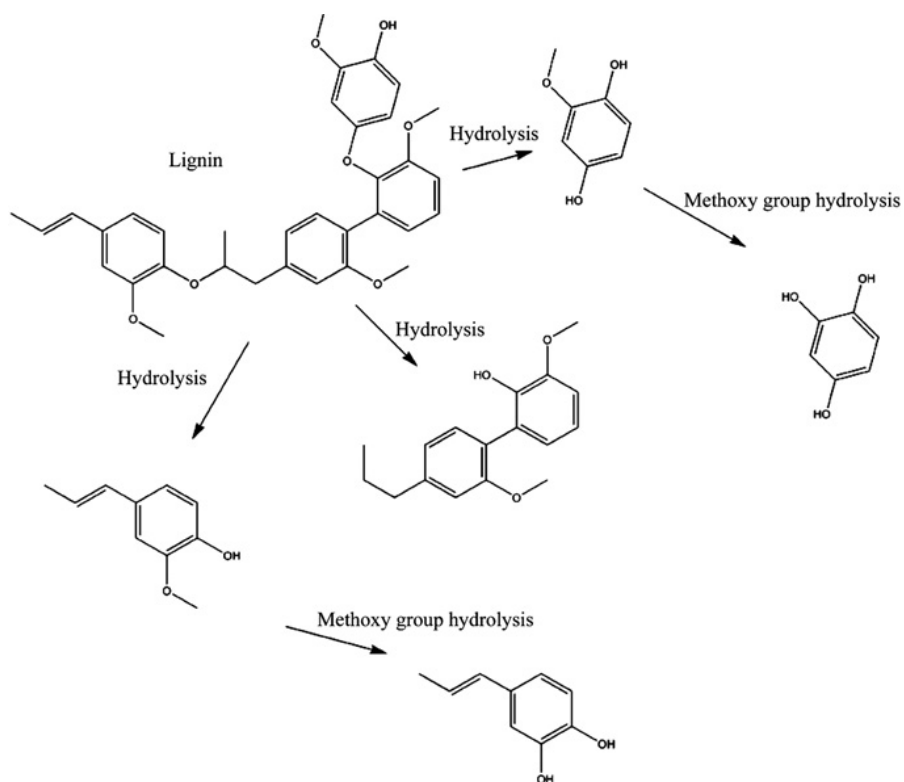


Figura 7: Schema semplificato di degradazione della lignina[18]

Risultati sperimentali [18,19,20] di processi idrotermici con la lignina, nel range di 350-400°C hanno mostrato la formazione di composti quali catecolo, fenoli e cresoli, con una resa in fase liquida nel range 58-79% e nel range 12-37% per la fase solida. La fase liquida ottenuta non è di tipo oleosa, bensì una fase acquosa all'interno della quale sono disciolti composti organici.

## 2.1 Materiali e metodi

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

Il sistema reattore-alimentazione è stato opportunamente accessorizzato e predisposto secondo lo schema sotto riportato nelle figure 8 e 9 per consentire la realizzazione in sicurezza delle prove stesse.



**Figura 8: Autoclave LIMBO II BUCHI utilizzata per il processo in condizioni subcritiche**



**Figura 9: Rendering dell'apparato sperimentale corredato dalla valvola tarata, dal sistema di alimentazione in continuo AGP Dionex e dal GC per la misurazione on-line dei gas**

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

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

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

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

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

## 2.2 La gassificazione sub critica del glucosio

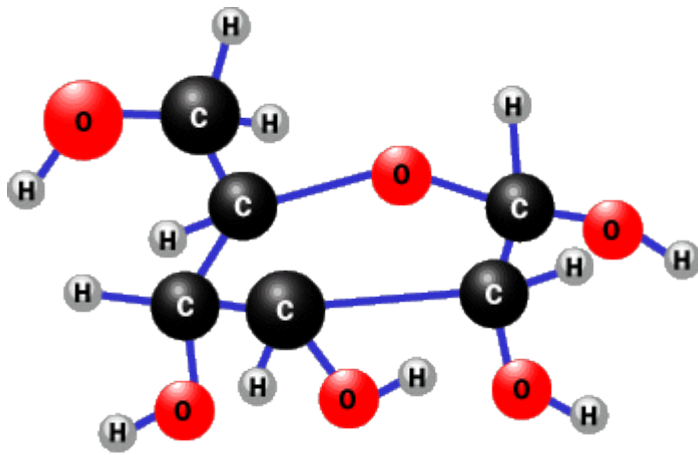


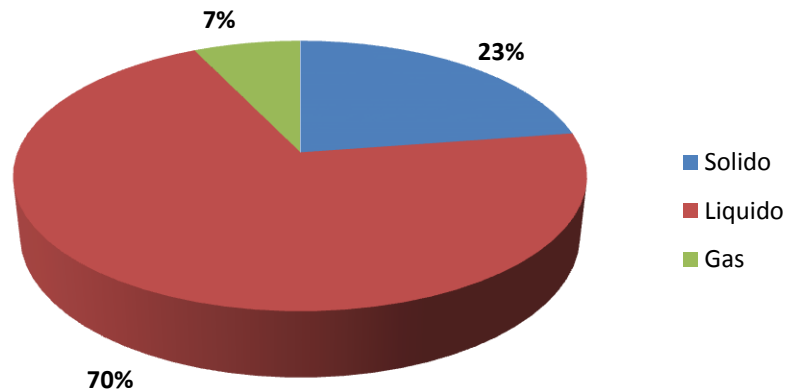
Figura 10: Struttura molecolare del glucosio

I test sperimentali in condizioni subcritiche sono stati condotti con alimentando con una soluzione di glucosio al 10%wt il volume dell'autoclave (275 ml) fino alla completa pressurizzazione e riscaldamento a 300 °C; successivamente, mediante l'ausilio della pompa HPLC si è alimentata a 300bar la stessa soluzione con una portata pari 2ml/min.

I test sperimentali hanno avuto durata pari a 1h a partire dalla fase di riscaldamento e pressurizzazione (di durata paria 2h).

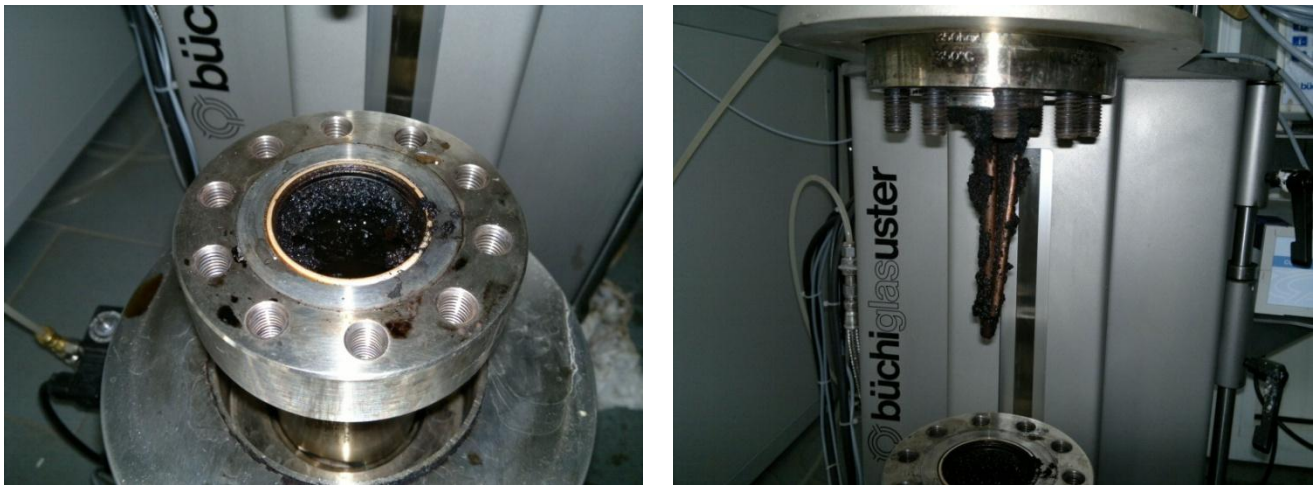
Sulla linea di uscita dalla valvola di sicurezza sono stati montati in serie due separatori di condensa con filtro tenuti a bagno in acqua e ghiaccio ed una sacca di campionamento gas durante la prova. I separatori di condensa hanno avuto la funzione di raccogliere quantitativamente vapori e soluzione in uscita dal reattore, separandoli così dal gas. Tutto il sistema è stato preventivamente flussato con azoto per eliminare dal gas tracce di aria.

I risultati ottenuti in uscita dal processo hanno permesso di verificare una buona corrispondenza sui bilanci di materia rispetto a quanto alimentato nell'intero processo, difatti la massa complessiva tra solido, liquido e gas è stata pari a 350 g, a fronte dei circa 400ml complessivamente alimentati al processo, con una distribuzione come di seguito riportata:



**Figura 11: Ripartizione percentuale tra le fasi formatesi durante il processo di gassificazione del glucosio in condizioni sub-critiche**

Tali risultati sperimentali sono stati validati in altre 2 test ottenendo risultati simili, inoltre sono in accordo con i principali lavori condotti nelle stesse condizioni operative ed utilizzando glucosio come *model compound*[21]. Al fine di dare maggiore enfasi al fatto che in condizioni subcritiche, a differenza delle condizioni supercritiche, è ancora molto alta la frazione di solido formatasi dal processo, di seguito si riportano le foto ottenute a fine sperimentazione con glucosio:



**Figura 12: Foto del reattore smontato a fine test**

Il gas prodotto dal processo idrotermico del glucosio rappresenta una aliquota esigua rispetto agli altri prodotti di reazione, infatti solo l'8% è dato dal gas che peraltro, in linea con la letteratura, presenta un contenuto in anidride carbonica consistente, che in alcuni test è risultata essere anche del 55%vol.

Di seguito si riporta il range di composizioni del syngas ottenuto nelle differenti prove sperimentali nelle stesse condizioni di processo:

Specie	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
%vol	10-14	53-68	15-20	0-0,	0,05-0,07	0,05-0,09

**Tabella 3: Proprietà del syngas ottenuto dalla gassificazione del glucosio in condizioni subcritiche (300 bar; 300 °C)**

L'elevata percentuale volumetrica in anidride carbonica rende il syngas poco attraente per quanto attiene il suo potere calorifico, sebbene l'elevata pressione rende molto meno impattante l'upgrading del syngas ottenuto per separazione dell'anidride carbonica. Ad ogni modo il valore aggiunto del processo idrotermico è dato dalla capacità di poter pretrattare biomasse molto umide, consentendo così di poter gassificare in condizioni ordinarie il solido ottenuto dal processo e con la possibilità di poter dare valore aggiunto dalla separazione delle molecole formatesi in fase liquida per la produzione di chemicals.

Il residuo solido carbonioso presente nel reattore è stato raccolto, unito al residuo solido recuperato dalla filtrazione delle soluzioni, seccato a 105 °C e pesato ed è risultato essere pari a circa 45 g(90g umido) e, allo stato attuale non sono ancora state effettuate analisi elementari su tali matrici al fine di valutare la sua composizione, anche se dal contenuto di carbonio nel glucosio di partenza, inferiore a quello ottenuto in uscita, lascia presagire la presenza di gruppi funzionali con ossigeno e idrogeno e quindi molecole più complesse rispetto al solo char.

Per quanto attiene alla soluzione liquida raccolta nei condensatori e quella nel reattore, vi è da evidenziare una ripartizione al 50% tra le due zone, il cui peso totale è di circa 300g. Dall'analisi di queste due matrici acquose, rappresentative del composto più abbondante formatosi dalla gassificazione in condizioni sub-critiche si è evidenziata la presenza di molecole di aldeidi e acidi carbossilici tipici dei processi di degradazione termica di zuccheri.

Per la determinazione delle aldeidi è stato usato un HPLC Agilent T. con detector DAD, mentre la separazione cromatografica è avvenuta su colonna Phenomenex Idro RP 80 con metodica analitica ottimizzata per la separazione di aldeidi e prodotti furfurilici.

Gli zuccheri e gli acidi carbossilici sono stati analizzati con sistema HPLC Dionex provvisto di RI su colonna NUCLEOGEL ION 300 OA con metodica ottimizzata per la determinazione di zuccheri, alcoli e acidi carbossilici.

I cromatogrammi presentano numerosi picchi corrispondenti ad altrettante molecole di cui non si conosce esattamente la formula. Per poter effettuare una valutazione quantitativa delle molecole generate, non disponendo degli standard analitici necessari, ogni cromatogramma è stato suddiviso in gruppi di molecole che possiedono lo stesso fattore di risposta analitico RF e per i quali si dispone degli standards di riferimento. Il dato quantitativo è stato espresso come sommatoria delle quantità dei singoli picchi ed espressi come molecola nota di riferimento per ogni porzione di cromatogramma.

Nella tabella 4 sono riportate per le due soluzioni le concentrazioni delle molecole individuate e della somma di quelle identificate con picchi simili a quelli disponibili in libreria:

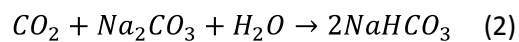
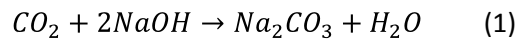
Analita	Concentrazione molecole(mg/l)	
	Interno autoclave fine prova	Dallo scarico del condensatore
<b>Glucosio</b>	1137,2	680,8
<b>Picco tipo fruttosio</b>	350,0	450,0
<b>Acido lattico</b>	145,4	246,9
<b>Acido formico</b>	93,7	391,1
<b>Acido acetico</b>	392,3	1352,8
<b>Picco tipo etanolo</b>	271,9	621,7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

Tabella 4: Concentrazioni delle specie in soluzione acquosa ottenute dal processo di gassificazione del glucosio in condizioni sub-critiche

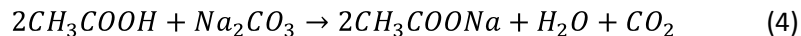
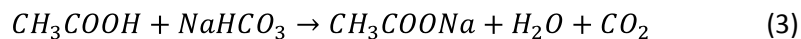
La presenza di specie aldeidiche e furaniche è in pieno accordo con i modelli proposti per i processi idrotermici dei carboidrati, così come mostrato dalla principale letteratura esistente [13,14,15,16].

Un altro set di prove sperimentali sono state condotte al fine di incrementare la resa dei prodotti gassosi e dell'idrogeno; in particolare studi di letteratura[22] hanno mostrato che la presenza di NaOH all'interno del sistema di reazione catalizza le reazioni idrotermiche, provocando un incremento della resa in gas ed in particolare per l'idrogeno prodotto, infatti la presenza di idrossido di sodio partecipa alle reazioni di cattura della CO<sub>2</sub> spostando l'equilibrio della reazione di water gas shift a destra come di seguito mostrato:

Reazioni di cattura della CO<sub>2</sub>:



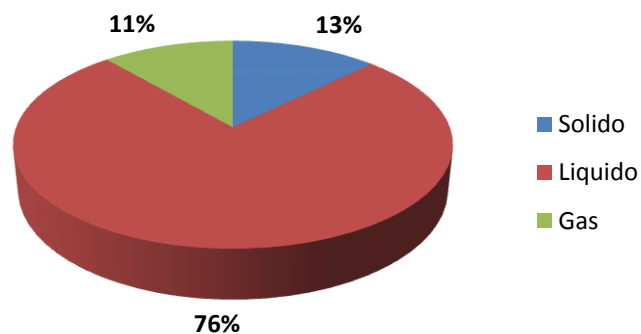
Sebbene l'effetto potrebbe sembrare nettamente positivo ai fini della produzione di gas, la presenza di NaOH può portare alla formazione di acetato di sodio e ulteriore CO<sub>2</sub> prodotta, secondo le seguenti reazioni:



Oppure un eccesso di idrossido di sodio può portare alla reazione diretta con l'acido acetico formando acetato di sodio e acqua:



I test sperimentali in presenza di idrossido di sodio allo 0.5%wt hanno permesso di validare tali ipotesi di modello, infatti rispetto alle prove condotte nelle stesse condizioni operative ma in assenza di idrossido di sodio, la percentuale di gas formatosi è superiore, mentre quella del solido diminuisce considerevolmente, come mostrato in figura 13:



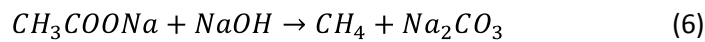
**Figura 13: Ripartizione percentuale tra le fasi formatesi durante il processo di gassificazione del glucosio in condizioni sub-critiche con NaOH 0.5%wt**

I risultati sono inoltre confermati dalle analisi sui gas prodotti che evidenziano un incremento della percentuale volumetrica in idrogeno, nonché dell’anidride carbonica ed una contestuale diminuzione del monossido:

Specie	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
%vol	14-21	65-75	5-15	1-3	0,15-0,33	0,09-0,13

**Tabella 5: Proprietà del syngas ottenuto dalla gassificazione del glucosio in condizioni subcritiche(300 bar; 300 °C) in presenza di NaOH 0,5%wt**

Nella tabella 5 si evidenzia un lieve incremento della concentrazione volumetrica di metano rispetto alle analoghe prove sperimentali in assenza di soda, tale incremento è in accordo con la letteratura[23] e giustificata dalla reazione dell’acetato di sodio con l’idrossido di sodio come di seguito mostrato:



Tale reazione diventa però significativa a temperature più elevate rispetto ai 300°C nei quali sono stati condotti i test in quanto, per tali temperature è più efficiente la reazione che porta alla decomposizione dell’acetato di sodio.

Analita	Concentrazione molecole(mg/l)	
	Interno autoclave fine prova	Dallo scarico del condensatore
Glucosio	555,1	375,0
Picco tipo fruttosio	1559,7	1930,0
Acido lattico	5425,0	5550,1
Acido formico	16250,4	15500,0
Acetato di sodio	10630,0	10350,0
Picco tipo etanolo	161,2	101,2
Picco tipo 5-idrossimetilfuraldeide	186,4	245,9
Picco tipo 2-furaldeide	50,9	38,1
Picco tipo 4-idrossibenzaldeide	75,9	108,1
Picco tipo syringaldeide	181,2	182,4

**Tabella 6: Concentrazioni delle specie in soluzione acquosa ottenute dal processo di gassificazione del glucosio in condizioni sub-critiche in presenza di NaOH allo 0,5%wt**

La tabella 6 mostra una concentrazione inferiore di glucosio rispetto agli stessi test condotti in assenza di soda e questo, insieme alla presenza di acido acetico giustifica i meccanismi di reazione (1-5); inoltre il pH delle soluzioni in presenza di idrossido di sodio si sono mantenute nel range pH 6-7, a conferma che tutta la soda viene neutralizzata dagli acidi carbonici(e quindi dalla CO<sub>2</sub>) in soluzione.



**Figura 14: Gusci di mandorle**



### 2.3 La gassificazione sub critica di biomassa lignocellulosica

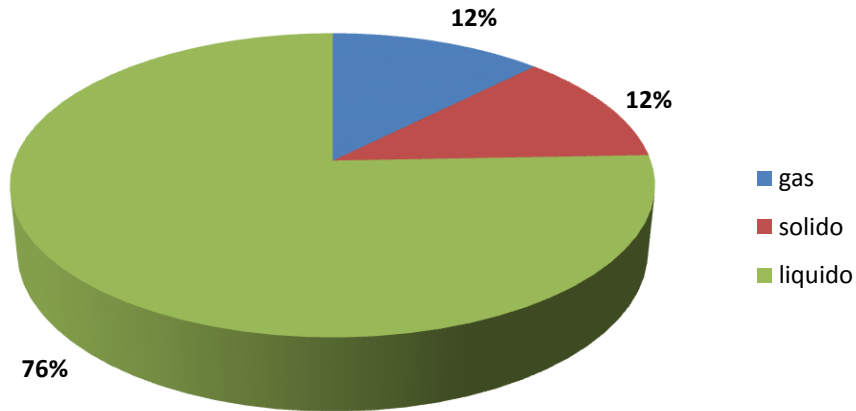
I test sperimentali in condizioni subcritiche sono stati condotti con alimentando all'interno del reattore 50g di gusci di mandorle senza alcun preventivo pretrattamento di sminuzzamento del materiale con 250ml d'acqua all'interno del reattore. Mediante l'ausilio della pompa HPLC si è alimentata a 300bar una soluzione d'acqua demi con una portata pari 2ml/min fino alla pressurizzazione del sistema. A partire da tale condizione si è cominciata la fase di riscaldamento per una durata complessiva pari a circa 2h fino a 300°C, a partire dalla quale si è alimentata acqua pressurizzata per 1h. Sulla linea di uscita dalla valvola di sicurezza sono stati montati in serie due separatori di condensa con filtro tenuti a bagno in acqua e ghiaccio ed una sacca di campionamento gas durante la prova. I separatori di condensa hanno avuto la funzione di raccogliere quantitativamente vapori e soluzione in uscita dal reattore, separandoli così dal gas. Tutto il sistema è stato preventivamente flussato con azoto per eliminare dal gas tracce di aria.

Di seguito si riportano le caratteristiche della matrice trattata con acqua in condizioni subcritiche:

Parametro	Unità misura	valore
Umidità	% w/w	8,99
Ceneri	%	1,65
Sostanza volatile	%	77,9
Carbonio fisso	%	20,45
HHV	MJ/kg dry	20,11
LHV	MJ/kg dry	18,69
Carbonio	%	47,8
Idrogeno	%	6,3
Ossigeno	%	43,6
Azoto	%	0,44
Cloro	%	0,018
Zolfo	%	0,028
Cellulosa	%	32,3
Emicellulosa	%	30,1
Lignina	%	31,2
Estrattivi	%	4,25

**Tabella 7: Caratteristiche chimico fisiche dei gusci di mandorle**

La configurazione del sistema, le modalità operative di esecuzione della prova e le caratterizzazioni analitiche sono le stesse della prova precedente. Le prove sperimentali condotte con tali matrici hanno permesso di ricavare la ripartizione percentuale tra le fasi solido, liquida, gassosa, come di seguito riportata:



**Figura 15: Ripartizione percentuale tra le fasi ottenute al termine del processo di gassificazione della biomassa in condizioni subcritiche**

Anche in questo caso, come per il model compound, valutato nel paragrafo precedente, il prodotto principale della reazione è un liquido nel quale sono disciolte sostanze organiche. Dall'analisi di queste due matrici acquose, rappresentative del composto più abbondante formatosi dalla gassificazione in condizioni sub-critiche si è evidenziata la presenza di molecole di aldeidi e acidi carbossilici tipici dei processi di degradazione termica di zuccheri.

Per la determinazione delle aldeidi è stato usato un HPLC Agilent T. con detector DAD, mentre la separazione cromatografica è avvenuta su colonna Phenomenex Idro RP 80 con metodica analitica ottimizzata per la separazione di aldeidi e prodotti furfurilici.

Gli zuccheri e gli acidi carbossilici sono stati analizzati con sistema HPLC Dionex provvisto di RI su colonna NUCLEOGEL ION 300 OA con metodica ottimizzata per la determinazione di zuccheri, alcoli e acidi carbossilici.

I cromatogrammi presentano numerosi picchi corrispondenti ad altrettante molecole di cui non si conosce esattamente la formula. Per poter effettuare una valutazione quantitativa delle molecole generate, non disponendo degli standard analitici necessari, ogni cromatogramma è stato suddiviso in gruppi di molecole che possiedono lo stesso fattore di risposta analitico RF e per i quali si dispone degli standards di riferimento. Il dato quantitativo è stato espresso come sommatoria delle quantità dei singoli picchi ed espressi come molecola nota di riferimento per ogni porzione di cromatogramma.

Nella tabella 8 sono riportate per le due soluzioni, quella ottenuta a fine prova all'interno dell'autoclave e quella di recupero dal condensatore, le concentrazioni delle molecole identificate con picchi simili a quelli disponibili in libreria:

Analita	Concentrazione molecole(mg/l)	
	Interno autoclave fine prova	Dallo scarico del condensatore
Glucosio	31,2	10,8
Xilosio	74,4	45
Acido lattico	216,1	80,4
Acido formico	503,3	34519
Acido acetico	10185,7	6371,2
Glicerolo	119,1	81,8
Picco tipo etanolo	338,8	142,8
Picco tipo 5-idrossimetilfuraldeide	75,1	103,2
Picco tipo 2-furaldeide	57,7	114,6
Picco tipo 4-idrossibenzaldeide	731,3	884,2
Picco tipo syringaldeide	1041,9	2950,6

**Tabella 8: Concentrazioni delle specie in soluzione acquosa ottenute dal processo di gassificazione della biomassa selezionata in condizioni sub-critiche**

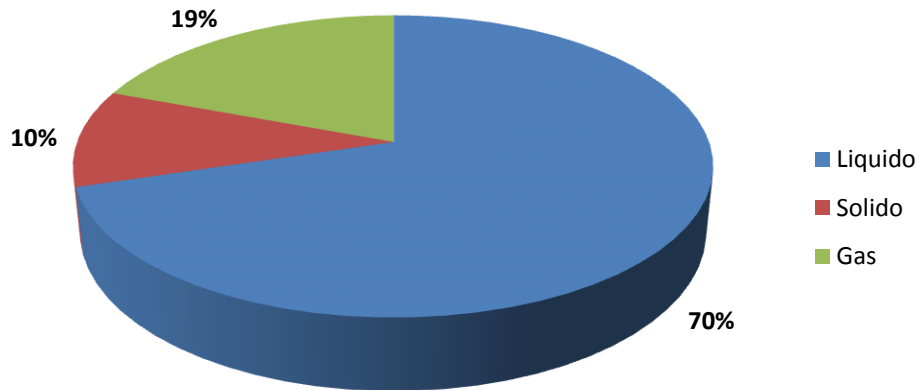
La tabella 8 mostra la presenza di glucosio all'interno del sistema di alimentazione a conferma del fatto che esso può rappresentare l'intermedio principale delle reazioni di gassificazione in condizioni idrotermiche, sebbene la sua presenza in concentrazioni inferiori rispetto alla prova condotta con glucosio lascia intendere che l'effetto dei metalli contenuti nelle ceneri catalizza la reazione di gassificazione ed riforma, questo è confermato peraltro da un minore contenuto di solido totale ottenuto a fine prova e da un maggiore quantitativo in fase gas, sebbene prove dedicate in questa direzione sono necessarie per la comprensione della fenomenologia.

Di seguito si riporta il range di composizioni per i diversi gas presenti in fase gassosa ottenute da diverse prove replicate nelle stesse condizioni operative:

Specie	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
%vol	5-10	45-75	5-10	1-3	0-0,05	0-0,06

**Tabella 9: Proprietà del syngas ottenuto dalla gassificazione della biomassa selezionata in condizioni subcritiche (300 bar; 300 °C)**

Rispetto alle prove condotte con glucosio si evidenzia una percentuale maggiore di anidride carbonica e di metano nel syngas a fronte di una marcata riduzione del contenuto in monossido di carbonio. Le stesse prove sperimentali condotte in presenza dello 0.5%wt di idrossido di sodio hanno permesso di confermare la propensione dello stesso quale catalizzatore, nonché sequestratore di anidride carbonica. Infatti la percentuale in fase ottenuta a fine prova è risultata essere, in media, pari al 19%, contro il 12% ottenuto in sua assenza, come di seguito mostrato:



**Figura 16: Ripartizione percentuale tra le fasi ottenute al termine del processo di gassificazione della biomassa in condizioni subcritiche in presenza di NaOH allo 0,5%wt**

Molto importante è il ruolo che assume il catalizzatore in fase omogenea per quanto attiene la tipologia di fase liquida formatasi; il glucosio è presente in soluzione in concentrazione minore (a parità di tempo di prova) e questo sintomo di un maggior avanzamento delle reazioni idrolitiche, ma anche la presenza di acetato di sodio, viceversa assente quando le prove sono condotte in assenza di catalizzatore, implica l'avanzamento delle reazioni (1-6). I risultati analitici sulle soluzioni liquide contenute nel reattore a fine prova e sulla soluzione liquida ottenuta dal condensatore, sono mostrati nella tabella 10:

Analita	Concentrazione molecole(mg/l)	
	Interno autoclave fine prova	Dallo scarico del condensatore
Glucosio	10,6	30,1
Xilosio	27,1	40,0
Picco tipo fruttosio	201,2	303,2
Acido lattico	1595,2	1800,3
Acido formico	5240,1	11400,6
Acetato di sodio	9850,2	17900,2
Picco tipo etanolo	21,0	5,0
Picco tipo 5-idrossimetilfuraldeide	270,0	351,2
Picco tipo 2-furaldeide	44,0	70,6
Picco tipo 4-idrossibenzaldeide	96,0	461,4
Picco tipo syringaldeide	250,3	670,9

**Tabella 10: Concentrazioni delle specie in soluzione acquosa ottenute dal processo di gassificazione della biomassa selezionata in condizioni sub-critiche in presenza di NaOH allo 0.5%wt**

Per quanto attiene alla qualità del gas, la presenza di idrossido di sodio, nelle condizioni operative di indagine, comporta un incremento relativo di circa il 6-7%vol. per l'idrogeno, così come per l'anidride carbonica, mentre per il monossido di carbonio si riscontrano lievi diminuzioni nella sua percentuale relativa in miscela.

Specie	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
%vol	10-17	65-80	3-8	2-4	0,1-0,13	0,1-0,14

**Tabella 11: Proprietà del syngas ottenuto dalla gassificazione della biomassa selezionata in condizioni subcritiche (300 bar; 300 °C) in presenza dello 0,5%wt**

Gli idrocarburi paraffinici presenti in fase gas, metano, etano e propano, presentano lievi incrementi nella loro composizione volumetrica.

## Conclusioni

I processi idrotermici consentono di poter processare matrici molto umide quali le biomasse tal quali, i fanghi di digestione, microalghe etc., evitando di dover preventivamente essiccare tali matrici, inoltre lo stesso produce un gas di sintesi che si trova ad elevate pressioni e pertanto, non solo si presta bene ad operazioni di recupero energetico per espansione, ma e soprattutto, permette di poter ottenere sostituti del gas naturale a pressioni idonee all'immissione in rete nazionale di distribuzione, inoltre le operazioni di assorbimento della CO<sub>2</sub> risultano facilitate dalle condizioni operative. Le condizioni operative dei processi idrotermici sono tali da formare soluzioni liquide che contengono composti organici per oltre il 70%wt rispetto all'alimentato e pertanto possono avere una valenza non solo per il pretrattamento del solido, ma e soprattutto per ottenere soluzioni acquose che contengono costituenti fondamentali, intermedi o materie prime, che hanno valenza economica nell'industria chimica, quali i furfurali che possono rappresentare un importante intermedio utilizzabile per la chimica agraria o per la produzione della Lycra(PoliTHF); inoltre nell'ambito della produzione di polimeri speciali, i furfurali possono essere utilizzati nella sintesi del acido furandicarbossilico che può sostituire l'acido tereftalico utilizzato come monomero nella produzione del polietilentereftalato(PET) o infine come intermedio ad alto valore aggiunto per la chimica fine ed in particolare nella sintesi degli alchilfluorurati. Variando temperatura e tipologie di catalizzatori è possibile ottenere biofuels, liquidi o gassosi e, per quest'ultimo caso spostare le reazioni verso la produzione di biometano e/o bioidrogeno, con conseguenti vantaggi economici di processo rispetto ai processi convenzionali di pirolisi e gassificazione, sebbene con rese in fase gassosa dell'ordine 8-15%wt rispetto alla matrice di partenza.

La sperimentazione è stata condotta utilizzando come materia prima la biomassa tal quale ed il glucosio quale model compound, permettendo di verificare le ripartizioni relative tra le fasi ottenute dall'upgrading idrotermico di tali matrici, la qualità e la composizione del syngas nonché, la qualificazione della matrice liquida ottenuta, con l'identificazione delle principali specie che possono avere elevato valore aggiunto nell'industria chimica, come sostituti di prodotti di sintesi.

Molte sono ancora le criticità per un sviluppo su più ampia scala, tra questi i più importanti sono l'alimentazione, la carica di solido, il trasferimento di calore ed il suo recupero, le impurità contenute nelle matrici, la formazione di solido ed disattivazione dei catalizzatori e l'effetto parete e pertanto, diversi sono ancora gli sforzi da fare nell'ambito della ricerca per sostenere lo sviluppo industriale anche se le prospettive di sviluppo tecnologico rendono molto attraente il processo sia come processo di pretrattamento finalizzato alla produzione di solido più facilmente gassificabile con le tecnologie attualmente disponibili, ma soprattutto, nell'ambito della qualificazione del residuo liquido contenente intermedi organici ad elevato valore per l'industria chimica.

## Bibliografia

- [1] F. J. Armellini, Phase Equilibria and Precipitation Phenomena of Sodium Chloride and Sodium Sulfate in Sub- and Supercritical Water, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1993. <http://hdl.handle.net/1721.1/12552>;
- [2] Kruse A, Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant properties and synthesis reactions. *Journal of Supercritical Fluids* 2007;39:362-80;
- [3] Bröll D, Kaul C, Krämer A, Krammer P, Richter T, Jung M, et al. Chemistry in supercritical water. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1999;38:2998-3014;
- [4] Krammer P, Vogel H. Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids* 2000;16:189-206;
- [5] Kritzer P, Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal* 2001;83:207-14;
- [6] Bröll D, Kaul C, Krämer A, Krammer P, Richter T, Jung M, et al. Chemistry in supercritical water. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1999;38:2998-3014;
- [7] Bermejo MD, Cocero MJ. Destruction of an industrial wastewater by supercritical water oxidation in a transpiring wall reactor. *Journal of Hazardous Materials* 2006;B137:965-71;
- [8] Kruse A, Maniam P, Spieler F. Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 2. Model compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007;46:87e96;
- [9] Kruse A, Gawlik A. Biomass conversion in water at 330e410 °C and 30e50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2003; 42:267e79;
- [10] Speck JC. The Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein transformation. *Advance Carbohydrate Chemistry* 1953;13:63;
- [11] Kabyemela BM, Adschiri T, Malaluan RM, Arai K. Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1997;36:1552e8;
- [12] Saqib Sohail Toor, Lasse Rosendahl, Andreas Rudolf. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* 36 (2011) 2328e2342;
- [13] Antal MJ, Mok WSL. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. *Carbohydrate Research* 1990;199: 91-109;
- [14] Srokol Z, Bouche AG, Estrik AV, Strik RCJ, Maschmeyer T, Peters JA. Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds. *Carbohydrate Research* 2004;339:1717-26;
- [15] Bonn G, Bobleter O. Determination of the hydrothermal degradation products of d-(U-14C) glucose and d-(U-14C) fructose by TLC. *Journal of Radioanalytical Chemistry* 1983;79:171-7;
- [16] Boon JJ, Pastorova I, Botto RE, Arisz PW. Structural studies on cellulose pyrolysis and cellulose char by PYMS, PYGCMS, FTIR, NMR and by wet chemical techniques. *Biomass and Bioenergy* 1994;7:25-32;
- [17] Bobleter O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Polymer Science* 1994;19:797e841;
- [18] Liu A, Park YK, Huang Z, Wang B, Ankumah RO, Biswas PK. Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells. *Energy & Fuels* 2006;20:446-54;
- [19] Wahyudiono, Kanetake T, Sasaki M, Goto M. Decomposition of a lignin model compound under hydrothermal conditions. *Chemical Engineering Technology* 2007;30(8):1113e22;
- [20] Zhang B, Huang HJ, Ramaswamy S. Reaction kinetics of the hydrothermal treatment of lignin. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2008;147:119e31;
- [21] Douglas C. Elliott. Catalytic hydrothermal gasification of biomass. Published online April 14, 2008 in Wiley InterScience, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2:254–265 (2008);
- [22] Rattana Muangrat, Jude A. Onwudili, Paul T. Williams. Reaction products from the subcritical water gasification of food wastes and glucose with NaOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Bioresource Technology* 101 (2010) 6812–6821;

[23] Quitain, A.T., Faisal, M., Kang, K., Daimon, H., Fujie, K.,. Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes. *J. Hazard Mater.* 93, 209–220 (2002)