

Ricerca di Sistema elettrico



Produzione da fanghi civili di hydrocrude utilizzabile a fini energetici. Studio di processi idrotermali, ottimizzazione della produzione di frazioni liquide e upgrading dei prodotti risultanti. Confronto con frazioni liquide ottenute mediante altri processi termochimici. (LA 5.6)

Benedetta de Caprariis

Marco Scarsella

Paolo De Filippis

Alessandro Amadei

DIPARTIMENTO
INGEGNERIA CHIMICA
MATERIALI AMBIENTE



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Produzione da fanghi civili di hydrocrude utilizzabile a fini energetici. Studio di processi idrotermali, ottimizzazione della produzione di frazioni liquide e upgrading dei prodotti risultanti. Confronto con frazioni liquide ottenute mediante altri processi termochimici. (LA 5.6)

Benedetta de Caprariis, Marco Scarsella, Paolo de Filippis, Alessandro Amadei
(Dipartimento Ingegneria Chimica Materiali Ambiente Università degli Studi di Roma Sapienza)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Linea di attività: 5.6

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work Package: Davide Mattioli, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Dipartimento Ingegneria Chimica Materiali Ambiente Università degli Studi di Roma Sapienza

Mese inizio previsto: Gennaio 2023

Mese inizio effettivo: Gennaio 2023

Mese fine previsto: Dicembre 2024

Mese fine effettivo: Dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione.

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti	5
3	Prodotti attesi	7
4	Prodotti sviluppati	8
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	9
6	Sintesi delle attività svolte	10
7	Dettaglio delle attività svolte.....	101
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	18
9	Pubblicazioni scientifiche.....	19
10	Eventi di disseminazione	20

Indice delle figure

Figura 1 – Fasi della attività svolta.....	11
Figura 2 – Contenuto di azoto nei bio-oli di pirolisi dopo upgrading.....	13
Figura 3 – Contenuto di azoto nei bio-oli di HTL dopo upgrading.....	13
Figura 4 – Contenuto di ossigeno nei bio-oli di pirolisi dopo upgrading.....	14
Figura 5 – Contenuto di ossigeno nei bio-oli di HTL dopo upgrading.....	14
Figura 6: Risultati GC-MS degli oli di pirolisi.....	15
Figura 7: Risultati GC-MS degli oli di HTL.....	16

Indice delle tabelle

Tabella 1 – Analisi elementare dei bio-oli da pirolisi e da HTL.....	12
--	----

1 Risultati attesi

- 1.1. Ottimizzazione del processo di liquefazione idrotermale (HTL) allo scopo di massimizzare la produzione di hydro-crude da fanghi di depurazione civili.
- 1.2. Analisi della qualità dell'hydro-crude ottenuto nelle condizioni ottimizzate.
- 1.3. Definizione delle condizioni di processo che assicurino al contempo alte rese in hydro-crude e una qualità del prodotto adeguata alla sua utilizzazione a scopi energetici.
- 1.4. Confronto tra le caratteristiche dell'hydro-crude con l'olio di pirolisi ottenuto presso l'ENEA dal medesimo fango di depurazione civile.
- 1.5. Studio di un processo di upgrading dell'hydro-crude prodotto da fanghi di depurazione civili.
- 1.6. Applicazione del processo di upgrading studiato all'olio di pirolisi prodotto presso l'ENEA allo scopo di valutare le caratteristiche energetiche dei due prodotti
- 1.7. Studio dell'utilizzo della frazione acquosa proveniente da HTL e da pirolisi nel processo di upgrading.

2 Risultati ottenuti

- 1.1. In riferimento al risultato atteso 1.1, è stata effettuata l'ottimizzazione del processo di liquefazione idrotermale (HTL) allo scopo di massimizzare la produzione di hydro-crude da fanghi di depurazione civili. Sulla base delle prove effettuate sono state individuate le condizioni di temperatura e tempo che consentono, per il fango su cui si opera, di ottenere la massima resa in bio-olio. Le condizioni definite sono le seguenti: temperatura: 330 °C; tempo: 20 minuti; resa in bio-olio: 22% wt db; recupero energetico: 47 %. Tale studio preliminare, insieme al seguente 2.2 risulta necessario in quanto le condizioni di processo normalmente adottate su altre tipologie di biomassa non necessariamente possono essere applicate ai fanghi di depurazione civili, alla luce delle loro caratteristiche composizionali.
- 1.2. A completamento dello studio quantitativo (resa in hydro-crude) è stata analizzata la qualità dell'hydro-crude ottenuto nelle condizioni di processo ottimizzate (risultato atteso 1.2). Attraverso l'analisi elementare, la determinazione del potere calorifico superiore, l'analisi termogravimetrica e la composizione in classi di composti organici (mediante GC-MS) è stato possibile valutare la qualità dell'hydro-crude e anche dell'olio di pirolisi proveniente da ENEA per una loro applicazione a scopi energetici.
- 1.3. I risultati ottenuti nei punti precedenti hanno permesso di definire le condizioni del processo HTL condotto sui fanghi di depurazione civili che rappresentino un compromesso ottimale tra la resa in hydro-crude e la sua qualità valutata con l'obiettivo di un suo utilizzo a scopi energetici (risultato atteso 1.3).
- 1.4. Relativamente al risultato atteso 1.4 (Confronto tra le caratteristiche dell'hydro-crude con l'olio di pirolisi ottenuto presso l'ENEA dal medesimo fango di depurazione civile) si rimanda al risultato ottenuto 2.2.
- 1.5. Studio di un processo di upgrading dell'hydro-crude prodotto da fanghi di depurazione civili. L'ottenimento di tale risultato (risultato atteso 1.5) ha richiesto una analisi preliminare della letteratura scientifica relativa all'upgrading di hydro-crude e bio-oli, generalmente effettuato mediante processi di hydrotreating volti ad agire su proprietà chimico-fisiche e chimiche (viscosità, densità, stabilità, contenuto di ossigeno, contenuto di eteroatomi, composizione chimica, potere calorifico superiore) dei prodotti in modo da avere una migliore rispondenza alle specifiche previste per i combustibili di origine fossile. Sulla base di tale analisi della letteratura e delle esperienze di ricerca pregresse presso i nostri laboratori è stato studiato un processo di upgrading in condizioni idrotermali in presenza di catalizzatori opportuni e di metalli zerovalenti in grado di generare idrogeno nelle condizioni adottate.
- 1.6. In riferimento al risultato atteso 1.6, il processo di upgrading studiato è stato applicato all'upgrading dell'olio di pirolisi prodotto dal medesimo fango di depurazione civile presso l'ENEA. Questo ha permesso di comparare, per i due prodotti potenzialmente destinati entrambi alla produzione di combustibili liquidi, le caratteristiche chimico-fisiche e composizionali derivanti dall'upgrading proposto, valutandone i vantaggi al fine di una applicazione in campo energetico.
- 1.7. Riguardo il risultato atteso 1.7, è stata valutata la valorizzazione dell'organico disciolto nella frazione acquosa proveniente dal processo HTL, così come nella analoga acqua di pirolisi, utilizzando tali frazioni acquose nel processo di upgrading mediante HTL. I risultati ottenuti, seppur estremamente interessanti, meritano ulteriori approfondimenti e una più vasta sperimentazione.

3 Prodotti attesi

- Rapporto tecnico: Produzione da fanghi civili di hydrocrude utilizzabile a fini energetici. Studio di processi idrotermali, ottimizzazione della produzione di frazioni liquide e upgrading dei prodotti risultanti. Confronto con frazioni liquide ottenute mediante altri processi termochimici.

4 Prodotti sviluppati

- Rapporto tecnico: Produzione da fanghi civili di hydrocrude utilizzabile a fini energetici. Studio di processi idrotermali, ottimizzazione della produzione di frazioni liquide e upgrading dei prodotti risultanti. Confronto con frazioni liquide ottenute mediante altri processi termochimici.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Nessuno scostamento.

6 Sintesi delle attività svolte

Lo studio si è concentrato sulla produzione di bio-olio (hydro-crude) mediante liquefazione idrotermale (HTL) di fanghi di depurazione civili e sul confronto con il bio-olio ottenuto presso l'Enea dai medesimi fanghi attraverso processi di pirolisi (olio di pirolisi). Entrambi i prodotti, per le loro simili caratteristiche chimico-fisiche e reologiche, necessitano di un trattamento di upgrading per essere utilizzati come un drop-in fuel, particolarmente a causa dell'elevato contenuto di eteroatomi, come azoto e ossigeno, e del basso grado di saturazione dei legami carbonio-carbonio. Considerando i processi tradizionali di upgrading, come l'hydrotreating, generalmente costosi e tecnicamente complessi, richiedendo l'utilizzazione di idrogeno ad alte pressioni e temperature, la successiva parte della ricerca svolta si è concentrata sullo studio di un processo di upgrading più sostenibile. Il processo studiato si basa sull'impiego di metalli zerovalenti, in particolare ferro e zinco, che grazie alle loro proprietà redox possono generare, mediante reazione con l'acqua presente in condizioni idrotermali, idrogeno attivo per i processi di idrodeossigenazione, idrodesolforazione e idrodeazotazione. Tali metalli sono stati utilizzati per l'HTL sia da soli, sia in combinazione con catalizzatori di hydrotreating a base di cobalto e molibdeno.

7 Dettaglio delle attività svolte

I risultati della presente LA 5.6 hanno innanzitutto consentito di confrontare il processo di pirolisi con quello di liquefazione idrotermale realizzato sul medesimo fango di depurazione civile, attraverso il calcolo delle rese e la caratterizzazione delle frazioni liquide (hydro-crude e olio di pirolisi) ottenute. È stato inoltre definito un processo di upgrading più sostenibile di quelli di hydrotreating, basato sull'uso di condizioni idrotermali con l'utilizzo di metalli zerovalenti come generatori di idrogeno e catalizzatori di idrodesolforazione a base cobalto/molibdeno

Le diverse fasi della attività sperimentale sono riassunte in Figura 1.

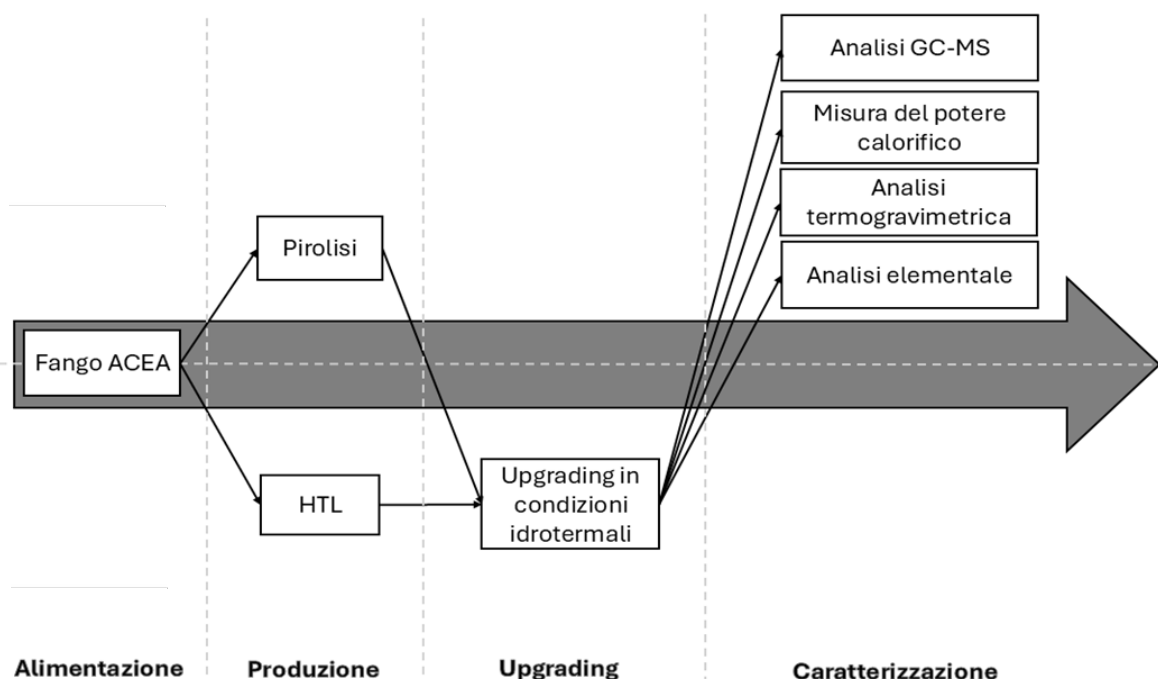


Figura 1 – Fasi della attività svolta

Una volta analizzato il campione di fango in esame, caratterizzato da un'elevata concentrazione di ceneri (36,8%), esso è stato sottoposto ad un processo di liquefazione idrotermale nelle condizioni ottimizzate. L'hydrocrude ottenuto ha mostrato una riduzione nei rapporti N/C e O/C rispetto al fango iniziale. Il bio-olio da pirolisi, prodotto presso l'Enea, ha presentato concentrazioni più elevate di zolfo e azoto rispetto a quello da HTL, poiché in quest'ultimo processo può essere favorita la formazione di composti solforati e azotati solubili nella fase acquosa. In Tabella 1 sono riportate le analisi elementari relative ai due bio-oli.

Tabella 1 – Analisi elementare dei bio-oli da pirolisi e da HTL

	Olio di pirolisi	Olio di HTL
N (wt %)	8 ± 0,37	4,08 ± 0,49
C (wt %)	67,5 ± 1,9	69,3 ± 0,14
H (wt %)	7 ± 0,25	7,3 ± 0,16
S (wt %)	0,07 ± 0,08	N.R.*
O (wt %)	17,37 ± 2,3	19,4 ± 0,6

Il biochar ottenuto dalla pirolisi è risultato valorizzabile come adsorbente, grazie alla sua concentrazione di carbonio fisso, mentre l'hydrochar, più concentrato in composti inorganici, potrebbe prestarsi al recupero di fosforo e metalli target. Dal punto di vista energetico, la fase gassosa è risultata valorizzabile solo nel caso della pirolisi, poiché quella di HTL è composta quasi totalmente da CO₂. Per quanto riguarda la fase acquosa, la pirolisi ha prodotto un'effluente ricco di composti organici solubili. Per le fasi acquose dell'HTL, si ha un contenuto di organici solubili inferiore.

Sia sull'hydro-crude che sull'olio di pirolisi sono stati effettuati test di upgrading in condizioni idrotermali a 330 °C per 3 ore. Tali condizioni sono state scelte sulla base di studi riportati in letteratura sull'uso di metalli zerovalenti come generatori di idrogeno in condizioni idrotermali. Il processo di HTL ha prodotto una fase solida, dovuta ai fenomeni di ripolimerizzazione dell'olio, una fase gas, una fase acquosa e il bio-olio upgradato. L'impiego del ferro come donatore di idrogeno, in accordo con la letteratura, ha permesso di ottenere rese in olio maggiori per entrambi i bio-oli: ciò può essere spiegato in quanto l'ossidazione del metallo in condizioni idrotermali a temperature superiori a 300 °C genera idrogeno attivo che limita la formazione di char. L'uso di catalizzatori di idrogenazione ha inoltre portato ad un aumento dei rapporti H/C nei bio-oli. Per quanto riguarda l'azoto, si osserva una generale riduzione rispetto all'olio non upgradato, particolarmente marcata per il bio-olio ottenuto da pirolisi. Nei bio-oli upgradati da pirolisi, infatti, si arriva a dimezzare la quantità di azoto rispetto a quello di partenza, passando da 8% fino a 3,6%.

L'effetto combinato tra donatori di idrogeno e catalizzatori di idrodesolforazione ha prodotto i risultati migliori: il catalizzatore presolfato, quando utilizzato in combinazione con lo zinco, ha mostrato una rimozione pari al 55% dell'azoto presente nel bio-olio ottenuto dalla pirolisi e di circa il 30% per l'olio ottenuto da HTL. Nelle Figure 2 e 3 sono riportate le percentuali di azoto presenti nei prodotti dopo upgrading.

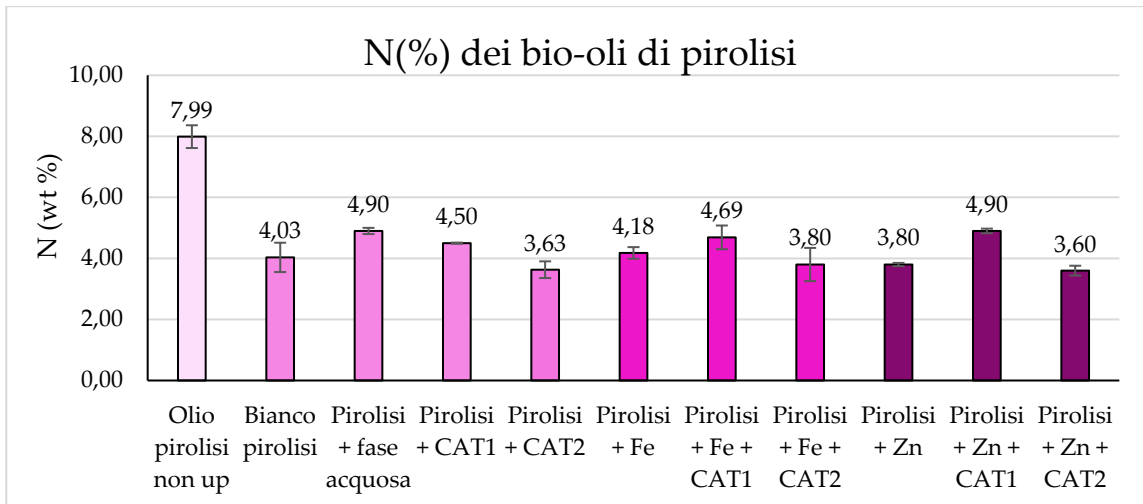


Figura 2 - Contenuto di azoto nei bio-oli di pirolisi dopo upgrading

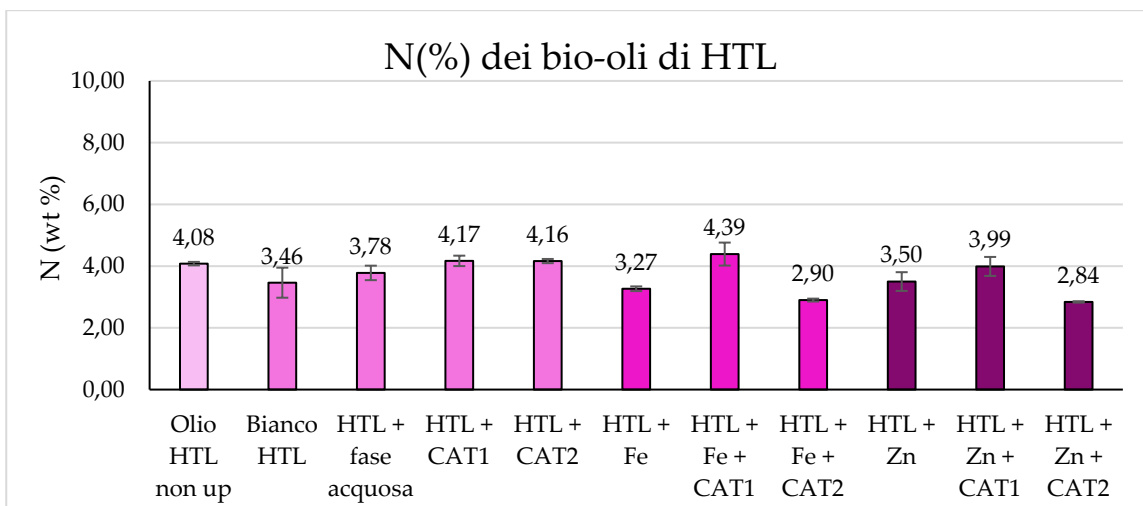


Figura 3 - Contenuto di azoto nei bio-oli di HTL dopo upgrading

Come osservato in Figura 4 e in Figura 5, tutte le prove di upgrading portano ad una riduzione del contenuto di ossigeno rispetto all'olio non trattato, passando per gli oli di pirolisi da 17,4% fino ad un minimo di 8,1% e per gli oli di HTL da 19,4% ad un minimo di 7,5%. Anche riguardo alla riduzione del contenuto di ossigeno, i risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando il catalizzatore Co/Mo in combinazione con zinco per l'olio di pirolisi o ferro per l'olio di HTL, con una riduzione del contenuto di ossigeno per entrambi superiore al 50%.

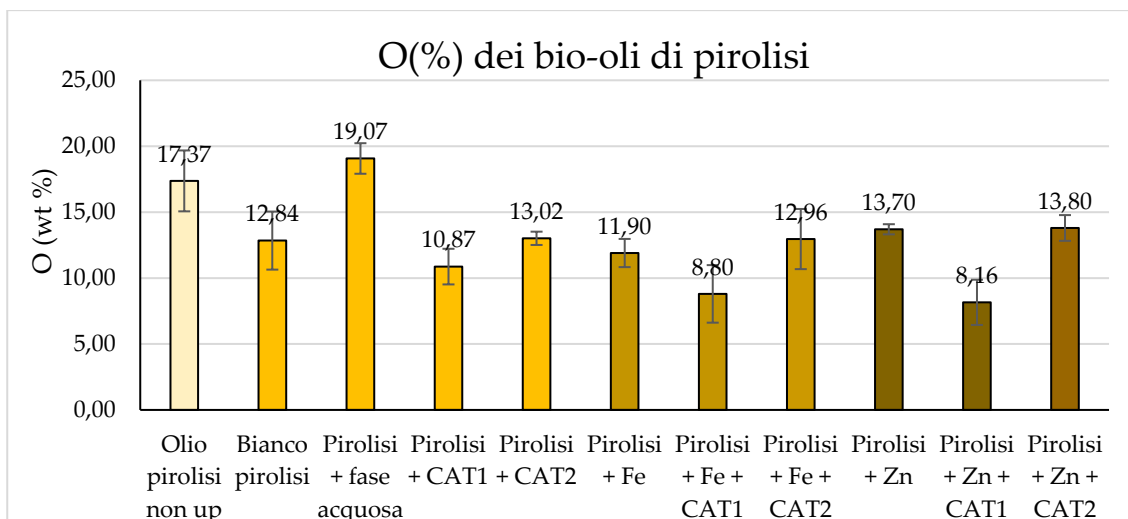


Figura 4 - Contenuto di ossigeno nei bio-oli di pirolisi dopo upgrading

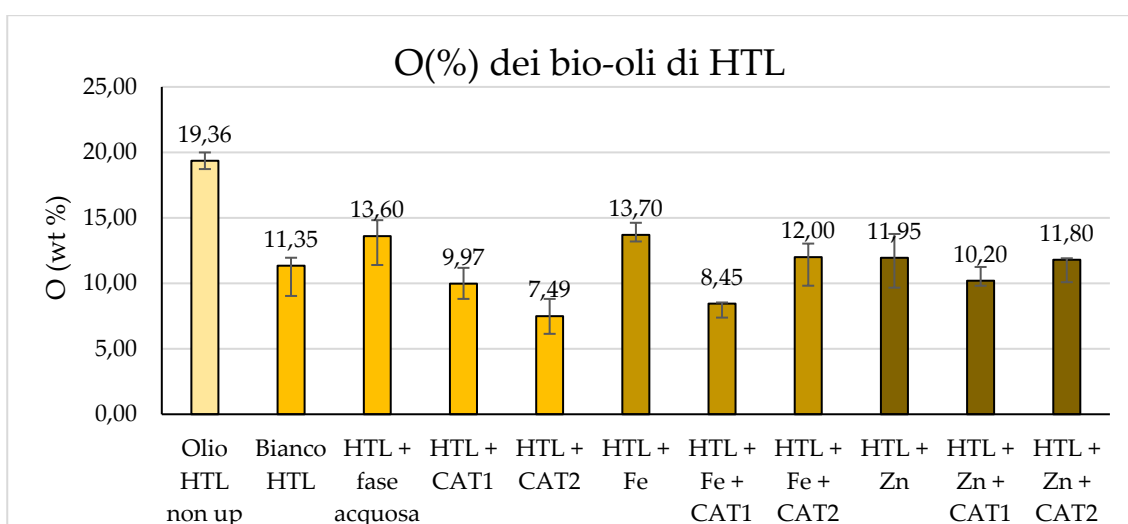


Figura 5 - Contenuto di ossigeno nei bio-oli di HTL dopo upgrading

La qualità dei bio-oli upgradati è stata confermata anche dalle misure del potere calorifico superiore: si sono ottenuti bio-oli con valori di HHV compresi tra 36 e 38 MJ/kg, partendo da un valore iniziale di 33 MJ/kg. Il calcolo delle efficienze energetiche del processo di upgrading, rapportate al contenuto energetico degli oli non trattati, ha portato a valori compresi tra il 63 al 88%. Nonostante la perdita di parte del bio-olio che polimerizza a char o si converte in composti solubili in fase acquosa, l'aumento della densità energetica dei prodotti finali compensa le rese non unitarie del processo. Le curve di distillazione (TBP) degli oli upgradati e non upgradati hanno evidenziato un aumento della frazione di cherosene e una riduzione di quella di gasolio, che comunque resta predominante. Dalle curve di distillazione si evince che la formazione di char in fase di upgrading non è dovuta alla precipitazione della frazione residua nell'olio, in quanto non si ha una riduzione dei volumi distillati alle temperature finali della curva TBP, ma piuttosto alla ripolimerizzazione delle molecole costituenti l'olio. Dunque, si può concludere che, l'aumento della densità energetica degli oli trattati non è attribuibile alla separazione di una frazione residua, ma ad un generale incremento della qualità, dovuto alla riduzione degli eteroatomi presenti, che determina un aumento del potere calorifico. L'analisi GC-MS ha rilevato che, con l'aggiunta di donatori di idrogeno e catalizzatori, si ha una diminuzione della frazione degli acidi grassi, con conseguente formazione, a seguito di

processi di decarbossilazione, di idrocarburi alifatici. La conversione degli acidi grassi e delle ammidi in n-paraffine a 330 °C ed in presenza di idrogeno sembra trovare supporto anche in letteratura. Nelle figure 6 e 7 sono riportati i risultati delle analisi GC-MS eseguite.

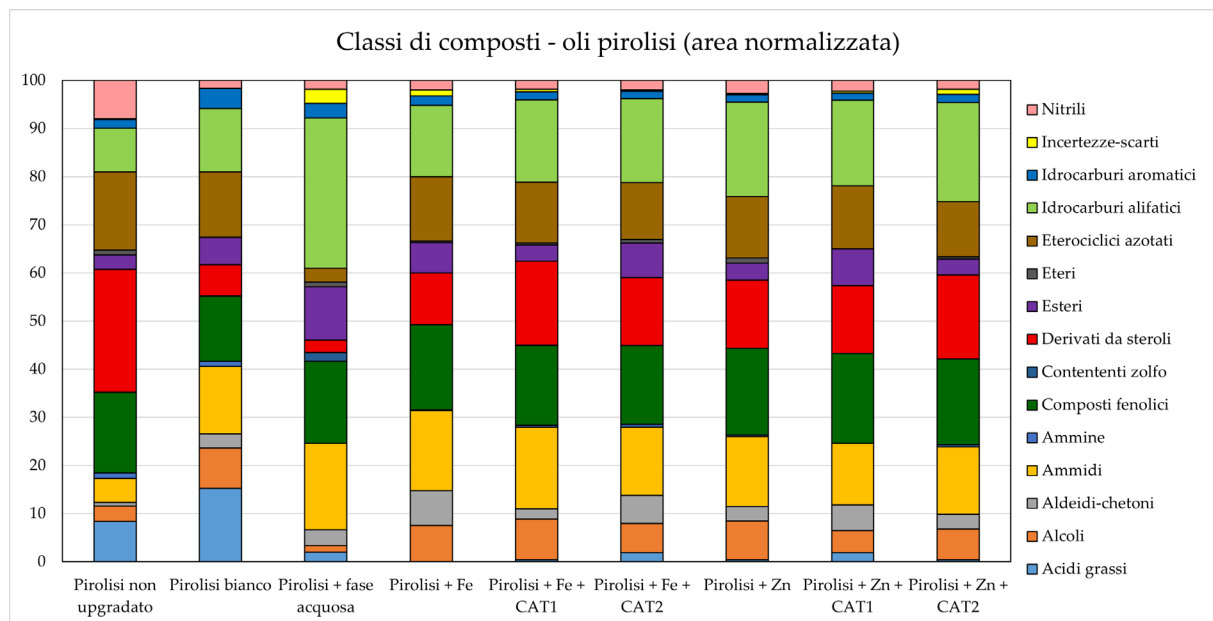


Figura 6: Risultati GC-MS degli oli di pirolisi

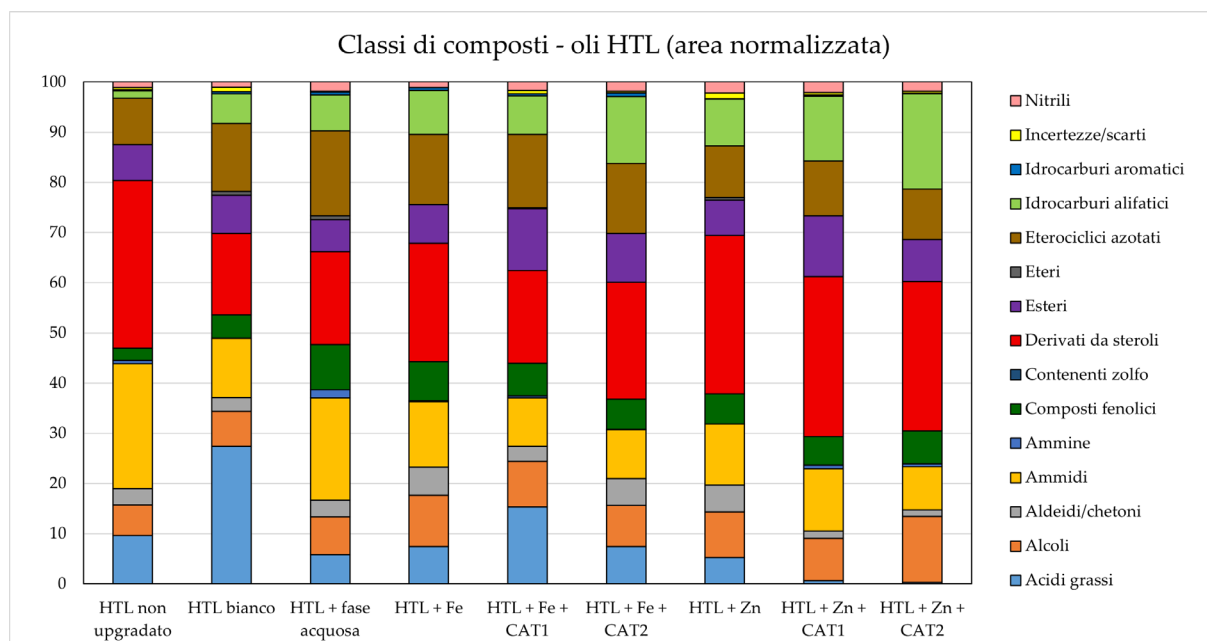


Figura 7: Risultati GC-MS degli oli di HTL

Complessivamente, l'effetto sinergico tra zinco e catalizzatore presolfurato è emerso come la soluzione più efficace, garantendo un buon compromesso tra resa, potere calorifico e contenuto di idrocarburi alifatici, oltre ai rapporti N/C, H/C e O/C.

Un risultato particolarmente interessante è emerso dall'upgrading dell'olio di pirolisi con l'acqua di pirolisi ottenuta nel suo stesso processo produttivo. In questo caso si è avuta la

massima resa di olio upgradato, pari al 91%, attribuibile alla reazione e al conseguente trasferimento in fase olio degli organici disciolti nella fase acquosa. Questo olio si è distinto per l'elevato contenuto di idrocarburi alifatici (31,17%), ma ha presentato anche un'elevata concentrazione di ossigeno, probabilmente dovuta all'abbondanza di organici ossigenati disciolti nella fase acquosa. Di conseguenza, il suo potere calorifico è risultato inferiore a quello del bio-olio non trattato. Per migliorare questo aspetto, alla luce dei risultati ottenuti, si potrebbe considerare di effettuare questo test di upgrading utilizzando il catalizzatore fresco insieme allo zinco. Questa soluzione si inserisce all'interno di un modello di economia circolare, con l'obiettivo di ridurre al minimo le perdite di materiale organico generate durante il processo di pirolisi.

I livelli di ossigeno e azoto raggiunti nei bio-oli con il processo di upgrading richiedono comunque un successivo processo di hydrotreating in raffineria. Questo processo di upgrading può essere quindi considerato un pretrattamento volto a ridurre la concentrazione di azoto e ossigeno, facilitando così l'ingresso del bio-olio in raffineria e migliorando l'efficienza dell'idrotrattamento rispetto a un bio-olio non trattato. I valori di rimozione dell'azoto sono particolarmente rilevanti poiché i composti azotati risultano essere i più recalcitranti ai processi di hydrotreating. Di conseguenza, la riduzione del contenuto di azoto rappresenterebbe un parametro essenziale per determinare l'idoneità dei bio-oli all'accesso in raffineria. Ad esempio, un bio-olio ottenuto dal processo di pirolisi dei fanghi, con un contenuto di azoto dell'8% in peso, richiederebbe un numero elevato di riciccoli di idrogeno, rendendo il processo di hydrotreating impraticabile. Invece per bio-olio pretrattato, con un contenuto di azoto del 3% in peso, il processo in presenza di riciccoli di idrogeno utilizzato sarebbe praticabile. Un aspetto positivo del processo di upgrading in condizioni idrotermali è la rimozione di zolfo, che deve essere rimosso al fine di preservare i catalizzatori utilizzati nei successivi processi di raffineria.

Una soluzione alternativa riguarderebbe la possibilità di un blending con combustibili fossili. Per esempio, la bassa concentrazione di zolfo, riscontrata in tutti i bio-oli, li renderebbe adatti per essere miscelati nei carburanti per il trasporto marittimo [28], oppure più facilmente inviabili a successivi processi di hydrotreating.

L'upgrading in condizioni idrotermali permette quindi di ottenere dei bio-oli di qualità migliorata, che possono più facilmente essere processati in raffineria o miscelati con altri combustibili, permettendo di contribuire, in un'ottica di economia circolare, sia alla gestione sostenibile dei fanghi di depurazione che alla riduzione dell'uso dei combustibili fossili.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza.

9 Pubblicazioni scientifiche

- Titolo: Quality Enhancement of a Sewage Sludge Derived Biocrude under Hydrothermal Conditions: an Explorative Study using Zero-Valent Metals as Hydrogen Donors
Autori: Alessandro Amadei, Riccardo Tuffi, Doina De Angelis, Benedetta de Caprariis, Martina Damizia, Paolo De Filippis, Marco Scarsella
Accettato per la presentazione al Congresso ICheaP-17, Firenze, Palazzo degli Affari - 29 giugno - 2 luglio 2025

Due articoli destinati a riviste peer review sono attualmente in fase di elaborazione.

10 Eventi di disseminazione

Nessun evento di disseminazione.