



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI
PROCESSI INDUSTRIALI**

**PRODUZIONE DI MICROALGHE IN FOTOBIOREATTORI:
INFLUENZA DELLA LUCE E SFRUTTAMENTO DELLA
BIOMASSA ESAUSTA**

Relatore: Prof. Alberto Bertucco
Correlatore: Dott. Eleonora Sforza

Laureando: Gianmarco Palma

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Riassunto

In questa tesi di laurea si è approfondito il processo di produzione di olio da microalghe, allo scopo di renderlo energeticamente favorevole attraverso lo sfruttamento della biomassa privata dell'olio. In particolare si sono valutate le diverse alternative di trasformazione della biomassa esausta in energia mediante combustione, gassificazione e pirolisi. Attraverso simulazioni di processo con Aspen PlusTM si è studiato come rendere il processo energeticamente autosufficiente, e si sono calcolati i valori di EROEI per le diverse configurazioni considerate.

Inoltre si è affrontato il problema della modellazione dei fotobioreattori per la produzione industriale delle microalghe, con particolare riferimento alla progettazione di reattori di tipo *flat-plate*, dei quali vengono simulate le prestazioni in termini di produttività ed efficienza di conversione dell'energia solare in energia chimica sotto forma di biomassa. In questo caso si è messo a punto un programma di simulazione, scritto in gPROMS®, che ha consentito di riprodurre l'andamento delle principali variabili operative del fotobioreattore in funzione dell'ora del giorno e per ciascun mese dell'anno.

Indice

CAPITOLO 1 – Stato dell’arte sulla produzione di microalghe e sul loro sfruttamento	1
1.1 INTRODUZIONE	1
1.2 STATO DELL’ARTE	2
1.3 SCOPO DELLA TESI	5
CAPITOLO 2 – Analisi energetica di un processo di produzione di microalghe	7
2.1 SVILUPPO DEL MODELLO	7
2.1.1 Componenti	8
2.1.1.1 Componenti convenzionali	8
2.1.1.2 Componenti non convenzionali	8
2.1.2 Unità di Aspen Plus TM	9
2.1.2.1 RCSTR	9
2.1.2.2 RStoic	10
2.1.2.3 RGibbs	10
2.1.2.4 RYield	10
2.1.3 Modelli termodinamici	10
2.2 SIMULAZIONE DELLE ALTERNATIVE PROGETTUALI	10
2.2.1 Sezione di produzione	11
2.2.2 Sistemi di separazione e riciclo	12
2.2.3 Recupero dell’energia contenuta nella biomassa	13
2.2.3.1 Combustione	13
2.2.3.2 Gassificazione	14
2.2.3.3 Pirolisi	14
2.2.4 Combustione dell’olio	15
2.3 PINCH TECHNOLOGY ANALYSIS (PTA)	16
CAPITOLO 3 – Analisi energetica del processo	19
3.1 PROPRIETÀ DEI COMPONENTI NON CONVENZIONALI	19
3.2 PROCESSO DI PRODUZIONE DELLE ALGHE	23
3.3 SEPARAZIONE DELL’OLIO DALLA BIOMASSA	25

3.4 RECUPERO ENERGETICO DELLA BIOMASSA ESAUSTA	26
3.4.1 Combustione.....	26
3.4.2 Gassificazione	27
3.4.2.1 L’approccio di temperatura nel reattore RGibbs.....	30
3.4.3 Pirolisi	31
3.5 CONFRONTO DELLE ALTERNATIVE.....	33
3.5.1 Sensitività della produttività rispetto al contenuto di olio.....	33
3.5.2 Miglior alternativa progettuale.....	34
3.6 RISULTATI DELLA PTA.....	37
3.7 VALUTAZIONE DELL’EROEI	41
3.7.1 Caso base.....	44
3.7.2 Caso 1	44
3.7.3 Caso 2.....	45
3.8 CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE.....	45
CAPITOLO 4 – Modellazione del fotobioreattore.....	47
4.1 INTRODUZIONE.....	47
4.2 CALCOLO DELLA RADIAZIONE SOLARE INCIDENTE	49
4.3 CALCOLO DEI PROFILI DI IRRADIANZA NEL FOTOBIOREATTORE	53
4.3.1 Irradianza alla superficie interna del reattore	54
4.3.2 Distribuzione della luce nel fotobioreattore	57
4.3.2.1 Legge di Lambert-Beer	60
4.3.2.2 Modello di Cornet et al.....	61
4.4 CINETICA DI CRESCITA MICROALGALE IN FUNZIONE DELLA LUCE.....	65
4.4.1 Modello di Molina Grima et al.....	65
4.4.1.1 Espressione del termine di mantenimento.....	67
4.4.2 Modello di Cornet et al.....	70
4.5 MASSIMA PRODUZIONE DI BIOMASSA DA MICROALGHE	72
4.5.1 Massima produttività teorica.....	72
4.5.1.1 Energia solare totale	73
4.5.1.2 Frazione fotosintetica dello spettro	73
4.5.1.3 Energia del fotone	74
4.5.1.4 Contenuto energetico del carboidrato	74

4.5.1.5 Quantum requirement	74
4.5.1.6 Contenuto energetico della biomassa	75
4.5.2 Produttività reale.....	75
4.5.2.1 Efficienza di trasmissione dei fotoni	75
4.5.2.2 Efficienza di utilizzo dei fotoni	76
4.5.2.3 Efficienza di accumulo della biomassa.....	76
4.5.3 Risultati.....	76
4.6 EFFICIENZA FOTOSINTETICA IN SISTEMI MICROALGALI.....	78
CAPITOLO 5 – Risultati e discussione.....	81
5.1 CONDIZIONI OPERATIVE DEL FOTOBIOREATTORE.....	81
5.1.1 Condizioni di irraggiamento solare.....	83
5.2 SCELTA DEI MODELLI.....	84
5.3 VALIDAZIONE DEL MODELLO DI PRUVOST	84
5.4 CONFRONTO DEI MODELLI DI ESTINZIONE E DI CRESCITA.....	87
5.5 INFLUENZA DELL’INTENSITÀ LUMINOSA	92
5.6 INFLUENZA DELL’ALTEZZA DEL REATTORE.....	92
5.7 INFLUENZA DEL TEMPO DI PERMANENZA	94
5.8 CALCOLO DELL’EFFICIENZA FOTOSINTETICA	95
5.8.1 Efficienza di accumulo della biomassa.....	96
5.8.2 Efficienza di trasmissione dei fotoni	99
5.8.3 Efficienza di utilizzo dei fotoni	99
5.8.4 Considerazioni conclusive	100
CONCLUSIONI.....	101
NOMENCLATURA	103
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	105

Capitolo 1

Stato dell'arte sulla produzione di microalghe e sul loro sfruttamento

Questo capitolo fornisce un'introduzione generale ai motivi che hanno portato a questo studio, descrivendo lo scenario globale in cui si inseriscono i biocarburanti nel contesto del fabbisogno energetico mondiale e illustrando i vantaggi che potrebbero derivare da uno sviluppo di tecnologie produttive economicamente competitive. Viene poi descritto lo stato dell'arte della produzione di microalghe in reattori *flat plate* e dei processi di combustione, gassificazione e pirolisi di biomasse.

1.1 Introduzione

I combustibili fossili (CF) contribuiscono per circa l'88% al consumo globale di energia primaria (Brennan e Owende, 2010), il quale tenderà con ogni probabilità ad aumentare nei prossimi anni a causa dello sviluppo economico di paesi quali l'India e la Cina. Si stima che il settore dei trasporti sia responsabile per circa il 20% delle emissioni di gas *greenhouse* (GHG) in Unione Europea. I GHG sono riconosciuti quali causa fondamentale del cambiamento climatico e di numerosi altri impatti sull'ambiente; ad esempio, l'aumento della CO₂ atmosferica determina un incremento della quantità disciolta negli oceani con conseguente diminuzione del pH e conseguenze molto negative sull'ecosistema.

Quanto detto, insieme al possibile esaurimento delle risorse, rende evidentemente insostenibile l'uso dei CF per soddisfare l'attuale fabbisogno energetico mondiale. Sebbene i recenti progressi tecnologici rendano probabile la disponibilità dei fossili per un lungo periodo di tempo ed a basso costo, l'insostenibilità degli impatti rende comunque necessarie delle misure adeguate in grado di mitigare l'eccesso di GHG in atmosfera.

Nel settore dei trasporti, i biocarburanti possono svolgere un ruolo di primo piano nel diversificare le fonti di approvvigionamento di energia, ed in prospettiva possono costituire un mezzo di sostituzione definitiva dei CF.

Si possono distinguere essenzialmente tre categorie di biocarburanti: di prima, di seconda e di terza generazione (Brennan e Owende, 2010, Mata *et al.*, 2009).

I biocarburanti di prima generazione sono ricavati da colture alimentari (canna da zucchero, barbabietole, mais, olio di palma) o grassi animali mediante l'utilizzo di tecnologie tradizionali. Tali carburanti, che hanno attualmente raggiunto livelli di produzione abbastanza economici, presentano alcune limitazioni fondamentali: la competizione nell'uso della terra coltivabile con la produzione di alimentari e fibre, gli ostacoli causati dalle strutture dei mercati locali, l'assenza di adeguate pratiche gestionali nelle economie emergenti, gli elevati fabbisogni di acqua e fertilizzanti e l'impatto negativo sul mantenimento della biodiversità.

L'utilizzo dei biocarburanti di prima generazione ha scatenato un acceso dibattito a causa del loro impatto sul mercato degli alimentari, in particolare nelle regioni economicamente più vulnerabili, in quanto può divenire causa di un incremento del prezzo del cibo con conseguenze sociali molto rilevanti.

I biocarburanti di seconda generazione sono prodotti a partire da scarti di processi alimentari ed agricoli e da masse lignocellulosiche. Questi, nella maggior parte dei casi, non hanno raggiunto scale di produzione molto elevate.

Infine, biocarburanti di terza generazione sono ottenuti a partire dalle microalghe. Queste sono organismi fotosintetici, eucarioti o procarioti, che hanno la capacità di crescere rapidamente sotto adeguata fornitura di luce e semplici nutrienti quali anidride carbonica; le microalghe sono inoltre capaci di sintetizzare grandi quantità di lipidi, proteine e carboidrati in brevi periodi di tempo.

Sebbene le microalghe siano in grado di fornire numerosi composti potenzialmente sfruttabili quali fonti di energia (idrogeno, metano, etanolo etc.), l'interesse di questa tesi è focalizzato sul biocarburante di maggiore interesse, ovvero il biodiesel. Questo è ottenuto mediante la reazione di transesterificazione dell'olio estratto dalle microalghe; la grande quantità di lipidi che queste sono in grado di sintetizzare, che va dal 20 all'80% della massa secca dell'alga, rende questa applicazione particolarmente interessante per le elevate produttività che si possono conseguire. Secondo Benemann (2009), un traguardo auspicabile sarebbe quello di raggiungere la produttività di un barile di olio per ettaro al giorno.

1.2 Stato dell'arte

Il problema della produzione industriale di microalghe a scopo energetico riguarda molteplici aspetti, tra i quali si è deciso di approfondire il bilancio energetico del processo e la modellazione della crescita microalgale in reattori *flat plate*.

Nella redazione dei capitoli 2 e 3 riguardanti lo sfruttamento della biomassa esausta, cioè la microalga privata dell'olio prodotto, si è partiti dal lavoro svolto da Zanella (2009), nel quale si propone una simulazione in Aspen plusTM del fotobioreattore e del

processo dedicato allo sfruttamento della biomassa esausta. Le simulazioni effettuate in questo lavoro, per la parte del processo riguardante il fotobioreattore, sono state mantenute molto simili, infatti in questi capitoli non è stato necessario operare una descrizione dettagliata del fotobioreattore in termini di produttività, ed è necessario solo calcolare la stechiometria delle reazioni per ottenere i prodotti da inviare alla parte riguardante lo sfruttamento della biomassa. Per calcolare il bilancio di materia all'interno del reattore si inserisce una *user kinetic* nella simulazione in Aspen plusTM, poiché la cinetica di Monod non è presente tra le cinetiche di reazione di Aspen. Questa deve essere legata al programma in modo che i calcoli sulla cinetica di reazione siano passati alla simulazione. Nella sezione di sfruttamento della biomassa le simulazioni condotte da Zanella producono invece risultati errati, in quanto il potere calorifico della biomassa esausta viene calcolato utilizzando modelli per i composti non convenzionali (l'alga non è contenuta nei componenti convenzionali di Aspen) presenti nel simulatore di processo che restituiscono esiti non esatti poiché i modelli sono pensati principalmente per composti come il carbone e le biomasse legnose. Si è cercato quindi un modo alternativo per calcolare il potere calorifico della biomassa, trovato nella pubblicazione di De Kam *et al.* (2009), il quale, attraverso l'uso del modello di proprietà ENTHGEN, inserisce manualmente i valori di entalpia di formazione, calore specifico e densità della biomassa. In questo modo si riescono ottenere i poteri calorifici esatti della biomassa esausta, quali riscontrati nella letteratura (Minowa *et al.*, 1995, Biller e Ross, 2011). In questo articolo viene inoltre mostrato come collegare il reattore che decompone il componente non convenzionale nei propri elementi costituenti per essere inviato alle successive fasi, collegando una corrente di calore per tener conto dell'entalpia di formazione della sostanza oggetto di studio. La composizione dell'olio prodotto dall'alga studiata (*Nannochloropsis salina*) è stata ritrovata nell'articolo di Grossi (2001), mentre nelle pubblicazioni (Illman *et al.*, 2000, Scragg *et al.*, 2002) è stato dimostrato che il potere calorifico dell'alga cresce con il contenuto di olio, mentre il potere calorifico della biomassa esausta rimane invariato. Nei capitoli 2 e 3 vengono inoltre valutate le diverse alternative per recuperare energia dalla biomassa esausta: combustione, gassificazione e pirolisi. I poteri calorifici del *syngas* prodotto dalla gassificazione di biomassa esausta ricavati dalle simulazioni sono stati confrontati con i valori riscontrati nei lavori di Caputo (2009) e Graniglia (2010). In questi scritti non è presente la gassificazione delle microalghe; tuttavia sono stati utilizzati come riferimento non trovando in letteratura studi più simili a quelli trattati in questa tesi. Per quanto riguarda la pirolisi, la pubblicazione di Pan Pan *et al.* (2010) è stata utilizzata per ottenere la composizione dei prodotti della pirolisi associata ad un'alga molto simile a quella studiata (*Nannochloropsis sp.*). Questi dati sono stati confermati dal lavoro sperimentale di Berruti (Xu *et al.*, 2011), nel quale inoltre viene dimostrato come il

processo di pirolisi sia auto sostenuto termicamente dalla combustione dei gas e di parte dei vapori dei *bio-oil* prodotti. In questa pubblicazione il reattore utilizzato è un reattore di pirolisi a letto fluido, brevettato dal professor Berruti.

Nel calcolo dell'EROEI (*Energy Return On Energy Investment*) si è partiti dalla pubblicazione di Colin *et al.* (2010) nella quale viene proposto uno studio sulla convenienza energetica della produzione di microalghe sulla base di risultati sperimentali, calcolando la profittabilità in termini, appunto, di EROEI, del quale viene spiegata la formulazione ed il significato dei termini in esso contenuti. I dati sui consumi energetici delle apparecchiature utilizzate per il processo vengono in parte ricavati dalle simulazioni, come nel caso dei compressori e delle pompe, mentre per le apparecchiature utilizzate per la movimentazione della biomassa e per la filtrazione tramite nastro pressa vengono utilizzati i valori ricavati dal catalogo di Sereco S.r.l., azienda specializzata nel trattamento delle acque.

Per quanto riguarda i capitoli 4 e 5, riguardanti la modellazione di fotobioreattori *flat plate* in condizioni di illuminazione naturale, si è partiti dal lavoro svolto da (Sciortino, 2010). Il lavoro di Sciortino tratta la simulazione di reattori *flat plate* in condizioni di illuminazione naturale con il modello di crescita proposto da Molina Grima *et al.* (1992, 1994, 1996, 1997, 1999, 2000, 2001, 2002, Acien Fernandez *et al.*, 1997a, 1997b). La simulazione della luce a disposizione del processo è eseguita seguendo il modello proposto da Duffie e Beckman (2006), che predice il valore di irradianza al variare della latitudine, della direzione e dell'inclinazione del reattore, dell'ora e del giorno dell'anno. In questa tesi invece è stato proposto il modello di Cornet *et al.* (1992, 1995) nel quale il profilo di estinzione della luce all'interno del fotobioreattore viene calcolato con un modello che tiene conto sia dell'assorbimento che dello scattering prodotto dalle microalghe presenti in sospensione nel fotobioreattore, a differenza del modello di Lambert-Beer utilizzato da Molina Grima. Inoltre il modello di Cornet utilizza un approccio diverso nel legare l'irradianza all'interno del reattore alla velocità di crescita microalgale: se nel modello di Molina Grima il profilo di irradianza ottenuto viene mediato per essere inserito all'interno della formulazione che descrive la crescita delle microalghe, nel modello di Cornet viene calcolata puntualmente la velocità di crescita lungo la profondità del reattore, la quale viene quindi mediata per ottenere il valore da inserire nel bilancio di materia del reattore. Anche la formulazione che descrive la crescita microalgale è differente nei due approcci analizzati. Il modello di estinzione della luce di Cornet viene adattato da Pruvost *et al.* (2010) per essere utilizzato in condizioni di illuminazione naturale, dato che i lavori di Cornet trattano esclusivamente illuminazione artificiale.

I valori di produttività ottenuti dalle simulazioni effettuate sono quindi stati valutati in termini di efficienza fotosintetica secondo le indicazioni fornite nell'articolo di Weyer

et al. (2010), nel quale vengono descritti i termini di efficienza di trasmissione dei fotoni, efficienza di accumulo della biomassa e efficienza di utilizzo dei fotoni indicanti le prestazioni del processo. Nel lavoro di Sciortino viene inoltre indicato un termine di efficienza fotosintetica globale che lega direttamente la produzione di biomassa alla luce che arriva al processo.

1.3 Scopo della tesi

La tesi ha avuto lo scopo di esaminare la fattibilità energetica di un processo di produzione di microalghe, andando a valutare se attraverso l'utilizzo della biomassa esausta è possibile rendere il processo nel suo complesso sostenibile energeticamente, cioè se l'energia che viene spesa per produrre le microalghe è minore di quella che viene prodotta sotto forma di olio. Inoltre si va a valutare il dimensionamento di un fotobioreattore su scala industriale per calcolarne la produttività e l'efficienza fotosintetica che si riesce a raggiungere nei casi reali.

La tesi è svolta nella prospettiva di un lavoro sperimentale che possa accrescere la precisione dei modelli e dare riscontro ai risultati ottenuti in fase di simulazione.

Capitolo 2

Analisi energetica di un processo di produzione di microalghe

In questo capitolo vengono presentate le considerazioni e i motivi delle scelte operate nelle simulazioni, implementate con il simulatore di processo Aspen PlusTM v7.0, e nello sviluppo dell'analisi energetica dell'intero impianto, lasciando i risultati dei calcoli e la loro valutazione al capitolo successivo.

2.1 Sviluppo del modello

L'impianto di produzione di microalghe prevede una prima sezione di crescita di biomassa in fotobiorattori aperti (*ponds*) alimentati da acqua, nutrienti, CO₂ e luce; nella seconda parte le alghe prodotte vengono preliminarmente separate dall'acqua per filtrazione o centrifugazione, ottenendo una concentrazione di circa il 20% di solidi. L'acqua viene quindi riciclata e l'olio viene separato dalla biomassa, dalla quale si recupera infine l'energia. La CO₂ prodotta in quest'ultima fase può essere utilizzata per l'alimentazione al fotobiorattore. L'obiettivo è rendere autosufficiente dal punto di vista energetico l'intero processo, recuperando l'energia dalla biomassa esausta e, nel caso questa non risulti sufficiente, da una parte dell'olio prodotto.

Le alternative progettuali e le scelte operate verranno via via spiegate nei paragrafi successivi.

Per ragioni di convenienza nella conduzione delle simulazioni, lo schema è stato diviso in due parti: la prima rappresenta la produzione della biomassa, la seconda il recupero di olio e di energia. Le correnti in uscita dalla prima parte costituiscono le alimentazioni della seconda.

Nella costruzione del modello di simulazione devono essere dichiarate: tutte le sostanze che partecipano al processo, le unità operative di Aspen PlusTM che meglio rappresentano le apparecchiature reali da simulare ed il modello termodinamico, su cui è basata principalmente la correttezza dei risultati.

2.1.1 Componenti

Le sostanze coinvolte nel processo comprendono sia solidi che liquidi ed è necessario segnalare al simulatore che, oltre alla corrente di composti in miscela (*MIXED*), va tenuto conto di una corrente di composti solidi, per i quali non viene definita una curva di distribuzione granulometrica (*CISOLID*). Inoltre sono presenti sia componenti convenzionali, sia componenti non convenzionali (*NC*), necessari per descrivere le alghe e la biomassa esausta. La struttura delle correnti selezionata è quindi *MIXCINC*.

2.1.1.1 Componenti convenzionali

I componenti convenzionali che fanno parte del processo sono:

H₂: presente sia come componente del *syngas*, sia come elemento costitutivo della biomassa.

O₂: presente come componente del *syngas*, elemento costitutivo della biomassa e come alimentazione nella combustione e gassificazione.

N₂: presente come componente del *syngas*, elemento costitutivo della biomassa, come alimentazione nella combustione e gassificazione e come alimentazione al fotobioreattore a rappresentare i nutrienti azotati.

C: presente come elemento costitutivo della biomassa, come residuo nel caso di gassificazione non completa e come prodotto della pirolisi.

CO₂: presente come alimentazione al fotobioreattore, componente del *syngas* e gas di scarico della combustione.

H₂O: mezzo di reazione nonché reagente nel fotobioreattore, prodotto della combustione e fase acquosa della pirolisi.

CO: presente come componente del *syngas*.

CH₄: presente come componente del *syngas*.

C₆H₁₄: solvente nell'estrazione dell'olio dalle microalghe.

C₁₆H₃₂O₂: componente rappresentativo dell'olio

C₂₀H₃₀O₂: componente rappresentativo dell'olio.

CH₃OH: componente rappresentativo degli oli di pirolisi.

CH₃CH₂OH: componente rappresentativo degli oli di pirolisi.

2.1.1.2 Componenti non convenzionali

Le microalghe non sono contemplate nel database dei composti di Aspen PlusTM e devono quindi essere inserite tramite i cosiddetti componenti non convenzionali, secondo le modalità in cui Aspen PlusTM consente la possibilità di lavorare con sostanze non presenti nel proprio database.

I composti così definiti sono:

Alga: sono le microalghe nella loro completezza, prodotte nel fotobioreattore.

Alga2: è la biomassa esausta, cioè l'alga privata dell'olio dopo la separazione da questo.

Biooil: descrive i composti liquidi in uscita dalla pirolisi, difficilmente identificabili e descrivibili altrimenti.

2.1.2 Unità di Aspen PlusTM

Per le simulazioni sono state utilizzate molte apparecchiature; particolare attenzione viene posta nei reattori, di cui si dà una breve descrizione e si approfondiscono le motivazioni della scelta.

2.1.2.1 RCSTR

Questa unità simula il comportamento di un reattore ideale completamente mescolato. È stata scelta per il fotobioreattore poiché permette di inserire le cinetiche di reazione, operare in condizioni di equilibrio liquido/vapore e con componenti non convenzionali; è stata preferita al RPFR perché non crea problemi con le *user kinetics* inserite dall'utente, cioè le cinetiche non disponibili nei modelli di Aspen PlusTM.

Il reattore RCSTR infatti viene simulato inserendo una cinetica di tipo Monod:

$$r_X = \frac{k c_S c_X}{K_M + c_S}, \quad (2.1)$$

dove:

r_X è la velocità di crescita della biomassa [$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$];

k è la costante di crescita [1/s];

c_S è la concentrazione del substrato limitante, in questo caso indicata con la CO_2 , [kg/m^3];

c_X è la concentrazione della biomassa [kg/m^3];

K_M è il parametro che rappresenta la concentrazione di substrato necessaria affinché la reazione abbia velocità pari a metà della velocità massima [kg/m^3].

Il simulatore non prevede nei propri modelli cinetici questo tipo di cinetica, per cui è necessario scrivere una *subroutine* in linguaggio Fortran come *user kinetic*. Le concentrazioni e le specifiche del reattore vengono passate dal simulatore al programma Fortran che esprime la stechiometria e la cinetica delle reazioni, e restituisce al simulatore i valori necessari a chiudere i bilanci di materia. Il volume del reattore viene fatto variare per ottenere la produttività di biomassa voluta, e si imposta come concentrazione di biomassa in ingresso al reattore il valore di 1g/l.

2.1.2.2 RStoic

Questa unità viene utilizzata nelle combustioni poiché non richiede le cinetiche di reazione e possiede un comando interno che calcola la stechiometria della reazione di combustione. Non potendo operare con composti non convenzionali, deve essere accoppiata al reattore RYield.

2.1.2.3 RGibbs

Questa unità calcola le composizioni dei prodotti e l'equilibrio delle fasi andando a minimizzare l'energia libera di Gibbs della miscela contenuta nel reattore. E' necessario quindi specificare due vincoli dei tre disponibili tra pressione, temperatura e calore scambiato. E' inoltre possibile definire un approccio di temperatura per modificare i risultati dell'equilibrio, imponendo una differenza di temperatura positiva o negativa fra la temperatura effettiva nel reattore e quella a cui viene calcolato l'equilibrio, per rendere conto delle limitazioni cinetiche nel processo.

2.1.2.4 RYield

Il reattore RYield viene utilizzato nei casi in cui non si conoscono la stechiometria e la cinetica delle reazioni, mentre sono note le rese dei prodotti della reazione che si vuole simulare. In particolare nelle simulazioni compiute questa unità si è rivelata utile dovendo scomporre i componenti non convenzionali nei propri elementi costitutivi prima di sottoporli a combustione o gassificazione, rispettivamente nei reattori RStoich e RGibbs, e per simulare la pirolisi.

2.1.3 Modelli termodinamici

Sono stati utilizzati due modelli termodinamici: nelle apparecchiature che trattano fasi liquide a bassa temperatura e pressione si è adottato il modello NRTL, in cui la solubilità dei gas è stata valutata con la legge di Henry. Per le apparecchiature che trattano sostanze in fase gassosa, a temperatura e pressioni elevate, si è invece applicato il modello di Peng Robinson con la correzione di Boston-Mathias.

2.2 Simulazione delle alternative progettuali

Le simulazioni sono state effettuate mantenendo invariata la parte di produzione di microalghe e i sistemi di separazione della biomassa esausta dall'olio prodotto, modificando invece la metodologia di recupero di energia della biomassa esausta. Le varie sezioni della simulazione sono descritte separatamente nel seguito.

2.2.1 Sezione di produzione

Dato che l'obiettivo dello studio non è quello di una simulazione rigorosa del reattore, il sistema di reazione è costituito da un reattore CSTR che, oltre ad essere il modello più semplice risulta migliore del PFR in termini di produttività a parità di tempo di permanenza. Questo è dovuto al fatto che la reazione è autocatalitica (eq. 2.1), essendo la concentrazione dei prodotti tra i fattori a numeratore dell'espressione cinetica.

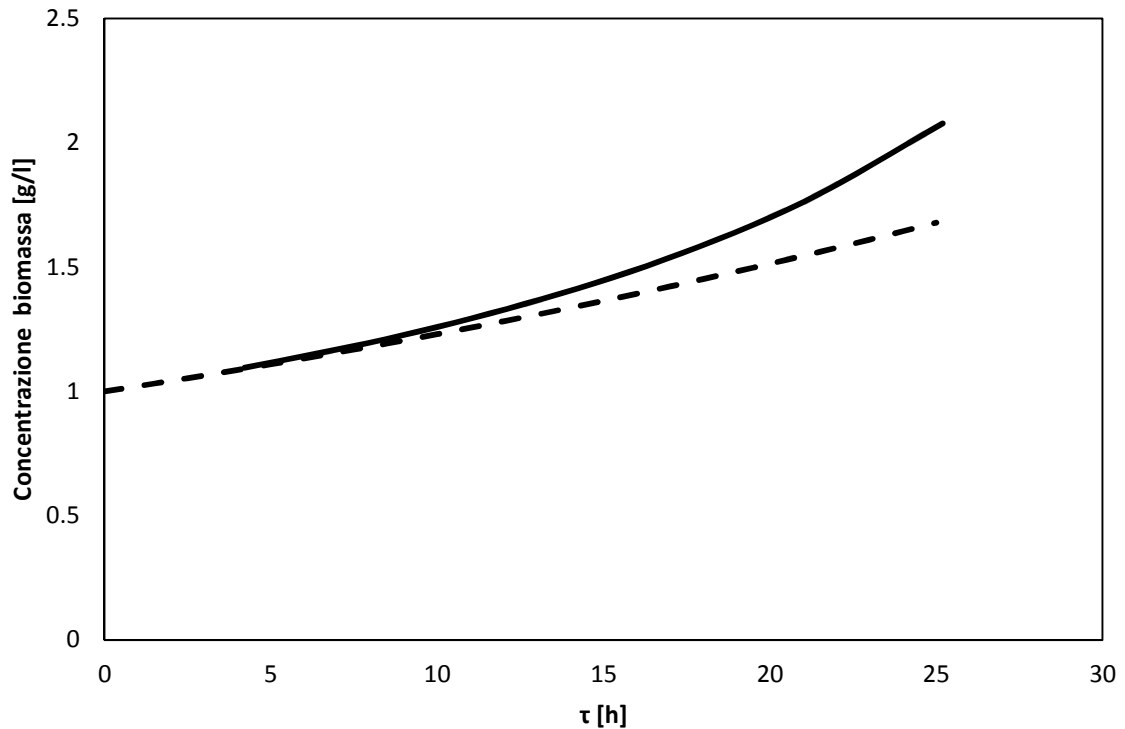


Figura 2.1. Confronto della concentrazione in uscita tra un reattore PFR (- -) e CSTR (—) al variare del tempo di permanenza, a parità di alimentazione.

Come è ben visibile nel grafico di Figura 2.1, a parità di tempo di permanenza τ [h], la concentrazione di microalghe in uscita è sensibilmente maggiore nel reattore CSTR rispetto al PFR.

Il reattore viene simulato con un'alimentazione gassosa composta da una miscela di azoto e CO_2 al 5% molare. L'azoto funge da nutriente e, sebbene questa assunzione con corrisponde alla situazione reale, per i motivi citati al § 2.1.1.1, si preferisce operare in questo modo per non complicare ulteriormente il modello del processo. Altre alimentazioni al reattore sono il *make up* e il riciclo dell'acqua, e il riciclo di biomassa, in modo da ottenere una concentrazione in entrata pari a 1 g/L. L'alimentazione gassosa, in largo eccesso, viene qui dispersa, ma in un impianto reale può essere riciclata grazie ad un sistema di captazione, che la reinvia in testa al reattore.

2.2.2 Sistemi di separazione e riciclo

Una prima separazione viene effettuata splittando parte della corrente in uscita dal reattore, composta da acqua e alghe, all'alimentazione del reattore, per ottenere una concentrazione in ingresso pari a 1 g/l. In seguito avviene una seconda separazione per filtrazione, in cui la concentrazione di solido viene innalzata fino al 20% su base ponderale, che costituisce un valore di riferimento per un buon processo di filtrazione. L'acqua restante viene anch'essa recuperata e riciclata al reattore.

Per poter estrarre l'olio contenuto nelle alghe, la biomassa deve essere ulteriormente concentrata, sebbene nuove alternative come la *cell lysis* vengano proposte per evitare la fase di essiccamento (Colin *et al.*, 2010). Queste tecnologie tuttavia non vedono nella biomassa esausta una potenziale riserva di energia, relegandola al ruolo di prodotto di scarto, in contrasto con l'obiettivo del nostro studio. Le microalghe vengono quindi essiccate sfruttando i fumi di combustione, in un'apparecchiatura il cui obiettivo è ridurre l'umidità della biomassa in proporzione 1 a 10.

Il reattore RYield, come spiegato nel § 2.1.2.4, serve a scomporre i composti non convenzionali nei propri costituenti, in questo caso l'alga in biomassa esausta e olio, in base alla frazione di olio imposta in uscita dal fotobioreattore. Questo valore viene inserito in un *calculator* implementato nelle simulazioni, che valuta: l'entalpia di formazione dell'alga ponendo il bilancio di entalpia tra entrata e uscita del reattore pari a 0, il calore specifico e la composizione (vedi Capitolo 3).

Per ottenere la composizione di un'alga indipendentemente dalla sua percentuale d'olio, è necessario conoscere la composizione di un'alga campione di cui è nota la percentuale di olio (Tabella 3.3). Viene quindi calcolata la composizione della biomassa esausta, cioè privata dell'olio, tramite la formula seguente:

$$w_{exh,i} = \frac{w_{alg,i} - x w_{oil,i}}{1-x} \quad (2.2)$$

dove $w_{exh,i}$ è la frazione ponderale del componente i-esimo nella biomassa esausta, $w_{alg,i}$ è la frazione ponderale del componente i-esimo nell'alga, $w_{oil,i}$ è frazione ponderale del componente i-esimo nell'olio, x è la frazione ponderale di olio nell'alga.

Calcolata la composizione della biomassa esausta, invariante rispetto alla percentuale di olio contenuto dall'alga (Scragg *et al.*, 2001), è possibile ottenere la composizione dell'alga al variare del contenuto lipidico secondo la:

$$w_{alg,i} = (1-x)w_{exh,i} + x w_{oil,i} \quad (2.3)$$

I valori dei calori specifici (c_p) dell'alga e della biomassa esausta vengono calcolati secondo la regola di Kopp:

$$c_p = \sum w_i c_{p,i} \quad (2.4)$$

dove c_p è in $[\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$, w_i è la frazione ponderale del componente i -esimo e $c_{p,i}$ $[\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$ è il calore specifico elementare del componente i -esimo nella biomassa.

I valori dei $c_{p,i}$ vengono riassunti nella Tabella 2.1.

Tabella 2.1. Calori specifici dei composti elementari
(<http://www.cheresources.com/estcp.shtml>)

Element	MW [g/mol]	Temperature [K]					
		311	339	366	394	422	450
Heat Capacity $[\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$							
Carbon (C)	12.01	0.87029	0.96889	1.05297	1.12649	1.19212	1.25176
Hydrogen (H2)	2.02	14.2367	14.2834	14.3300	14.3766	14.4232	14.4698
Nitrogen (N2)	28	1.01797	1.02212	1.02627	1.03043	1.03458	1.03873
Oxygen (O2)	32	0.83788	0.87882	0.91100	0.93682	0.95788	0.97533

Non potendo simulare l'estrazione dell'olio da un composto non convenzionale come la biomassa, questa viene separata dalla corrente principale con un'operazione fittizia e inviata alla parte dell'impianto dedicata al recupero della sua energia. L'olio e l'acqua vengono inviati a un estrattore (Extract) dove il solvente (esano) separa l'olio dall'acqua. Nel caso reale, in cui l'olio è contenuto nelle alghe, l'esano penetra nelle pareti cellulari rompendole e liberando l'olio che si scioglie nel solvente (Sforza, 2011). La miscela apolare è separata in una colonna di distillazione che recupera l'esano nel distillato e l'olio nel residuo. L'acqua in uscita dall'estrattore viene inviata, con la biomassa esausta, agli impianti di valorizzazione energetica.

2.2.3 Recupero dell'energia contenuta nella biomassa

L'energia contenuta nella biomassa può essere recuperata principalmente in tre modi: mediante combustione, gassificazione e pirolisi.

2.2.3.1 Combustione

In questo caso l'energia termica, semplicemente prodotta bruciando la biomassa, può essere utilizzata direttamente in impianto, o alternativamente per ottenere energia elettrica tramite cicli a vapore. Poiché non è possibile bruciare componenti non convenzionali, la biomassa esausta viene suddivisa nei propri elementi costituenti (RYield), quindi viene inviata alla combustione in un reattore RStoich, ponendo la portata d'aria in entrata al reattore tale da non far avvenire la combustione a più di 1100 °C, temperatura sopra la quale diventa rilevante la produzione di ossidi di azoto.

2.2.3.2 Gassificazione

La gassificazione è un metodo per convertire i composti carboniosi in gas e combustibili liquidi, e per consentire un sequestro di CO₂ economicamente sostenibile. Tramite questa tecnologia si converte qualsiasi materia prima contenente carbonio in gas di sintesi (*syngas*). Il carbonio reagisce con vaporE acqueo e ossigeno (in difetto) a pressioni e temperature elevate, andando a formare un *syngas* costituito soprattutto da idrogeno e monossido di carbonio, acqua, metano e da altri sottoprodotti (H₂S, CO₂, HCN, NH₃...), che vanno in seguito separati.

Sebbene sia la combustione che la gassificazione siano processi di ossidazione, la prima avviene in eccesso di ossigeno, mentre la seconda in carenza, realizzando un'ossidazione parziale.

La gassificazione viene simulata attraverso la preliminare scomposizione della biomassa nei componenti elementari, alimentando la miscela risultante in un'unità RGibbs. Questo modo di simulare la gassificazione è ottimistico, in quanto il reattore di Gibbs è un reattore all'equilibrio: la temperatura alla quale far avvenire la gassificazione può essere variata per tenere conto della non idealità del processo.

La portata di aria, alimentata a 10 bar secondo le indicazioni di un lavoro precedente (Zanella, 2009), è stata scelta in modo da ottenere la composizione del *syngas* a più alto contenuto energetico, cioè con la maggior frazione ponderale di H₂ e CO.

2.2.3.3 Pirolisi

La pirolisi è un processo di decomposizione termica di sostanze organiche, ottenuta tramite calore in assenza di agenti ossidanti, al fine di produrre composti liquidi e gassosi ad alto contenuto energetico, a temperature inferiori rispetto alla gassificazione.

La pirolisi viene simulata grazie ad un reattore RYield, che decompone la biomassa esausta nei prodotti della pirolisi, in modo da riprodurre i risultati raccolti da (Pan Pan, 2010) e validati dai dati forniti dal professor Berruti dell'University of Western Ontario (Berruti, 2011). Si è deciso di procedere con questo approccio data la notevole difficoltà nel simulare rigorosamente il processo di pirolisi, a causa del gran numero di reazioni e composti coinvolti.

I dati ottenuti dal professor Berruti sono stati acquisiti in un reattore di pirolisi schematizzato in Figura 2.2.

In questo reattore la camera di combustione viene integrata con il letto fluido dove avviene la pirolisi. La camera di combustione è cilindrica e il reattore di pirolisi è disposto ad anello intorno a questa, con una parete in comune, attraverso cui avviene lo scambio termico. Per migliorare lo scambio termico e ottenere una pirolisi più rapida, sono predisposti dei *lift tubes* con entrata e uscita nel reattore di pirolisi che passano attraverso la camera di combustione per far circolare la biomassa e un fluido inerte

verso l'alto. Il fluido inerte e la biomassa escono dal tubo verso un'area libera del reattore di pirolisi a bassa densità di letto fluidizzato.

L'apparecchiatura e il processo sono particolarmente indicati alla pirolisi di biomassa agricola a bassa densità.

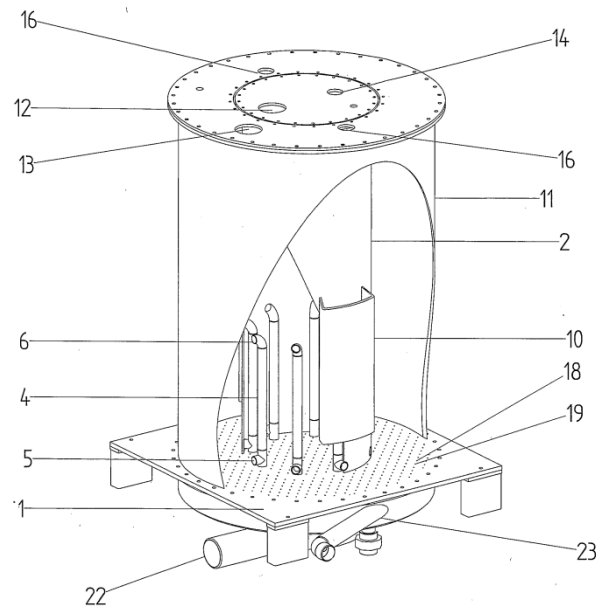


Figura 2.3. Reattore per la pirolisi

I combustibili utilizzati nella camera di combustione possono essere gassosi, liquidi o solidi, ed è stato dimostrato (Xu *et al.*, 2011) che il reattore è autosufficiente termicamente se vengono bruciati i gas di pirolisi e parte dei vapori dei *bio oil*. Mentre il reattore è in funzione, il materiale da pirolizzare è posto nel reattore di pirolisi anulare, facoltativamente mescolato ad un solido inerte per migliorare la distribuzione, e viene fluidizzato da un flusso di gas inerte alimentato dal fondo del reattore e distribuito da un piatto forato. L'uscita dei *lift tubes* è posta ad un'altezza tale da essere al di sopra del letto fluidizzato. Possono essere presenti dei *baffles* per migliorare il mescolamento e lo scambio termico sia nel reattore di pirolisi che nella camera di combustione. Il materiale che può essere trattato in questo reattore può avere una dimensione caratteristica massima di 3 mm e deve essere asciugato fino ad ottenere un contenuto di umidità inferiore al 10%.

2.2.4 Combustione dell'olio

Parte dell'olio prodotto può essere bruciata per produrre calore o energia elettrica nel caso la quota ottenuta dalla biomassa non sia sufficiente a coprire i costi energetici dell'impianto di produzione.

La simulazione di questa operazione è eseguita mediante un reattore RStoich imponendo, come nel caso di combustione della biomassa, che la portata d'aria alimentata al reattore mantenga la temperatura, raggiunta nella combustione, inferiore ai 1100°C.

2.3 Pinch Tecnology Analysis (PTA)

L'analisi di Pinch è una metodologia atta a minimizzare i consumi energetici di un processo ottimizzando i sistemi di recupero del calore attraverso una rete di scambiatori rigenerativi e consente quindi di ridurre i costi operativi dell'impianto.

L'ottimizzazione si raggiunge accoppiando opportunamente le correnti che devono essere raffreddate (correnti calde) con quelle che devono essere riscaldate (correnti fredde), minimizzando il carico termico esterno di riscaldamento e raffreddamento.

La rete degli scambiatori di calore di un processo deve necessariamente soddisfare il primo ed il secondo principio della termodinamica. Il primo principio consente di calcolare le variazioni di entalpia delle correnti che attraversano gli scambiatori, ma non considera il fatto che si può trasportare calore da una corrente calda a una fredda solo se la temperatura della corrente calda è maggiore di quella fredda. Per ottenere quindi un risultato significativo e realizzabile nella realtà deve essere rispettato anche il secondo principio.

Lo scopo principale della PTA è mirare ad un recupero ottimale di energia prima di entrare nel dettaglio della progettazione. In un processo con più *stream* di materia e di energia, come ad esempio una rete di scambiatori, questo ottimo viene raggiunto individuando il punto dove la forza motrice per lo scambio di energia termica tra correnti calde e correnti fredde è minimo. Questo è detto punto di Pinch e la sua temperatura definisce la temperatura di pinch. La PTA scompone quindi il processo in due parti, individuando tutti i possibili recuperi termici al di sopra e al di sotto della temperatura di pinch, senza che correnti a temperature maggiori rispetto a quella di pinch possano interagire con quelle al di sotto.

La tecnica può essere riassunta da un algoritmo composto dalle seguenti istruzioni:

1. Scelta della temperatura minima di approccio, di solito compresa tra i 5 e i 20°C. Si osserva che per ogni temperatura di approccio esiste una soluzione diversa del problema, e si può ottenere la temperatura di ottimo economico.
2. Distinzione delle correnti del processo in calde e fredde e loro caratterizzazione.
3. Identificazione degli intervalli di temperatura e costruzione del diagramma corrispondente.
4. Costruzione del diagramma delle curve composite e determinazione della richiesta minima di *utility* e la temperatura di pinch.

5. Calcolo del minimo numero di scambiatori di calore, sopra e sotto il punto di pinch.
6. Costruzione della rete di scambiatori rigenerativi.

Si fa notare che l'obiettivo della PTA è definire uno schema che determina la minore quantità possibile di energia prelevata dall'esterno, e che questo non è mai l'ottimo economico di progettazione, che deve tener conto anche del costo d'investimento di ogni scambiatore di calore in base all'area necessaria di scambio; la PTA rappresenta comunque un buon punto di partenza per la progettazione del processo con minimi consumi energetici.

Capitolo 3

Analisi energetica del processo

In questo capitolo vengono presentati i risultati ottenuti nelle simulazioni effettuate con il simulatore di processo Aspen PlusTM e nell'analisi di pinch. I conti e le tabelle si riferiscono a contenuti di olio nell'alga fra il 30 e il 70% su base ponderale, mentre i risultati principali si riferiscono al 70% poiché in queste condizioni si ottengono le prestazioni migliori dal punto di vista energetico.

3.1 Proprietà dei componenti non convenzionali

Il simulatore di processo possiede dei modelli che, in base alla composizione del componente non convenzionale, ne predicono l'entalpia di formazione, il calore specifico e la densità. Tuttavia questi modelli, seppur studiati per la descrizione di biomasse, si riferiscono prevalentemente al carbone, ed hanno fornito risultati errati nel caso delle microalghe, come si vede nella Tabella 3.1. Per poter simulare il processo di produzione di *Nannochloropsis salina* viene quindi utilizzato un approccio diverso, inserendo manualmente tramite la funzione ENTHGEN i valori di entalpia di formazione e calore specifico adeguati, disponendo di dati di bibliografia per la biomassa che non corrispondono a quelli previsti dai modelli.

Dato che l'obiettivo dello studio è quantificare il potere calorifico della biomassa esausta per poterne valutare l'uso nel recupero della potenza termica necessaria al processo, si è calcolato il valore del potere calorifico inferiore (LHV) a partire dai dati di bibliografia riguardanti l'olio e l'alga (Minowa, 1995; Biller e Ross, 2011):

$$LHV_{bio} = \frac{LHV_{alg} - x LHV_{oil}}{1-x}, \quad (3.1)$$

Per l'alga studiata, con $x = 0.3$, si è scelto il valore di $LHV_{alg} = 20$ MJ/kg, per l'olio $LHV_{oil} = 36$ MJ/kg, ottenendo per la biomassa $LHV_{bio} = 13.14$ MJ/kg. Il valore riferito all'alga *Nannochloropsis salina* è stato calcolato come una media tra i dati di bibliografia citati per alghe contenenti questa quantità di olio.

Tabella 3.1. Potere calorifico della biomassa esausta calcolata con diversi modelli disponibili in Aspen PlusTM

Modello implementato	LHV calcolato [MJ/kg]
ENTHGEN	-13.140
Dulong correlation	-25.360
Boie correlation	-25.926
Grummel and Davis correlation	-25.562
Mott and Spooner correlation	-26.056

Nella Tabella 3.1 si può vedere come i modelli implementati in Aspen predicono il potere calorifico della biomassa in modo del tutto inadeguato.

Per il calcolo del valore di entalpia di formazione DHFGEN da inserire nel modello ENTHGEN di Aspen PlusTM riferito al componente non convenzionale Alga2, cioè alla biomassa priva di olio, si deve innanzitutto calcolare il potere calorifico inferiore della biomassa esausta.

Dato che i composti non convenzionali non possono intervenire nelle reazioni, questi vengono decomposti negli elementi costituenti tramite il reattore RYield B17 impostato a 25 °C e 1 atm, come mostrato nel flowsheet rappresentato in Figura 3.1.

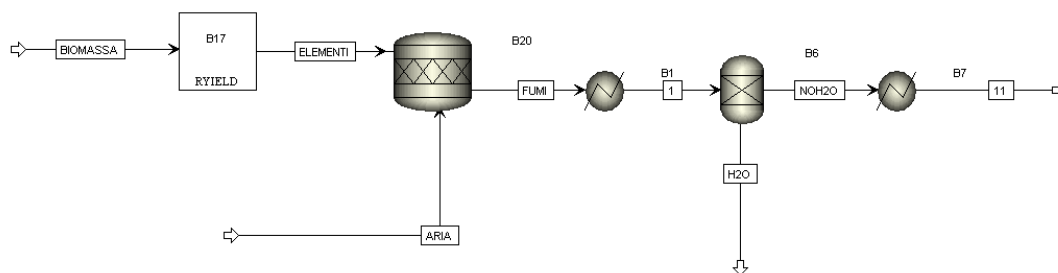


Figura 3.1. Flowsheet della combustione degli elementi della biomassa

Il flusso di componenti elementari ottenuto viene inviato a combustione nel reattore RStoich B20, nel quale si impone scambio termico pari a 0 e pressione pari a 1 atm. I prodotti della combustione sono quindi raffreddati fino a 100 °C nello scambiatore Heater B1, che fornisce il valore della potenza termica scambiata. Per ottenere il potere calorifico inferiore viene tolta l'acqua dalla corrente e si procede con un successivo raffreddamento a 25 °C (temperatura alla quale è alimentata la biomassa esausta). La

somma dei calori scambiati rappresenta il potere calorifico di una corrente contenente la stessa quantità di componenti elementari della biomassa, ma in forma non legata, cioè senza l'entalpia di formazione della biomassa stessa. Questo valore può essere definito, secondo la legge di Hess, come:

$$\Delta H_{comb,elem} = H_{f,prod} - H_{f,elem} , \quad (3.2)$$

dove $\Delta H_{comb,elem}$ è il potere calorifico dei componenti della biomassa non legati, $H_{f,prod}$ è l'entalpia di formazione dei prodotti di combustione e $H_{f,elem}$ è l'entalpia di formazione dei componenti elementari.

Allo stesso modo è possibile definire il potere calorifico della biomassa esausta:

$$\Delta H_{comb,bio} = H_{f,prod} - H_{f,bio} , \quad (3.3)$$

dove $\Delta H_{comb,bio}$ è il potere calorifico della biomassa esausta e $H_{f,bio}$ è l'entalpia di formazione della biomassa esausta. Sottraendo le due relazioni e ricordando che $H_{f,elem} = 0$, si ottiene:

$$H_{f,bio} = \Delta H_{comb,elem} - \Delta H_{comb,bio} , \quad (3.4)$$

da cui si ricava il valore da inserire nel parametro DHFGEN del modello ENTHGEN, pari a 13.424 MJ/kg.

Per poter sfruttare il dato ottenuto il reattore RYield B17 viene connesso tramite una corrente di energia al reattore in cui avviene la combustione per rendere conto dell'entalpia di formazione della biomassa esausta, come mostrato in Figura 3.2.

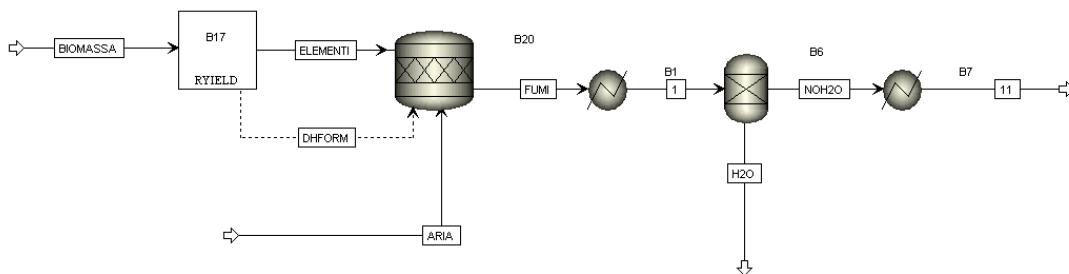


Figura 3.2. Flowsheet della combustione della biomassa

Il reattore quindi non necessita più della condizione sullo scambio di calore perdendo un grado di libertà. Conoscendo il valore LHV_{bio} , si può verificare che nella simulazione si ottiene il valore desiderato, cioè la combustione avviene con un potere calorifico pari a quello ritrovato in bibliografia.

Il valore da inserire per l'entalpia di formazione dell'alga viene invece calcolato in modo che nel reattore RYield che divide il componente non convenzionale Alga in Alga2 (la biomassa esausta) e olio, venga chiuso il bilancio energetico, cioè che si ottenga un valore pari a zero per il calore scambiato dall'apparecchiatura.

Per descrivere l'olio sono stati scelti 2 tra gli acidi grassi che lo costituiscono (Grossi, 2001): l'acido palmitico e l'acido arachico. Come si può vedere dalla Tabella 3.2, questi insieme all'acido palmitoleico formano il 61.86% dell'intero olio.

Tabella 3.2. *Frazione ponderale dei principali componenti dell'olio proveniente da microalghe (Grossi, 2001)*

Acido grasso	Frazione ponderale [-]
Acido palmitico (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	0.117
Acido arachico (C ₂₀ H ₃₀ O ₂)	0.306
Acido palmitoleico (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)	0.196

Dato che l'acido palmitoleico non è presente nel database di Aspen PlusTM, l'equivalente percentuale di quest'ultimo viene aggregato all'acido palmitico, visto che i due composti sono molto simili e che l' LHV calcolato dal simulatore per questi 2 oli, riportati nelle percentuali calcolate secondo le relazioni seguenti, corrisponde ai dati di bibliografia:

$$\%C16:0_{sim} = \frac{\%C16:0_{real} + \%C16:1_{real}}{\%C16:0_{real} + \%C16:1_{real} + \%C20:5_{real}} \quad (3.6)$$

$$\%C20:5_{sim} = \frac{\%C20:5_{real}}{\%C16:0_{real} + \%C16:1_{real} + \%C20:5_{real}} \quad (3.7)$$

dove: $\%C16:0_{sim}$ è la percentuale di acido palmitico inserita nel simulatore, $\%C16:0_{real}$ è la percentuale di acido palmitico reale, $\%C16:1_{real}$ è la percentuale di acido palmitoleico reale, $\%C20:5_{sim}$ è la percentuale di acido icosapentaenoico inserita nel simulatore, $\%C20:5_{real}$ è la percentuale di acido icosapentaenoico reale.

La composizione dell'olio viene calcolata tenendo in considerazione tutti i tre acidi grassi, normalizzando le percentuali in modo simile alla relazione (3.7). Viene calcolata la formula bruta dell'olio mediando quelle dei 3 acidi grassi presi in considerazione, pesandole tramite le frazioni normalizzate:

$$C_{oil} = \%C16:0_{sim} * 16 + \%C16:1_{sim} * 16 + \%C20:5_{sim} * 20 \quad (3.8)$$

$$O_{oil} = \%C16:0_{sim} * 2 + \%C16:1_{sim} * 2 + \%C20:5_{sim} * 2 \quad (3.9)$$

$$H_{oil} = \%C16:0_{sim} * 32 + \%C16:1_{sim} * 30 + \%C20:5_{sim} * 40 \quad (3.10)$$

ottenendo: $C_{17.98}H_{35.32}O_2$.

La composizione elementare in frazione ponderale dell'olio viene quindi calcolata dividendo i contributi dei vari componenti al peso molecolare per il peso molecolare totale dell'olio:

$$W_{oil,i} = \frac{i_{oil} PM_i}{C_{oil} PM_C + O_{oil} PM_O + H_{oil} PM_H} \quad (3.11)$$

Ottenuta la composizione dell'olio, è possibile calcolare la composizione della biomassa esausta, invariante rispetto al contenuto di olio di una stessa alga, conoscendo la composizione dell'alga (Tabella 3.4), dalla relazione (2.2).

I risultati sono riportati nella Tabella 3.3.

Tabella 3.3. *Composizione elementare dell'olio e della biomassa esausta in frazioni ponderali per un'alga contenente il 70% di olio*

Specie	C	O	H	N
Olio	0.762	0.113	0.125	0
Biomassa esausta	0.524	0.305	0.079	0.092

Il potere calorifico inferiore dell'olio calcolato in queste condizioni risulta essere pari a 35.10 MJ/kg, minore di circa il 2.5% rispetto a quello indicato in bibliografia, a conferma della ragionevolezza della procedura di calcolo proposta. Viene inoltre fatto notare che il potere calorifico inferiore calcolato per l'intera alga risulta essere, per $x = 0.3$, pari a 19.72 MJ/kg, inferiore dell'1.5% rispetto al dato desunto dalla letteratura.

3.2 Processo di produzione delle alghe

Il flowsheet implementato nel simulatore viene riportato in Figura 3.3.

L'alimentazione del reattore di produzione RCSTR ha una concentrazione di biomassa pari a 1g/L, mantenuta costante grazie al riciclo operato dallo splitter B2. Viene alimentata inoltre una corrente gassosa composta da CO₂ al 5% molare in azoto. Le uscite sono composte dalla biomassa prodotta sospesa in acqua, mentre in fase gassosa è presente ossigeno, generato dal metabolismo della biomassa, oltre alla CO₂ non reagita

e all'azoto, che sono in abbondante eccesso per non imporre un regime limitante dovuto a questi due componenti, secondo la stechiometria descritta dalle seguenti relazioni:



La composizione dell'alga è stata determinata da un'analisi condotta da CHELAB S.r.l. su *Nannochloropsis salina* contenente il 30% di olio (vedi Tabella 3.4). Si possono così valutare i consumi e i prodotti del reattore, riportati in Tabella 3.5.

Tabella 3.4. *Composizione dell'alga Nannochloropsis salina da un'analisi di laboratorio*

Componente	Percentuale [-]
C	59.51
H	9.30
N	6.47
O	24.72

Tabella 3.5. *Prodotti e consumi di un fotobioreattore che produce Nannochloropsis salina*

Sostanza	Produzione [kg/kg _{alga}]	Consumo [kg/kg _{alga}]
CO ₂	-	2.182
H ₂ O	-	0.837
N ₂	-	0.065
O ₂	2.083	-
Alga	1	-

La concentrazione in uscita dal fotobioreattore viene regolata variando il volume del reattore, cioè il tempo di permanenza, per ottenere la produttività necessaria al raggiungimento del valore desiderato, e a mantenere la concentrazione in ingresso al reattore pari a 1 g/L grazie allo splitter B2. Pertanto le alghe prodotte vengono in parte riciclate in testa al fotobioreattore, mentre la parte restante viene inviata a filtrazione, dove si raggiunge un contenuto secco pari al 20%, indicato come un valore medio nella filtrazione; si recupera quindi l'acqua da riciclare in testa al reattore.

3.3 Separazione dell'olio dalla biomassa

Il flowsheet implementato nel simulatore viene riportato in Figura 3.4.

La corrente ALGA in arrivo dal processo di produzione viene essiccata tramite lo scambiatore B2, che porta la frazione di acqua al 10% rispetto alla biomassa.

La microalga viene scomposta dal reattore RYield B4 in olio e biomassa esausta, quindi la miscela di acqua, olio e componente non convenzionale viene raffreddata dallo scambiatore B5 alla temperatura di 35°C. Il separatore B8 scompone la corrente in una composta dall'acqua e l'olio, l'altra dalla biomassa esausta, per simulare l'estrazione dell'olio dalla biomassa esausta, come indicato al paragrafo § 2.2.2. La *stream* composta dall'acqua e l'olio viene quindi inviata alla colonna di estrazione liquido-liquido B9, formata da 10 stadi teorici, assieme al solvente, in questo caso esano. Il modello termodinamico utilizzato in questa unità è NRTL, che riesce a simulare lo smiscelamento liquido-liquido.

Le entrate e le uscite da questa unità sono riassunte nella Tabella 3.6

Tabella 3.6. Portate in entrata e in uscita dall'estrattore liquido-liquido

	OLIO+H2O	SOLV	OLIO+SOL	ACQUA
H₂O	0.1000	0.0044	0.0044	0.1000
C₆H₁₄	0	0.7928	0.7928	4.23E-06
C₁₆H₃₂O₂	0.3540	8.03E-08	0.3535	4.42E-04
C₂₀H₃₀O₂	0.3460	1.89E-08	0.3456	4.32E-04

La corrente ACQUA ricca in acqua viene inviata insieme alla biomassa esausta alla sezione di recupero termico, mentre l'esano con l'olio estratto vengono alimentati alla colonna di distillazione B10. Questa colonna, composta da 5 piatti, viene fatta operare in modo da ottenere un recupero dell'esano del 99.5%, con una purezza del 99.4%. I risultati delle simulazioni sono riassunti nella Tabella 3.7.

Tabella 3.7. Portate in entrata e in uscita dalla colonna di distillazione

	OLIO+SOL	DIST	RESIDUO
H₂O	0.0044	0.0044	1.32E-07
C₆H₁₄	0.7928	0.7895	0.0033
C₁₆H₃₂O₂	0.3535	4.85E-07	0.3535
C₂₀H₃₀O₂	0.3456	3.03E-08	0.3456

Il prodotto di testa viene riciclato alla colonna di estrazione previo *make up* dell'esano perso, mentre dal fondo si recupera l'olio che può essere inviato ad altre sezioni dell'impianto o utilizzato per fornire tramite combustione l'energia necessaria alla chiusura dei bilanci del processo.

3.4 Recupero energetico della biomassa esausta

3.4.1 Combustione

La combustione è il modo più semplice di recuperare l'energia della biomassa. Il flowsheet del processo è rappresentato in Figura 3.4.

Dalla sezione di separazione arrivano le correnti di biomassa e acqua, derivante dalla scomposizione fittizia descritta nel precedente paragrafo, che vengono miscelate e inviate al reattore RYield B17, dove la biomassa viene scomposta nei costituenti elementari. Questa corrente viene quindi inviata al reattore RStoich B20 dove avviene la combustione completa della biomassa fittizia. La portata d'aria è regolata da una specifica progettuale in modo che si ottenga la completa combustione e che la temperatura dei fumi non superi i 1100 °C. I fumi vengono raffreddati fino a 120 °C per ricavare l'energia necessaria a far essiccare la biomassa. Si è scelta questa temperatura poiché essa garantisce da un lato buon salto termico rispetto all'evaporazione dell'acqua, dall'altro mantiene in fase gassosa i fumi di combustione, evitando problemi nello scarico dovuti alla presenza di acqua in fase liquida.

Le unità utilizzate nelle simulazioni e le loro condizioni operative sono riassunte nella Tabella 3.8.

Tabella 3.8. Unità e condizioni operative delle apparecchiature utilizzate nella simulazione della combustione

Unità	Pressione [atm]	Temperatura [K]
RYield B17	1	329.52
RStoich B20	1	1373.15
Heater B21	1	393.15

Il calore necessario ad assicurare l'autosufficienza termica dell'intero processo, qualora la quota fornita dalla biomassa esausta non fosse sufficiente, viene ottenuto bruciando parte dell'olio prodotto nel reattore RStoich B15. Il pareggio viene raggiunto variando la frazione di split dello splitter B14, in modo che la somma dei calori scambiati da tutti gli scambiatori sia pari a zero. Questo rimedio soddisfa il primo principio della

termodinamica. Per rispettare anche il secondo principio si è proceduto con un'analisi di pinch, che consente di minimizzare l'utilizzo di *utilities* termiche esterne.

3.4.2 Gassificazione

Un secondo metodo per ottenere energia dalla biomassa esausta è la gassificazione, un processo tramite il quale, alimentando in un reattore contenente il materiale carbonioso da gassificare (sotto pressione e ad alta temperatura) agenti ossidanti in difetto rispetto alla reazione di combustione, si ottengono prodotti gassosi destinati alla combustione, denominati *syngas*. Questa tecnica può essere accoppiata alla combustione all'interno di turbine a gas del *syngas*, per recuperare, oltre al potere calorifico, anche energia elettrica grazie all'espansione dei gas combusti.

Il flowsheet del processo è rappresentato in Figura 3.5.

Dopo aver decomposto la biomassa come nel caso della combustione (paragrafo § 3.4), i componenti elementari vengono inviati, alla pressione di 10 bar, nel reattore RGibbs B18 assieme ad una corrente di aria anch'essa compressa alla pressione di 10 bar in 2 stadi con intercooler, e preriscaldata a 150°C. Il compressore B23 lavora con un rapporto di compressione pari a 4, quindi l'aria viene raffreddata a 40°C per limitare i costi di compressione e inviata ad un secondo compressore che la porta alla pressione finale desiderata. La portata di aria da inviare al reattore è stata determinata tramite uno studio di sensitività nel quale è stato individuato il miglior valore al fine di ottenere la composizione del *syngas* a più alta concentrazione di CO e H₂, quindi a maggior contenuto energetico. I risultati di questa analisi sono riassunti dal grafico in Figura 3.4, nel caso in cui il contenuto di olio nell'alga sia il 30% ponderale.

In generale, si fa notare che la composizione del *syngas* non è costante al variare del contenuto di olio poiché cambia la frazione di acqua presente nella biomassa esausta, infatti l'essiccazione viene fatta sull'alga integra.

Come si può osservare, l'ottimo è intorno a 1.2 kg di aria per kg di biomassa esausta, dato che in queste condizioni le concentrazioni di H₂ e CO sono maggiori; tuttavia si preferisce operare il reattore a portate di aria leggermente superiori, intorno a 1.5 kg/kg biomassa esausta, poiché in questo modo si consuma tutto il carbonio solido ottenendo solamente composti gassosi, più facili da trasportare e utilizzare; un secondo motivo, come si può vedere nella Figura 3.5, è che, seppur la frazione molare di H₂ cali per portate di aria pari a 1.5 kg/kg di biomassa, la sua portata cresce, ed è solo a causa della maggior quantità di N₂ che la frazione molare diminuisce.

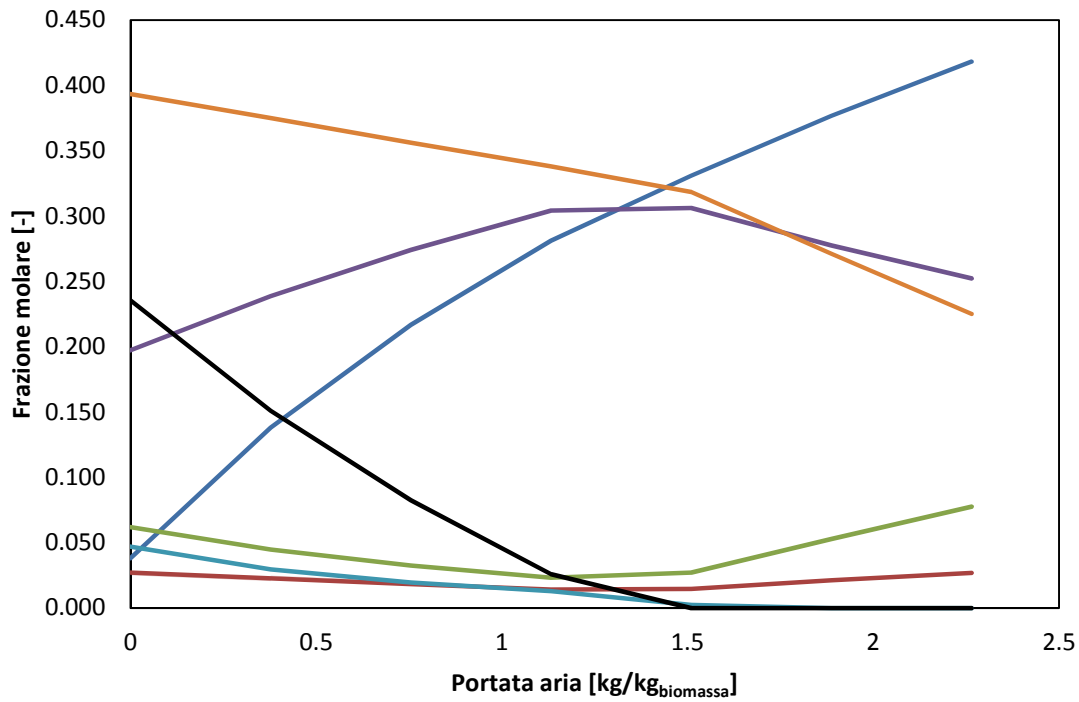


Figura 3.4. Composizione del syngas in frazione molare al variare della portata di aria inviata al reattore di gassificazione. C (—), H₂ (—), N₂ (—), CH₄ (—), CO₂ (—), CO (—), H₂O (—)

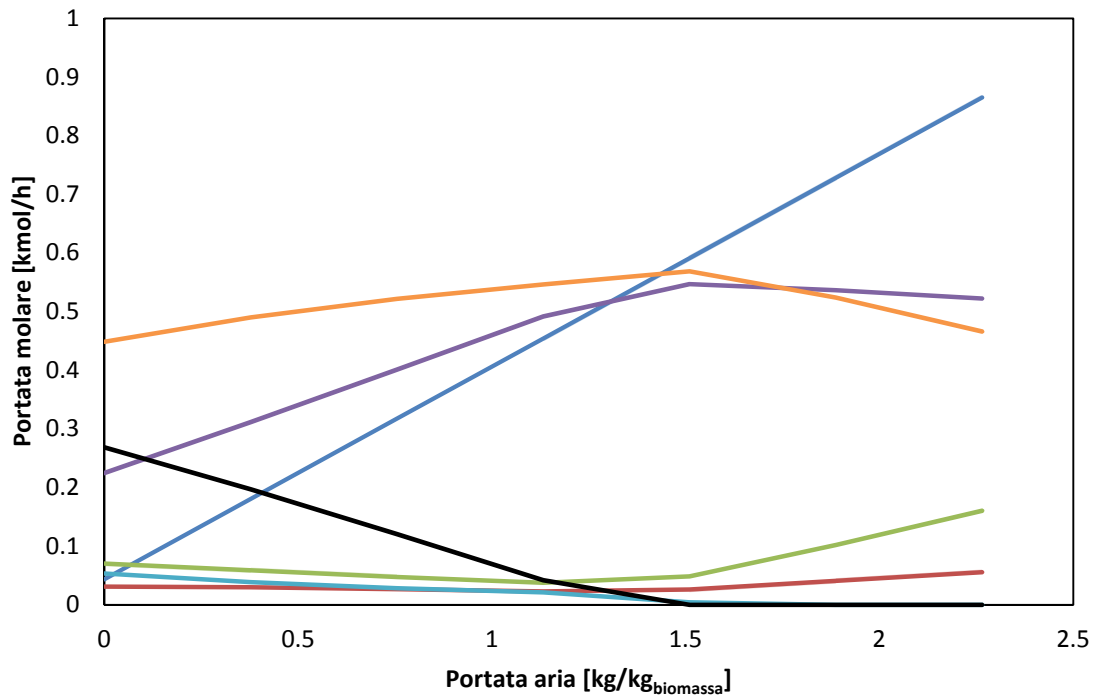


Figura 3.5. Portata molare dei componenti del syngas al variare della portata di aria inviata al reattore di gassificazione. C (—), H₂ (—), N₂ (—), CH₄ (—), CO₂ (—), CO (—), H₂O (—)

La composizione del *syngas* ottenuto nelle condizioni ottimali è riassunto nella Tabella 3.9.

Tabella 3.9. *Composizione del syngas all'uscita dal gassificatore nelle condizioni ottimali all'equilibrio*

Sostanza	Frazione molare
O ₂	Tracce
N ₂	0.331
CO ₂	0.015
H ₂ O	0.027
CO	0.306
CH ₄	0.003
H ₂	0.318
C	0

Il *calculator* implementato nella simulazione varia la portata d'aria al gassificatore in modo da ottenere il massimo dalla gassificazione al mutare della portata di biomassa esausta disponibile.

Per simulare il funzionamento di una turbina a gas viene inserito nella simulazione il reattore RStoich B20, nel quale avviene la combustione del *syngas*; i gas di combustione vengono quindi fatti espandere isoentropicamente nella turbina B6 e in seguito raffreddati a 120°C per recuperare il calore residuo.

Tabella 3.10. *Unità e condizioni operative delle apparecchiature utilizzate nella simulazione della gassificazione*

Unità	Pressione [atm]	Temperatura [K]
RYield B17	1	329.52
RGibbs B18	10	1302.89
Heater B19	10	673.15
RStoich B20	10	1245.63
Turbina B6	1	739.04
Heater B21	1	393.15
Compressore B23	4	441,79
Heatx B26	4	438.59
Heater B24	4	313.15
Compressore B25	10	406.39
Heater B21	1	393.15

Come si può vedere nel flowsheet in Figura 3.5, solo parte del *syngas* viene inviato alla turbina, in particolare lo splitter B1 agisce in modo da ottenere tramite la turbina a gas la quantità di corrente necessaria al processo, inviando la parte restante ad una semplice combustione, che fornisce una quota maggiore di calore rispetto alla turbina, dato che si evita l'espansione isoentropica.

Le unità utilizzate nelle simulazioni e le loro condizioni operative sono riassunte nella Tabella 3.10.

3.4.2.1 L'approccio di temperatura nel reattore RGibbs

Dato che il reattore di Gibbs opera all'equilibrio termodinamico, si è pensato che fosse necessario impostare il cosiddetto approccio di temperatura al reattore. Questo si applica per tener conto dell'impossibilità di raggiungere l'equilibrio termodinamico nelle apparecchiature reali, in quanto sarebbero richiesti tempi di permanenza infiniti, quindi dimensioni enormi. L'approccio di temperatura impone al reattore uno scostamento della temperatura raggiunta all'equilibrio, facendo quindi variare la composizione all'interno del reattore.

Dalle simulazioni effettuate si vede che, sebbene la composizione del *syngas* subisca delle modifiche in base alla temperatura di approccio scelta, la somma dei poteri calorifici forniti dagli scambiatori B19, che porta il *syngas* ad una temperatura di 400°C, e B21, che raffredda i fumi di combustione fino a 120°C, è costante, come è possibile notare in Tabella 3.11.

In particolare, se gli scostamenti di temperatura fanno abbassare la temperatura di uscita dal reattore, il primo scambiatore fornisce minor contributo poiché il salto termico è minore, ma il contributo del secondo è maggiore, visto che il *syngas* ha un potere calorifico maggiore, mentre accade il contrario per scostamenti positivi della temperatura.

Questo risultato non deve sorprendere, in quanto il potere calorifico della biomassa esausta è costante, ed essendo l'unico parametro che influisce sui bilanci di energia, è ovvio che l'energia che si ottiene è indipendente dall'ipotesi di reattore all'equilibrio. Come si vedrà nel paragrafo successivo, l'energia che si ottiene dalla gassificazione risulta pari a quella ottenuta dalla combustione, andando a convalidare i risultati ottenuti. Per un'analisi più accurata si dovrebbe andare a simulare la reazione di gassificazione in maniera rigorosa inserendo le cinetiche di reazione.

Va inoltre osservato che i dati della simulazione si riferiscono ad un *syngas* ottenuto da biomassa esausta contenente una percentuale di umidità derivante da un'alga con il 70% di olio. Per percentuali di olio inferiori, l'acqua presente nella biomassa esausta diminuisce, poiché la separazione tra l'acqua e la biomassa avviene quando l'alga è ancora integra, quindi, abbassando la percentuale di olio, la quantità di biomassa esausta

aumenta rispetto a quella dell'acqua. A questo si associa una diversa composizione del *syngas* prodotto, il cui potere calorifico aumenta al diminuire dell'umidità presente nella biomassa.

Tabella 3.11. *Caratteristiche del syngas a vari approcci di temperatura*

	Approccio 1	Approccio 2	Approccio 3	Normale	Approccio 4
Temperatura [K]	1125.83	1132.04	1147.09	1181.79	1235.58
Frazioni molari					
O ₂	Tracce	Tracce	Tracce	Tracce	Tracce
N ₂	0.3050	0.3052	0.3062	0.3089	0.3135
CO ₂	0.0293	0.0331	0.0379	0.0440	0.0514
H ₂ O	0.0786	0.0753	0.0725	0.0718	0.0736
CO	0.2695	0.2656	0.2602	0.2523	0.2418
CH ₄	0.0001	0.0005	0.0021	0.0066	0.0142
H ₂	0.3175	0.3203	0.3212	0.3164	0.3054
C	0	0	0	0	0
LHV [MJ/kg]	7.697	7.689	7.677	7.621	7.526
Calore scambiato [MJ/kg]					
B19	-0.763	-0.775	-0.802	-0.863	-0.958
B21	-3.661	-3.650	-3.622	-3.561	-3.466
Totale	-4.424	-4.424	-4.424	-4.424	-4.424

Per confronto, si è calcolato che il potere calorifico di un *syngas* ottenuto a partire da una biomassa esausta ottenuta da un'alga contenente il 30% di olio in condizioni di equilibrio è pari a 8.371 MJ/kg, maggiore rispetto al precedente, come si può vedere dalla Tabella 3.11.

Si nota che questi valori sono in linea con i dati relativi al potere calorifico di un *syngas* proveniente da biomassa ritrovati in bibliografia (Caputo, 2009; Graniglia, 2010).

3.4.3 Pirolisi

La pirolisi consiste nella decomposizione termica di composti carboniosi in assenza di agenti ossidanti, al fine di ottenere sostanze liquide e gassose ad alto contenuto energetico. La simulazione di questa alternativa, a causa della grande quantità di reazioni coinvolte nella pirolisi, viene effettuata basandosi su dati di bibliografia (Pan Pan *et al.*, 2010) riferiti alla pirolisi di *Nannochloropsis oculata* che, seppur non identica alla *salina*, dovrebbe fornire risultati confrontabili.

Il flowsheet del processo è rappresentato in Figura 3.6.

Dato che le condizioni, in particolare l'umidità della biomassa trattata, risultano diverse rispetto ai dati di bibliografia, è stato necessario adattarli. Si è considerata la fase acquosa in uscita dalla pirolisi come somma dell'umidità di partenza con la parte formata a partire dalla biomassa, per ottenere un parametro che indica il tasso di conversione della biomassa in acqua durante la pirolisi:

$$l = \frac{liq_{out} - liq_{in}}{bio} \quad (3.13)$$

Ottenuto questo parametro dal riferimento citato, è stato possibile calcolare l'acqua generata nelle condizioni di esercizio delle simulazioni, diverse per ogni percentuale di olio nell'alga:

$$liq_{out,sim} = liq_{in,sim} + l \cdot bio_{sim} \quad (3.14)$$

Sulla base di questo dato sono state scalate le portate dei prodotti della simulazione rispetto ai dati bibliografia, ottenendo i valori riassunti nella Tabella 3.12, che vanno inseriti nel reattore RYield B13.

Tabella 3.12. Risultati delle simulazioni sulla pirolisi confrontati ai dati di bibliografia

% olio	Umidità	Biooils	Char	Gas
0.3	0.210	0.288	0.263	0.239
0.4	0.226	0.282	0.258	0.234
0.5	0.247	0.274	0.251	0.228
0.6	0.277	0.263	0.241	0.219
0.7	0.323	0.247	0.226	0.205
Riferimento	0.160	0.306	0.280	0.254

E' stato predisposto in Aspen PlusTM un *calculator* che scala automaticamente i risultati di bibliografia in base al contenuto di acqua nella biomassa esausta in entrata alla pirolisi. Il reattore in cui avviene la pirolisi deve essere operato alla temperatura di 400°C, temperatura alla quale i dati di bibliografia offrono la migliore resa in prodotti liquidi e gassosi. Per le simulazioni viene quindi anteposto al reattore uno scambiatore che porta a questa temperatura l'alimentazione.

Nelle simulazioni l'umidità è stata rappresentata come acqua, il *char* come carbonio solido, la composizione dei gas è stata desunta dalla pubblicazione citata, mentre per i *bio oils*, composti da una grande quantità di sostanze diverse non presenti nel database del simulatore, si è scelto di utilizzare un composto che avesse lo stesso potere

calorifico, in particolare una miscela di metanolo ed etanolo scelta in modo da riprodurre il valore di letteratura del potere calorifico dei *bio oils* (Pan Pan *et al.*, 2010). Anche se questa scelta può essere criticata, dato che metanolo ed etanolo non sono presenti se non in minima parte nei *bio oils*, si ricorda che l'analisi svolta in questa tesi riguarda esclusivamente i consumi energetici e non la composizione dei *bio oils*.

I prodotti della pirolisi vengono inviati a combustione nel reattore RStoich B20, al quale viene alimentata anche una corrente d'aria che porta alla completa combustione dell'alimentazione. I fumi vengono quindi raffreddati a 120°C per recuperare l'energia termica.

Le unità utilizzate nelle simulazioni e le loro condizioni operative sono riassunte nella Tabella 3.13.

Tabella 3.13. Unità e condizioni operative delle apparecchiature utilizzate nella simulazione della pirolisi

Unità	Pressione [atm]	Temperatura [K]
Heater B6	1	673.15
RYield B13	1	673.15
RStoich B20	1	1224.83
Heater B21	1	393.15

Anche in questo caso è previsto un sistema per bruciare parte dell'olio prodotto al fine di ottenere la chiusura del bilancio termico globale.

I risultati delle simulazioni vengono discussi per confronto nel seguente paragrafo.

3.5 Confronto delle alternative

Le alternative sopra descritte vengono confrontate valutando le portate di olio nette prodotte per chilogrammo di alga fatto crescere nei fotobioreattori, tenendo conto che parte dell'olio viene utilizzato per integrare i consumi energetici del processo. In particolare l'analisi si è divisa in due momenti: prima si è approfondita la convenienza di arricchire in olio la biomassa prodotta, in secondo luogo si è evidenziata la tecnica migliore per recuperare l'energia della biomassa esausta.

3.5.1 Sensitività della produttività rispetto al contenuto di olio

L'analisi viene svolta variando il contenuto di olio nell'alga. *Nannochloropsis salina*, che naturalmente contiene il 30% di olio, può essere arricchita fino ad arrivare al 70%, per cui si è deciso di coprire questo intervallo nello studio di sensibilità. I risultati

vengono riportati nel grafico di Figura 3.6, dove si rappresenta la produttività di olio in kg di olio prodotto per kg di alga fatta crescere nel fotobioreattore, nel caso in cui l'energia della biomassa venga recuperata per combustione.

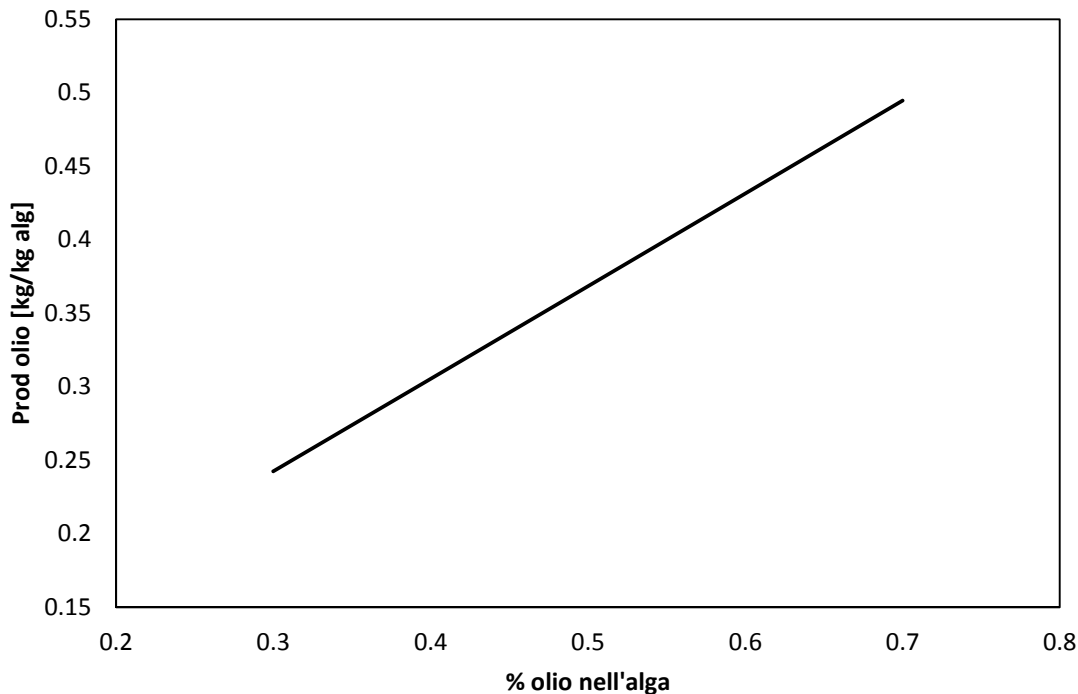


Figura 3.6. *Produttività di olio al variare della frazione ponderale di olio nell'alga nel caso della combustione della biomassa esausta*

Si può notare come la produttività cresce all'aumentare della frazione ponderale di olio presente nell'alga. Dalle simulazioni risulta infatti che, sebbene la biomassa esausta da bruciare cali con l'aumentare della presenza di olio, l'olio necessario a compensare l'energia necessaria a sostenere il processo aumenta meno rispetto all'olio prodotto. Questo fatto dipende dal maggior potere calorifico dell'olio rispetto alla biomassa esausta.

Il risultato è simile anche nei casi di gassificazione e di pirolisi della biomassa esausta, come verrà mostrato nel paragrafo seguente.

3.5.2 Miglior alternativa progettuale

Le alternative nello sfruttamento della biomassa esausta sono state valutate in base alla produttività di olio per chilogrammo di alga generato nel fotobioreattore, imponendo come vincolo che i consumi energetici della parte di sfruttamento della biomassa esausta venissero coperti. In particolare, i consumi energetici comuni ai tre tipi di metodi sono: l'evaporazione dell'acqua per essiccare le alghe, i consumi della colonna di distillazione dell'olio, il raffreddamento della biomassa e del solvente per l'estrazione

nella torre di estrazione. Per il processo che impiega la combustione non ci sono altre richieste, mentre nella gassificazione si ha il consumo di energia elettrica dovuto ai compressori, e il mantenimento ad alta temperatura del reattore di gassificazione. Infine nella pirolisi si deve preriscaldare il reattore fino a 400°C.

Il grafico di Figura 3.7 riassume i risultati ottenuti.

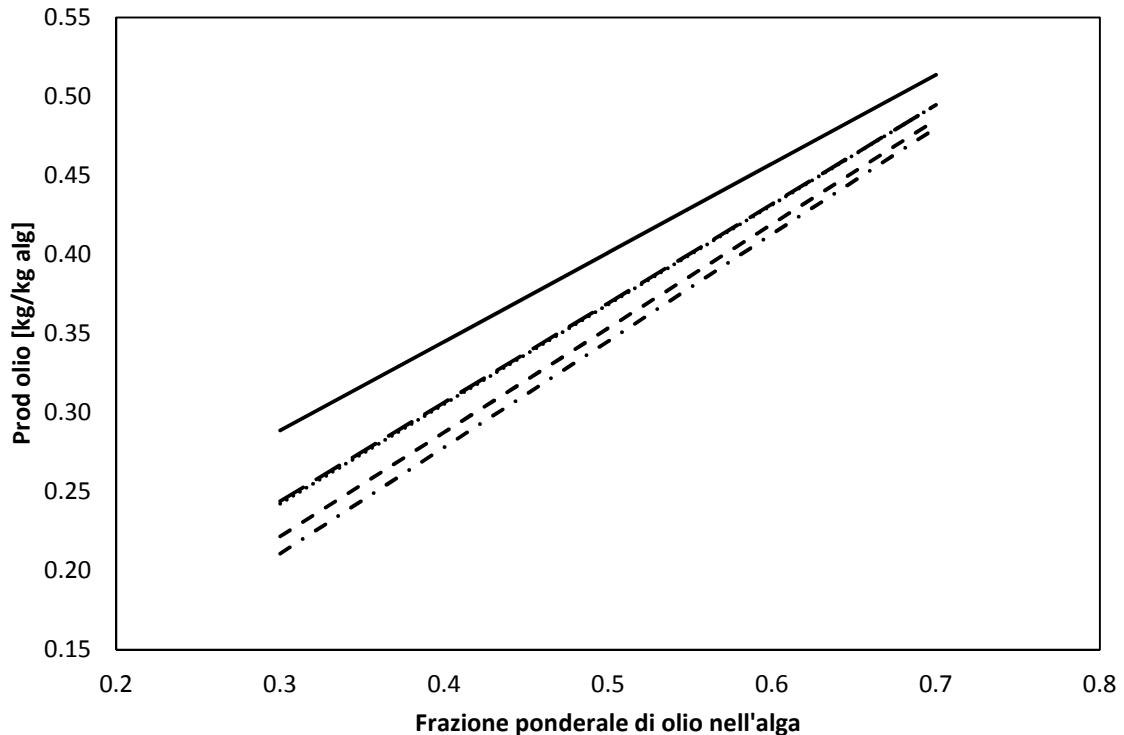


Figura 3.7. Confronto delle alternative progettuali nello sfruttamento della biomassa esausta. (—) gassificazione, (.....) combustione, (- - -) pirolisi, (- · -) gassificazione con efficienza = 1, (- -) gassificazione con efficienza = 0.8

Come si può osservare, la gassificazione sembrerebbe essere la migliore alternativa se non si tiene conto dei consumi elettrici.

Calcolando questi con un'efficienza di compressori e turbine pari a 1, si vede che il risultato eguaglia quello della combustione. Questo fatto non deve sorprendere, poiché è legato al fatto che l'alga ha lo stesso potere calorifico, in qualsiasi forma essa venga trasformata.

Non è tuttavia possibile avere efficienza meccanica pari a 1 nella realtà, quindi i risultati della gassificazione sono inferiori rispetto alla combustione; si vede infine dalla Figura 3.7 che la pirolisi risulta essere un'alternativa ancora peggiore.

Nella Tabella 3.14 sono riassunti i bilanci energetici effettuati con l'ausilio delle simulazioni in Aspen PlusTM nel caso più favorevole, cioè quando l'alga è inizialmente composta per il 70% di olio.

Tabella 3.14. Confronto dei consumi termici delle alternative progettuali

	Combustione	Gassificazione	Pirolisi
Bilanci termici [kW/kg alga]			
B2	2.8194	2.8194	2.8194
B5	-0.0338	-0.0338	-0.0338
B12	-0.0044	-0.0044	-0.0044
B10C	-0.1368	-0.1368	-0.1368
B10R	0.2607	0.2607	0.2607
B21	-0.9682	-0.5893	-0.9177
B24		-0.0847	
B19		-0.2046	
B6			0.0871
B16	-1.9370	-2.0264	-2.0746
Tot	0	0	0
Bilanci elettrici [kW/kg alga]			
C1		0.1206	
C2		0.0781	
Turb		-0.1987	
Tot		0	
Olio prodotto [kg/kg alga]	0.495	0.485	0.480

I risultati dimostrano che nella combustione si ha una maggior produzione di olio per chilogrammo di alga generato, come già anticipato. La gassificazione, un processo dal punto di vista impiantistico e del controllo risulta essere molto più complessa, va presa in considerazione solo nel caso in cui ci siano forti pressioni ambientali.

Infatti, la combustione del *syngas* è più pulita rispetto alla semplice combustione della biomassa tal quale, poiché le emissioni gassose sono molto basse. Inoltre la pirolisi e la gassificazione risultano convenienti quando i prodotti formati devono essere trasportati in un altro luogo per la combustione; in tal caso infatti, il trasporto di gas e liquidi risulta molto più semplice rispetto al trasporto di biomassa solida. In questo studio tuttavia il calore della biomassa deve essere sfruttato direttamente nell'impianto di produzione, quindi questo vincolo non è rilevante.

3.6 Risultati della PTA

L'analisi è stata compiuta per la combustione della biomassa esausta a partire da un'alga contenente il 70% di olio, normalizzati ad un chilo di alga prodotta.

La temperatura minima di approccio, che rappresenta la minima differenza di temperatura consentita tra due flussi che attraversano uno scambiatore, è stata impostata a 10°C.

Per la distinzione tra *stream* calde e fredde si è costruito l'inventario di tutte le correnti che si vogliono riscaldare o raffreddare, nel quale vengono riportati:

- la portata ponderale moltiplicata per il calore specifico;
- la temperature in ingresso (T_i) ed uscita (T_u);
- il calore disponibile, fornito dalle simulazioni.

Nelle simulazioni di processo si ricava il valore della portata moltiplicata per il calore specifico conoscendo tutti gli altri valori della relazione:

$$Q = \dot{m}c_p(T_i - T_u) \quad (3.16)$$

Si riporta in Tabella 3.15 la lista delle correnti per il caso in esame.

Il nome delle correnti è lo stesso del *flowsheet* in appendice.

Per costruire il diagramma degli intervalli di temperatura le temperature delle *stream* calde vengono riportate invariate (a sinistra), mentre quelle delle *stream* fredde sono abbassate del ΔT_{min} scelto (a destra).

Tabella 3.15. Riassunto delle correnti da riscaldare e raffreddare

Corrente	Stato	m*Cp [kW/K]	Tin [K]	Tout [K]	Q [kW]
FUMIOLIO	Hot	2.00E-03	1373.15	393.15	1.955
FUMIBIO	Hot	9.80E-04	1373.15	393.15	0.960
BIO+OLIO	Hot	5.19E-04	373.17	308.15	0.034
15	Hot	5.42E-04	337.96	308.15	0.016
Condenser	Hot	0.116	337.96	336.96	0.116
Reboiler	Cold	0.262	577.58	578.58	-0.262
ALGA evap	Cold	2.453	373.17	374.17	-2.453
ALGA risc	Cold	4.89E-03	298.15	373.17	-0.367

Le *stream* sono rappresentate da frecce che vanno dalla $T_{iniziale}$ alla T_{finale} per cui le correnti calde hanno una freccia rivolta verso il basso e viceversa per le fredde.

In questo caso sono presenti cinque correnti calde e tre fredde, la cui rappresentazione nel diagramma degli intervalli di temperatura è mostrata in Figura 3.8.

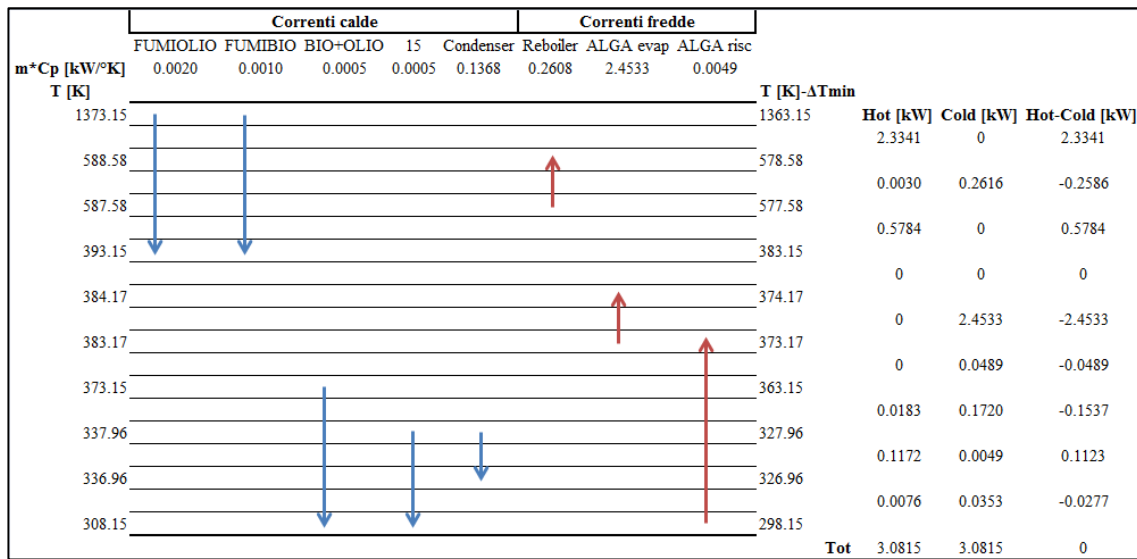


Figura 3.8. Diagramma degli intervalli di temperature

Per il calcolo del punto di Pinch è necessario costruire le curve composite calde e fredde e la *gran composite*, differenza delle due precedenti.

La composite calde e fredde si ottengono riportando in un grafico in ascissa i calori cumulati e in ordinata le temperature degli intervalli (quelle a sinistra della Figura 3.5).

Tabella 3.16. Potenze termiche cumulate calde e fredde.

T [K]	Hot [kW]	Cum Hot [kW]	Cold [kW]	Cum Cold [kW]	G.C. [kW]
1373.15	2.334	3.082	0	3.082	0.000
588.58	0.003	0.747	0.262	3.082	2.334
587.58	0.578	0.744	0	2.820	2.075
393.15	0	0.166	0	2.820	2.654
384.17	0	0.166	2.453	2.820	2.654
383.17	0	0.166	0.049	0.367	0.201
373.17	0.018	0.166	0.172	0.318	0.152
337.96	0.117	0.148	0.005	0.146	-0.002
336.96	0.031	0.031	0.141	0.141	0.110
308.15	0	0	0	0	0

Partendo dal valore 0 kW, che corrisponde alla temperatura più bassa, si sommano le potenze termiche calcolate, riportate in Figura 3.8 per ogni intervallo, come proposto in Tabella 3.16.

Per rispettare il secondo principio della termodinamica la curva composita fredda deve sempre stare sotto la composita calda.

Bisogna quindi traslare verso destra la curva di un valore opportuno, pari al valore più negativo della *grand composite*, ottenendo i valori riportati nella Tabella 3.17.

Tabella 3.17. *Potenze termiche traslate*

T [K]	Cum Hot [kW]	Cum Cold Trasl [kW]	G.C. traslata [kW]
1373.15	3.082	3.084	0.002
588.58	0.747	3.084	2.336
587.58	0.744	2.822	2.078
393.15	0.166	2.822	2.656
384.17	0.166	2.822	2.656
383.17	0.166	0.369	0.203
373.17	0.166	0.320	0.154
337.96	0.148	0.148	0.000
336.96	0.031	0.143	0.112
308.15	0	0.002	0.002

Le rappresentazioni grafiche delle curve cumulate calda e fredda traslata sono riportate in Figura 3.6.

Si vede che il processo considerato presenta un punto di Pinch alla temperatura di 337.17 K, alla quale le due curve si toccano.

Si può notare come la gran parte del calore può essere recuperata interconnettendo le correnti tramite scambiatori rigenerativi, sebbene sia necessario fornire delle *utility* per rimuovere il calore dalle correnti calde a bassa temperatura, in particolare quello dovuto alla condensazione dell'esano nella colonna di distillazione; il calore che invece è necessario fornire alle correnti fredde può essere recuperato bruciando un'ulteriore frazione di olio, in questo caso pari ad una quantità non rilevante.

La *grand composite* è rappresentata in Figura 3.7.

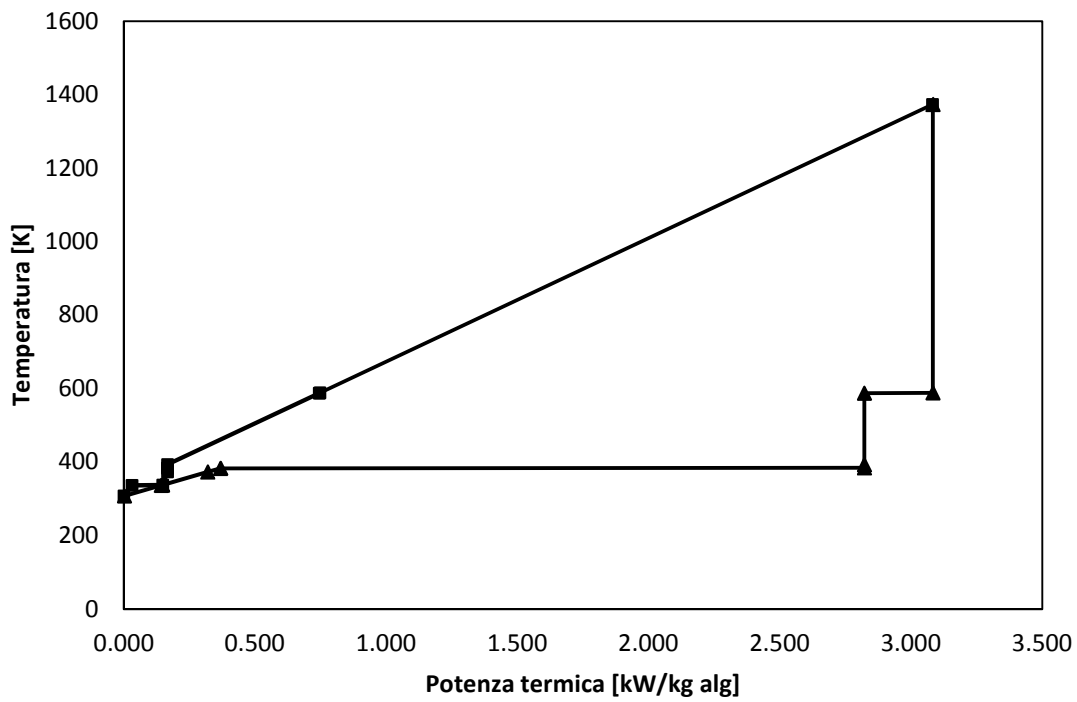


Figura 3.6. Curva cumulata calda (sopra) e fredda (sotto)

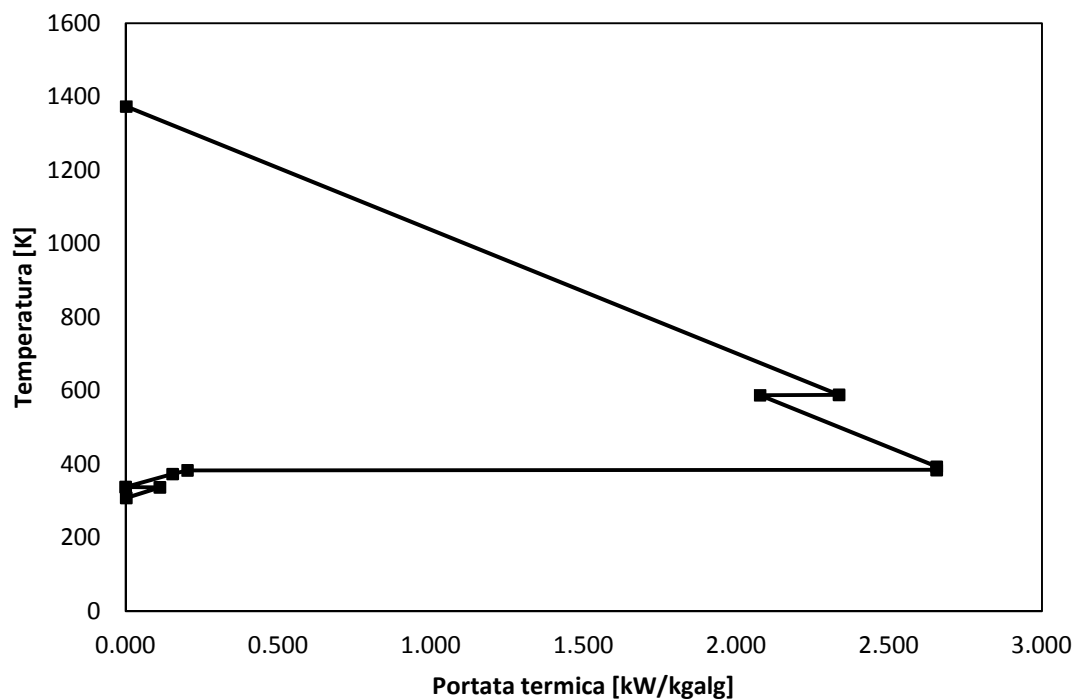


Figura 3.7. Grand composite

Il processo è quindi autosufficiente dal punto di vista termico, e nel caso più conveniente si ottiene una quantità di olio al netto dei consumi molto soddisfacente.

L'analisi può quindi essere ampliata andando a considerare anche i consumi elettrici legati alla produzione delle alghe e al recupero energetico della biomassa, per valutare se il processo è autosufficiente nella sua totalità e valutarne l'effettiva fattibilità su larga scala. Si analizza quindi se l'energia prodotta supera quella che bisogna investire, con uno strumento chiamato EROEI (*Energy Return on Energy Investment*).

3.7 Valutazione dell'EROEI

L'EROEI (*Energy Return On Energy Investment*) è un indicatore che rivela se il processo di produzione di biocombustibili è conveniente dal punto di vista energetico, cioè se l'energia che viene spesa è minore di quella che si ottiene nei prodotti. In questo studio viene adottato un modello di EROEI del secondo ordine (Colin, 2010) che tiene conto sia dei flussi diretti di energia, sia di quelli indiretti, come espresso nella formula:

$$EROEI = \frac{ED_{out} + \sum_j v_j O_j}{ED_{in} + \sum_k \gamma_k I_k}, \quad (3.17)$$

dove:

ED_{out} è l'energia diretta che esce dal processo [MJ/h];

v_j è l'energia equivalente del j-esimo output non energetico [MJ/kg];

O_j è la portata del j-esimo output [kg/h];

ED_{in} è l'energia diretta che entra nel processo [MJ/h];

γ_k è l'energia equivalente del k-esimo input non energetico [MJ/kg];

I_k è la portata del k-esimo input [kg/h].

I flussi di energia diretta includono l'energia elettrica e il calore, mentre i flussi di energia indiretta sono costituiti dai flussi di materia che contengono energia, moltiplicati per la loro energia equivalente.

Per questa analisi vanno quindi calcolati tutti i flussi di materia ed energia rilevanti che sono coinvolti nel processo.

I consumi di energia elettrica riguardano tutte le fasi necessarie alla crescita, alla raccolta e alla concentrazione delle microalghe, alla separazione dell'olio dalla biomassa, alla movimentazione delle microalghe e della biomassa esausta e alle ventole necessarie a insufflare l'aria utilizzata per la combustione dell'olio e della biomassa esausta.

Questi valori sono stati ricavati in parte dalle simulazioni, in parte dal catalogo di Sareco S.r.l., azienda specializzata nel trattamento delle acque. Per quanto riguarda quest'ultimo caso, i valori di consumo di energia elettrica legati a specifiche portate di fluido da trattare riportate nel catalogo sono stati normalizzati alla portata di 1 kg h^{-1} di

biomassa secca, mentre le portate di liquide sono legate alla concentrazione della biomassa.

Le apparecchiature che consumano energia nel processo sono:

il compressore che alimenta il reattore con l'aria arricchita in CO₂;

la pompa per il ricircolo dell'acqua al fotobioreattore;

il filtro pressa per concentrare la sospensione microalgale al 10%;

la coclea per la movimentazione della sospensione concentrata;

la pompa che alimenta la miscela esano/olio all'estrattore;

la pompa che ricircola l'esano all'estrattore;

la pompa che trasporta l'olio dalla stazione di estrazione alla combustione o agli stadi di lavorazione successiva;

il nastro trasportatore per il trasporto della biomassa esausta alla combustione;

la ventola per l'insufflamento di aria al bruciatore dell'olio;

la ventola per l'insufflamento di aria all'inceneritore della biomassa;

I risultati sui consumi di energia elettrica riguardanti il caso di combustione della biomassa esausta con contenuto iniziale di olio nelle microalghe pari a 70% sono riportati nella Tabella 3.18.

Tabella 3.18. *Consumi energetici diretti riguardanti il caso di combustione della biomassa esausta con contenuto iniziale di olio nelle microalghe pari a 70%*

Apparecchiatura	Consumo energetico [MJ/h]
Compressor for CO ₂	0.423
Pump for recirculation photobiorreactor	0.255
Filter Press	0.030
Cochlea for sludge	0.007
Pump for hexane + oil	5.1E-04
Pump for hexane (extraction)	3.1E-04
Pump for oil (extraction)	2.4E-04
Conveyer for transport of biomass	9.4E-04
Compressor air for combustion of oil	0.013
Compressor air for combustion of biomass	0.031

Il calore fornito necessario in queste condizioni è stato calcolato nel paragrafo § 3.6 ed è pari a 10.4 MJ/h.

La valutazione energetica dei flussi di materia coinvolti nell'intero processo riguarda:

le perdite di acqua nel fotobioreattore;

l'acqua di raffreddamento;

i nutrienti: NaNO_3 , CO_2 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

le perdite di esano nell'estrazione e conseguente distillazione.

Le portate di acqua e esano sono state calcolate dalla simulazioni di processo, mentre i nutrienti sono stati ricavati dalla composizione elementare della microalga, eccezion fatta per il ferro, la cui portata è stata calcolata a partire dall'articolo (Morel, 1991). I valori di energia equivalente sono stati ricavati dall'articolo di Colin (2010).

I risultati ottenuti sono riassunti nella Tabella 3.19 e sono invariati rispetto alla percentuale di olio contenuta nell'alga.

Tabella 3.19. Consumi energetici indiretti riguardanti il caso di combustione della biomassa esausta con contenuto iniziale di olio nelle microalghe pari a 70%

Sostanza	Portata [kg/h]	Energia equivalente	Consumo energetico [MJ/h]
Process water	6.461	1.33 kJ/kg	0.009
Cooling water	0.089	11.23 kJ/L	0.001
Sodium Nitrate	0.327	9.38 MJ/kg	3.067
CO_2	6.11	0 MJ/kg	0.000
Sodium phosphate monobasic hydrate	5.1E-03	13.83 MJ/kg	0.071
Ferric chloride hexahydrate	2.0E-04	20 MJ/kg	0.004
Hexane loss	0.006	63.76 MJ/kg	0.391

Si fa notare come l'energia equivalente della CO_2 sia pari a zero, diversamente da quello che viene riportato nell'articolo di Colin (2010); viene infatti ipotizzato in questo studio che la CO_2 sia disponibile senza costi, ad esempio da un impianto di combustione situato nei pressi dell'impianto di produzione della biomassa: pertanto l'unica energia associata alla CO_2 è quella legata alla sua compressione per essere inviata al PBR, che viene calcolata come consumo energetico diretto.

In uscita dal processo si hanno le portate di biomassa esausta e olio, pari rispettivamente a 0.3 kg/h e 0.7kg/h.

Alla luce dei risultati ottenuti, si può notare come non siano presenti output diretti (a parte l'olio che viene però computato attraverso l'energia equivalente).

Si passa quindi a valutare come recuperare l'energia termica ed elettrica necessaria a far funzionare il processo.

3.7.1 Caso base

In questo caso l'energia elettrica viene prelevata dalla rete, mentre il calore, in gran parte dovuto all'essiccamento della biomassa, viene fornito attraverso la combustione di metano. La portata di metano, da inserire tra gli input indiretti, è calcolata valutando il calore dovuto alla combustione del metano e recuperato fino ad una temperatura di 120°C per garantire un buon salto termico nell'essiccatore.

I risultati al variare del contenuto di olio sono riassunti nella Tabella 3.20.

Tabella 3.20. *EROEI al variare della frazione di olio nella microalga per il caso base*

Frazione di olio nell'alga	0.3	0.5	0.7
Input materia [MJ/h]	14.734	14.817	14.922
Input energia [MJ/h]	0.756	0.758	0.760
Tot input [MJ/h]	15.490	15.575	15.682
Tot output [MJ/h]	19.998	24.570	29.142
EROEI	1.29	1.58	1.86

3.7.2 Caso 1

In questo caso, l'energia elettrica viene ancora fornita dalla rete, mentre il calore viene prelevato dalla combustione della biomassa e di parte dell'olio.

I calcoli sulla quantità di olio e biomassa da bruciare sono forniti dalle simulazioni di processo (paragrafo 3.5).

I risultati al variare del contenuto di olio sono riassunti nella Tabella 3.21.

Tabella 3.21. *EROEI al variare della frazione di olio nella microalga per il caso 1*

Frazione di olio nell'alga	0.3	0.5	0.7
Input materia [MJ/h]	3.543	3.543	3.543
Input energia [MJ/h]	0.756	0.758	0.760
Tot input [MJ/h]	4.299	4.301	4.303
Tot output [MJ/h]	8.726	13.257	17.805
EROEI	2.03	3.08	4.14

3.7.3 Caso 2

In questo caso, anche l'energia elettrica è prodotta autonomamente attraverso un generatore a combustibile, in cui viene alimentato parte dell'olio prodotto. Si assume un'efficienza del generatore pari al 33%.

I risultati al variare del contenuto di olio sono riassunti nella Tabella 3.22.

Tabella 3.22. EROEI al variare della frazione di olio nella microalga per il caso 2

Frazione di olio nell'alga	0.3	0.5	0.7
Input materia [MJ/h]	3.543	3.543	3.543
Input energia [MJ/h]	0	0	0
Tot input [MJ/h]	3.543	3.543	3.543
Tot output [MJ/h]	6.458	10.983	15.525
EROEI	1.82	3.10	4.38

Confrontando i risultati riassunti nelle Tabelle 3.20, 3.21 e 3.22, si può vedere come l'EROEI sia sempre maggiore di 1, perciò il processo è sempre vantaggioso dal punto di vista energetico. Tuttavia i risultati migliori si ottengono per alte frazioni di olio, e nel caso 2 il valore massimo ottenuto è 4.38, il che significa che il processo produce più di quattro volte l'energia che viene utilizzata per ottenere le microalghe; questo è un buon risultato, poiché il valore è comparabile con quelli di altre fonti di energia, anche non rinnovabili (Colin, 2010).

Nel caso in cui i composti dell'azoto, che pesano molto nel calcolo degli input di energia, possano essere assunti con energia equivalente pari a zero, cosa che avviene se vengono recuperati, ad esempio, dalle deiezioni prodotte in un allevamento animale, nel migliore dei casi (Caso 2 con alghe al 70% di olio), si ottiene EROEI = 32.66, molto positivo.

3.8 Considerazioni conclusive

Si può concludere che la combustione è il processo migliore sia dal punto di vista della semplicità impiantistica, sia dal punto di vista dei risultati ottenuti. L'analisi di pinch dimostra come le correnti calde e fredde possano essere interconnesse in modo che il fabbisogno di *utilities* dall'esterno sia praticamente nullo.

La valutazione dell'EROEI infine conferma la fattibilità dal punto di vista energetico del processo, il che fa ben sperare per gli sviluppi futuri di questa tecnologia.

Capitolo 4

Modellazione del fotobioreattore

In questo capitolo vengono affrontate alcune questioni fondamentali inerenti la modellazione dei fotobioreattori outdoor, in particolare i profili di intensità luminosa all'interno delle colture e la relazione tra questi e la cinetica di crescita algale. L'interesse è focalizzato su un particolare tipo di reattore del quale viene brevemente descritta la geometria, mentre la progettazione precisa è discussa nel capitolo successivo.

Sono infine introdotti i concetti di efficienza fotosintetica e massima produzione teorica, che vengono calcolati per i casi di interesse.

4.1 Introduzione

Un tipico fotobioreattore è un sistema a tre fasi: il mezzo liquido, le microalghe, che costituiscono una fase solida in sospensione, ed una fase gassosa costituita preminentemente da azoto, anidride carbonica ed ossigeno, volta a nutrire ed a movimentare le alghe. Altro elemento indispensabile perché abbia luogo la fotosintesi (Posten 2009) è una fonte di energia luminosa

La crescita dei microrganismi nei fotobioreattori è un processo complesso, che risulta dalla combinazione di effetti prodotti dalla fotosintesi, dalla fluidodinamica e dalla distribuzione della luce nel fotobioreattore.

La luce è il fattore che influenza maggiormente la crescita fotosintetica delle microalghe, in particolare quando non sussistono condizioni di limitazione da nutrienti.

In generale, le colture microalgali sono limitate dalla disponibilità di energia luminosa; infatti questa non può penetrare in profondità in una sospensione concentrata a causa dei fenomeni di assorbimento e *scattering*; inoltre l'effetto considerevole del *self-shading* da parte delle cellule determina una diminuzione esponenziale dell'intensità luminosa dalla superficie irradiata verso il centro del reattore. Di conseguenza si riscontra una distribuzione spaziale della luce nel fotobioreattore che porta alla coesistenza di zone ad altissima illuminazione con zone del tutto buie, entrambe inadatte per la crescita cellulare a causa, rispettivamente, dei fenomeni di fotoinibizione e fotolimitazione.

Un ulteriore importante elemento che determina le prestazioni di un fotobioreattore è il mescolamento, il quale provoca il movimento delle alghe tra le zone illuminate e quelle

oscuere del reattore. La crescita delle microalghe infatti non dipende soltanto dall'intensità luminosa ma anche dalla "storia" dell'illuminazione cui le singole cellule sono esposte nel loro movimento all'interno del reattore, che rientra nel concetto di "regime di illuminazione" (*light regime*).

Secondo molti autori, un aumento della frequenza con cui le alghe si spostano dalle zone oscure a quelle illuminate del reattore determina un considerevole miglioramento della produttività (Chisti 2007, Grobbelaar 1994, Grobbelaar *et al.* 1996). Tali movimenti periodici sono detti "cicli luce/buio" (*light/dark cycles*), ed il fenomeno nel suo complesso è denominato *flashing light effect*.

Per i motivi appena ricordati la progettazione di un fotobioreattore richiede una comprensione esaustiva di come interagiscono tra loro la fluidodinamica, il *light transfer* e le reazioni di fotosintesi, come illustrato schematicamente in figura 2.1 (Posten 2009).

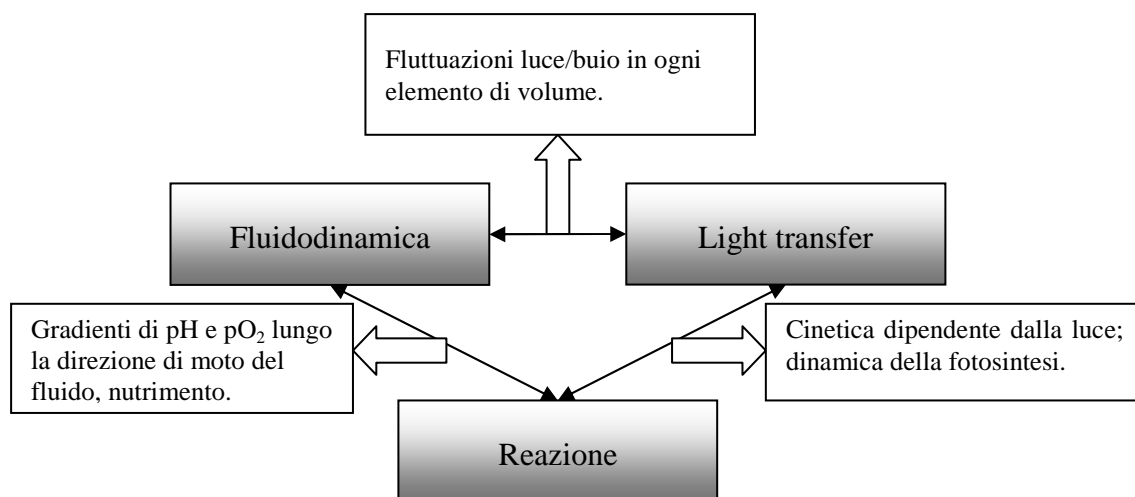


Figura 4.1. Rappresentazione schematica dell'interazione tra la fluidodinamica, la fotosintesi e il light transfer nei fotobioreattori.

La modellazione dei fotobioreattori richiede in genere di determinare (Pruvost, 2010):

1. La radiazione totale fotosinteticamente attiva che incide sulla superficie del fotobioreattore durante il ciclo diurno;
2. i profili di intensità luminosa all'interno del fotobioreattore;
3. la relazione tra la cinetica di crescita algale ed il campo di intensità (*radiation field*) nel fotobioreattore.

Il primo dei tre punti risulta il più semplice in quanto basato su principi associati dell'ingegneria solare, della meteorologia e dell'astrofisica.

Gli altri due punti invece possono essere affrontati con diversi approcci a differente grado di complessità, di cui i principali sono descritti nel seguito.

Il reattore che si vuole modellare è di tipo *flat-plate* e possiede una superficie rettangolare esposta di 1 ettaro. In Figura 4.2 si fornisce una sua rappresentazione grafica.

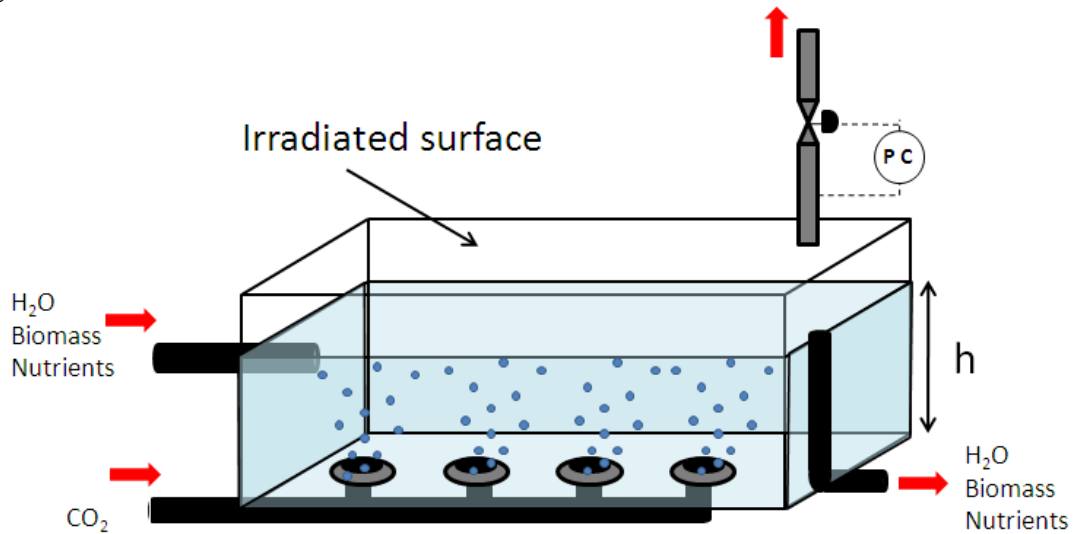


Figura 4.2. Rappresentazione schematica del fotobioreattore oggetto della modellazione del capitolo 4 e delle simulazioni del capitolo 5.

Prima di affrontare i tre suddetti livelli di progettazione si ritiene opportuno descrivere i principali fenomeni fisici che possono determinare l'effetto dell'intensità luminosa sull'andamento della fotosintesi. La comprensione di questi fenomeni, infatti, risulta fondamentale per valutare la bontà o meno di un qualsiasi modello cinetico.

4.2 Calcolo della radiazione solare incidente

La radiazione solare che incide sulla superficie di un fotobioreattore *outdoor* può essere stimata in funzione della locazione geografica e della posizione dell'apparecchiatura.

In particolare, è possibile stimare la radiazione incidente al variare della stagione e tenendo conto del ciclo diurno, ovvero al variare dell'ora del giorno. A tal fine si utilizza un modello molto diffuso in letteratura, riportato da Duffie e Beckman (2006), il quale prevede una distribuzione simmetrica della radiazione solare incidente sul sistema intorno all'ora solare di mezzogiorno.

Si faccia riferimento alla Figura 4.3, nella quale sono rappresentate le relazioni geometriche fondamentali tra i vari angoli astronomici e costruttivi di cui si tiene conto nel modello.

Siano note la latitudine φ nella quale si trova il reattore ed il giorno n dell'anno, contato a partire dalla data 1 gennaio dell'anno considerato.

La radiazione giornaliera “extraterrestre” (*extraterrestrial daily radiation*) H_0 , definita come la radiazione solare incidente su un piano immaginario orizzontale posto al di fuori dell’atmosfera, è data dalla (Duffie e Beckman 2006):

$$H_0 = \left(\frac{\xi \cdot 86.4 \cdot 10^3}{\pi} \right) \left(1 + 0.033 \cos \left(\frac{360n}{365} \right) \right) \times \left(\cos \phi \cos \delta \sin \omega_s + \frac{2\pi \omega_s}{360} \sin \phi \sin \delta \right), \quad (4.1)$$

dove H_0 è espressa in $[\text{J d}^{-1} \text{m}^{-2}]$, n è il giorno dell’anno, ξ è la costante di irraggiamento solare ed è pari a 1353 W m^{-2} , ϕ la latitudine [gradi], δ la declinazione solare [gradi] e ω_s l’angolo solare all’alba [gradi].

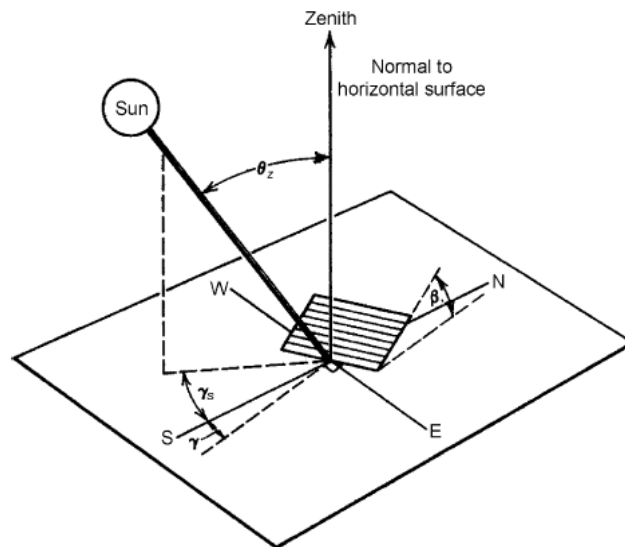


Figura 4.3. Schematizzazione della superficie del fotobioreattore su cui incide la radiazione solare: β è l’angolo di inclinazione del reattore; θ_z è l’angolo azimutale, γ è l’angolo solare rispetto alla direzione sud.

La declinazione solare è data da:

$$\delta = 23.45 \sin \left(360 \frac{284+n}{365} \right). \quad (4.2)$$

Il risultato ottenuto è espresso in gradi, mentre l’argomento del seno è in radianti.

L’angolo solare all’alba si ottiene dalla relazione:

$$\omega_s = \arcsin (-\tan \delta \tan \phi). \quad (4.3)$$

Nota H_0 , la radiazione giornaliera globale che incide su una superficie orizzontale, H , può essere calcolata in funzione dell’indice di trasparenza dell’atmosfera, K_h , il quale si

può a sua volta ricavare da dati meteorologici di lungo termine per una certa locazione geografica. La relazione tra H ed H_0 è la seguente:

$$H = K_h \cdot H_0 . \quad (4.4)$$

A questo punto è possibile calcolare la radiazione giornaliera E [$\mu\text{E m}^{-2} \text{d}^{-1}$] fotosinteticamente attiva incidente sul sistema secondo la relazione (Acien Fernandez *et al.*, 1997; Molina Grima *et al.* 1999):

$$E = E_f \cdot H , \quad (4.5)$$

dove E_f rappresenta l'efficienza fotosintetica della radiazione solare [$\mu\text{E}/\text{J}$]. Questo termine, che è definito appunto come il rapporto tra la radiazione fotosinteticamente attiva e la radiazione incidente globale, dipende dal giorno dell'anno e dalla stagione. Un dato di letteratura riferito ad Almería (Molina Grima *et al.* 1999) indica un valore medio pari a 1.74 $\mu\text{E}/\text{J}$.

Per simulare il ciclo diurno, si possono determinare i valori di intensità luminosa I [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$] ad una determinata ora solare del giorno a partire dall'equazione:

$$I = E \left(\frac{\pi}{86.4 \cdot 10^3} \right) (a + b \cos \omega) \left(\frac{\cos \omega - \cos \omega_s}{\sin \omega_s - \cos \omega_s} \right) , \quad (4.6)$$

dove i termini a , b e l'angolo solare orario ω sono dati dalle:

$$\omega = 15(12 - hs), \quad (4.7)$$

$$a = 0.4090 + 0.5016 \sin (\omega_s - \pi/3), \quad (4.8)$$

$$b = 0.6609 - 0.4797 \sin (\omega_s - \pi/3). \quad (4.9)$$

Il termine hs rappresenta l'ora solare nell'intervallo 0–24. In tutte le precedenti equazioni l'angolo ω_s è espresso in radianti.

Può risultare utile stimare il numero di ore di luce e gli orari di alba e di tramonto. A tal fine si possono adoperare le seguenti relazioni:

$$N_{daylight} = 2 \cdot \omega_s / 15, \quad (4.10)$$

$$h_{sunrise} = \left(12 - \frac{\omega_s}{15} \right) / 24, \quad (4.11)$$

$$h_{suset} = \left(12 + \frac{\omega_s}{15} \right) / 24, \quad (4.12)$$

dove $N_{daylight}$ è il numero di ore del giorno, $h_{sunrise}$ è l'ora dell'alba e h_{sunset} è l'ora del tramonto.

La radiazione diretta è definita come radiazione emessa nell'angolo solido del disco solare senza tenere conto della componente diffusa (Muneer *et al.* 2004); essa arriva sulla superficie orizzontale con un definito angolo di inclinazione rispetto alla verticale. La radiazione solare diffusa è invece quella la cui direzione viene variata a causa dello *scattering* atmosferico. La componente diffusa della radiazione giornaliera globale che incide su una superficie orizzontale si può stimare con l'equazione:

$$H^{diff} = H(1.390 - 4.027Kh + 5.530Kh^2 - 3.108Kh^3) . \quad (4.13)$$

Di conseguenza, le componenti diffusa e diretta dell'intensità che incidono su una superficie orizzontale sono date rispettivamente da:

$$I^{diff} = E_f H^{diff} \left(\frac{\pi}{86.4 \cdot 10^3} \right) \left(\frac{\cos \omega - \cos \omega_s}{\sin \omega_s - \omega_s \cos \omega_s} \right) , \quad (4.14)$$

$$I^{dir} = I - I^{diff} , \quad (4.15)$$

dove I^{diff} è la componente diffusa e I^{dir} la componente diretta, entrambe in [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$].

Si procede ora al calcolo della radiazione che incide su una superficie inclinata di un angolo β , come mostrato in figura 4.4, scomposta nelle sue due componenti diretta e diffusa.

Queste due componenti, definite rispettivamente come I^{dirT} e I^{diffT} , sono date da:

$$I^{dirT} = I^{dir} \cdot R^{dir} , \quad (4.16)$$

$$I^{diffT} = I^{diff} \cdot R^{diff} , \quad (4.17)$$

dove il termine R^{dir} indica il rapporto tra la radiazione diretta e quella totale su una superficie inclinata ed il termine R^{diff} indica il rapporto tra la radiazione diffusa e quella totale. Questi due termini si possono calcolare con le relazioni:

$$R^{dir} = \cos \theta / \cos \theta_z , \quad (4.18)$$

$$R^{diff} = (1 + \cos \beta) / 2 . \quad (4.19)$$

L'angolo θ quantifica l'inclinazione della radiazione solare diretta rispetto alla perpendicolare uscente dal piano inclinato della superficie del reattore. Esso si può ricavare dall'equazione:

$$\begin{aligned}
\cos\theta &= (\sin\delta \sin\phi \cos\beta) - (\sin\delta \cos\phi \sin\beta \cos\gamma) + \\
&+ (\cos\delta \cos\phi \cos\beta \cos\omega) + (\cos\delta \cos\phi \sin\beta \cos\gamma \cos\omega) \\
&+ (\cos\delta \sin\beta \sin\gamma \sin\omega) .
\end{aligned} \tag{4.20}$$

L'angolo γ , detto angolo superficiale azimutale, indica la deviazione rispetto al meridiano locale della proiezione su un piano orizzontale della normale alla superficie inclinata, ed è zero in direzione sud esatta, positivo verso est e negativo verso ovest. Questo angolo è indicato in figura 4.3 e dipende da come viene orientato il reattore.

L'angolo zenitale θ_z è dato dall'equazione:

$$\cos\theta_z = (\sin\delta \sin\phi) + (\cos\delta \cos\phi \cos\omega) . \tag{4.21}$$

La radiazione globale che giunge sulla superficie inclinata del reattore è data quindi da:

$$I_0 = I^{dirT} + I^{diffT} . \tag{4.22}$$

Naturalmente, se l'angolo di inclinazione del reattore è nullo, si ricava immediatamente che $\theta = \theta_z$, $I^{dir} = I^{dirT}$ e $I^{diff} = I^{diffT}$.

4.3 Calcolo dei profili di irradianza nel fotobioreattore

Come premesso nell'introduzione, la disponibilità di luce è il fattore che influisce maggiormente sulla crescita algale, per cui risulta indispensabile sviluppare modelli matematici in grado di prevedere in modo sufficientemente accurato la distribuzione della luce all'interno di un fotobioreattore. Anche quando ci si trova in condizioni di perfetto mescolamento e di uniformità delle proprietà ottiche, tale distribuzione non risulta mai omogenea: la radiazione luminosa in ogni punto del reattore è infatti funzione della radiazione totale alla superficie della coltura, delle proprietà ottiche della coltura e della distanza dalla superficie irradiata del reattore.

In letteratura sono disponibili diversi modelli matematici per valutare la radiazione all'interno dei fotobioreattori, che sono riferiti in gran parte a reattori tubolari (Molina Grima, 1996 e 1999; Evers 1991). La semplice geometria del fotobioreattore di figura 4.2 consente di adoperare un modello semplificato e di affrontare il problema scomponendolo in due parti:

1. calcolo della radiazione appena sotto la superficie del reattore;
2. calcolo della radiazione in ciascun punto del reattore.

Una volta nota la radiazione alla superficie del reattore, si può risalire alla distribuzione nelle altre zone mediante una legge che tenga conto dell'estinzione della luce dovuta essenzialmente all'assorbimento ed allo *scattering* da parte delle particelle microalgali.

Un'ipotesi fondamentale alla base della trattazione è che il fotobioreattore sia illuminato soltanto attraverso la superficie superiore, sicché vengono trascurati i contributi forniti dalla radiazione che incide direttamente sulle superfici laterali o che viene riflessa dal terreno su di esse. Si tratta di un'assunzione accettabile in quanto il reattore presenta una superficie esposta laterale molto meno estesa rispetto a quella superiore.

4.3.1 Irradianza alla superficie interna del reattore

Per calcolare il valore dell'irradianza appena sotto la superficie interna del reattore è necessario tenere conto dei fenomeni di riflessione e rifrazione che avvengono all'interfaccia tra l'atmosfera ed il reattore.

La trattazione precisa di questi fenomeni risulta complessa, in quanto la radiazione incidente deve attraversare tre strati in serie: uno strato sottile di vetro che costituisce l'involucro esterno del reattore, uno strato gassoso che si trova tra la superficie esterna e quella del liquido ed infine l'interfaccia gas-liquido interna al reattore.

La trattazione proposta è semplificata perché tiene conto soltanto dei fenomeni di riflessione/rifrazione della superficie esterna in vetro del reattore, ma trascura la presenza di analoghi fenomeni sia all'interfaccia tra il vetro ed il film di gas che all'interfaccia tra il gas ed il liquido.

Finora si è calcolata la radiazione totale che incide su di una generica superficie orizzontale.

I fenomeni di riflessione e di rifrazione interessano la radiazione che giunge alla superficie del reattore secondo una precisa inclinazione, ovvero la radiazione diretta più la porzione della radiazione diffusa collimante con la diretta. E' difficile stimare quest'ultima in modo preciso, perché dipende da molte variabili, fra cui quelle meteorologiche. Sebbene si disponga di metodi approssimati per la stima, si preferisce assumere la ragionevole approssimazione che la percentuale di radiazione diffusa collimante con la radiazione diretta sia pari al 20% della radiazione diffusa totale (Incropera e Thomas, 1978). Si definisce quindi una nuova intensità data appunto dalla somma della diretta e della diffusa collimata:

$$I'_0 = I^{dir} + 0.2 \cdot I^{diff} . \quad (4.23)$$

Si abbia un fotobioreattore con inclinazione orizzontale nulla, ovvero tale che $\beta = 0$ e $\theta = \theta_z$. In figura 4.4 viene rappresentata una sezione verticale di tale reattore.

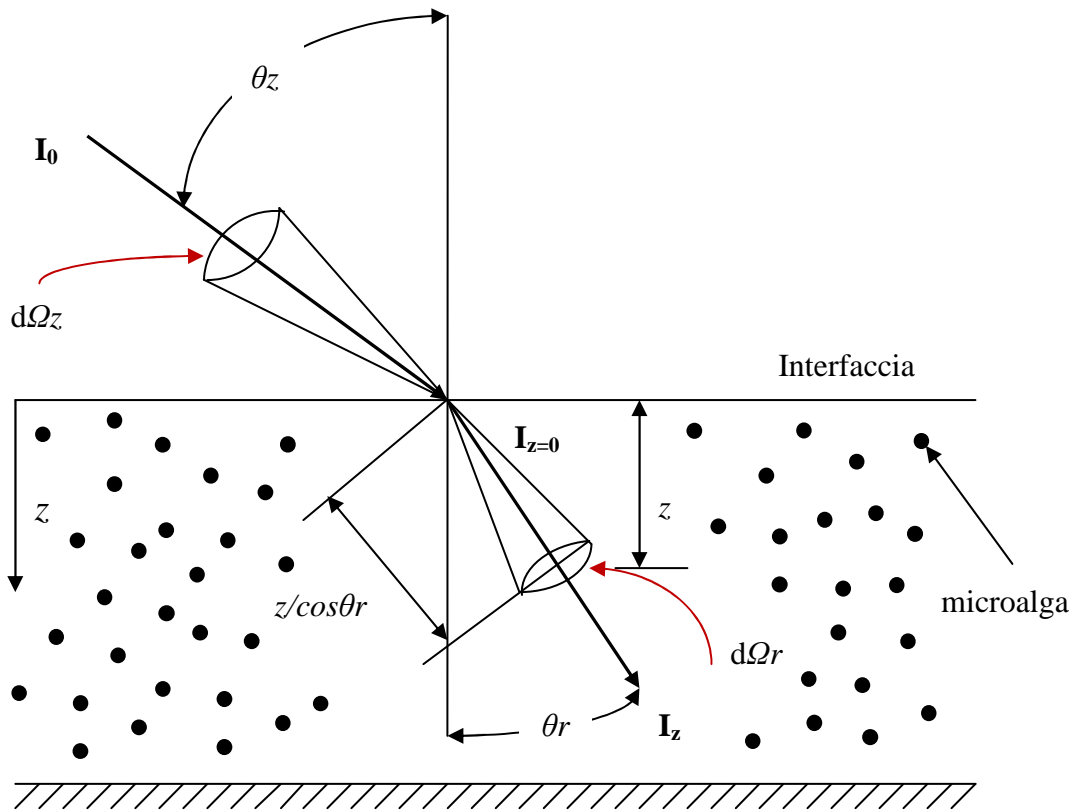


Figura 4.4. Rappresentazione di una sezione verticale del fotobioreattore.

Assumendo un'interfaccia poco rugosa tra l'atmosfera ed il reattore, la riflessività Ψ , definita come il rapporto tra la radiazione riflessa e quella incidente, può essere calcolata secondo la legge di Fresnel:

$$\psi = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(\theta_z - \theta_r)}{\sin^2(\theta_z + \theta_r)} + \frac{\tan^2(\theta_z - \theta_r)}{\tan^2(\theta_z + \theta_r)} \right], \quad (4.24)$$

dove l'angolo θ_r è l'angolo di rifrazione, dato dalla legge di Snell:

$$\theta_r = \arcsin \left(\frac{\sin \theta_z}{n_2 / n_1} \right). \quad (4.25)$$

I termini n_2 ed n_1 sono gli indici di rifrazione rispettivamente del mezzo in cui la luce penetra e dell'atmosfera. La trasmittività τ è definita come:

$$\tau = 1 - \psi. \quad (4.26)$$

Fissata una direzione verticale z con origine alla superficie del reattore e crescente con la profondità, si può quindi calcolare l'intensità diretta totale a $z = 0$, che è data dal prodotto tra la trasmittività τ e l'irradianza totale:

$$I'_{z=0} = \tau \cdot I'_0 . \quad (4.27)$$

La radiazione diffusa incide sul sistema in un angolo $0 \leq \theta_z \leq 90^\circ$ ed è quindi rifratta, secondo la legge di Snell e considerando l'indice di rifrazione n_2 pari a quello dell'acqua, in un cono compreso tra 0 e 48.75° .

La porzione dell'intensità luminosa che non è collimante con quella diretta dipende dall'angolo θ_z secondo la legge:

$$i^{diff}(\theta_z, \varphi) = i_0 \cos \theta_z , \quad (4.28)$$

dove i_0 è l'intensità a $\theta_z = 0$ [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$]. Quest'ultima può essere correlata all'intensità diffusa I^{diff} secondo l'equazione:

$$0.8I^{diff} = \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi/2} i^{diff}(\theta_z, \varphi) \cos \theta_z \sin \theta_z d\theta_z d\varphi . \quad (4.29)$$

Da quest'ultima, sostituendo in essa la (4.23) e nell'ipotesi di simmetria sferica, è possibile ricavare il valore della i_0 :

$$i_0 = \frac{0.8I^{diff}}{2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi/2} \cos^2 \theta_z \sin \theta_z d\theta_z} . \quad (4.30)$$

L'intensità luminosa immediatamente al di sotto dell'interfaccia atmosfera-reattore, detta $i'_{z=0}$, è data da:

$$i'_{z=0}(\theta_z, \varphi) = n_{2/1}^2 \cdot \tau(\theta_z) i^{diff}(\theta_z, \varphi) , \quad (4.31)$$

dove $n_{2/1}$ è il rapporto tra gli indici di rifrazione tra il primo ed il secondo mezzo costituente l'interfaccia.

Per ricavare l'irradianza a partire dall'intensità luminosa diffusa, è necessario condurre un'integrazione su tutti i possibili angoli solidi che si hanno nel cono di rifrazione.

Ad esempio, nel caso in cui si possa assumere una geometria monodimensionale, ovvero tale per cui l'estinzione della radiazione luminosa nel mezzo avviene solo lungo

una dimensione z , e nota la legge di estinzione (ad esempio tipo Cornet) come forma funzionale $f(z)$, l'irradianza diffusa per $z = 0$ si ricava dall'equazione:

$$I_{z=0}^{diff} = 2\pi \int_{\theta_r=0}^{\theta_r=48.75^\circ} i_{z=0}^{diff}(\theta_z, \varphi) \cdot \cos \theta_r \sin \theta_r d\theta_r. \quad (4.32)$$

Naturalmente si è posto $f(z=0) = 1$.

La trattazione è facilmente estendibile al caso generale di un reattore inclinato di un angolo β semplicemente sostituendo il valore di θ a quello di θ_z in tutte le equazioni precedenti.

4.3.2 Distribuzione della luce nel fotobioreattore

Lo *step* successivo è quello di determinare la distribuzione della luce nel fotobioreattore a partire dal valore per $z = 0$.

In letteratura sono disponibili numerosi modelli matematici riguardanti lo studio del *radiation field* in fotobioreattori; tali modelli riguardano principalmente reattori tubolari, e sono in grado di stimare i profili di illuminazione sia in due dimensioni (Evers, 1991) che in 3D (Acien Fernandez *et al.* 1997). La geometria semplice del fotobioreattore in esame permette comunque di operare ad un livello di complessità inferiore, ovvero di considerare la distribuzione della luce lungo la sola direzione verticale.

Una simile approssimazione è valida solo per fotobioreattori nei quali l'illuminazione è fornita attraverso una singola superficie o al massimo due superfici (Cornet *et al.*, 1995). Nel caso in esame il reattore riceve la radiazione solare solo attraverso la superficie superiore.

Il mezzo contenuto nel fotobioreattore, che consiste essenzialmente in una soluzione acquosa diluita con microalghe in sospensione, viene considerato come non emissivo e non fluorescente ma soggetto ai fenomeni di assorbimento e *scattering* da parte delle particelle microalgali (Acien Fernandez *et al.* 1997, Thomas e Incropera, 1978).

L'equazione da cui si parte per determinare la distribuzione della luce è la cosiddetta "equazione del trasporto radiativo" (RTE = *radiative transfer equation*).

La RTE per un sistema come quello schematizzato in Figura 4.4, non emissivo e non fluorescente, soggetto ad assorbimento e *scattering* e rappresentabile come monodimensionale, assume la forma (Thomas e Incropera, 1978; Chandrasekhar, 1960; Siegel e Howell, 2002):

$$\cos \theta_r \frac{di_\lambda(z, \Omega_r, \lambda)}{dz} = \underbrace{-\beta_\lambda i_\lambda(z, \Omega_r, \lambda)}_{(A)} + \underbrace{\frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi i_\lambda(z, \Omega', \lambda) P_\lambda(\Omega' \rightarrow \Omega_r) d\Omega'}_{(B)}, \quad (4.33)$$

dove:

i_λ rappresenta l'intensità specifica ad una certa lunghezza d'onda [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1} \text{sr}^{-1}$];
 z rappresenta la dimensione lungo la quale la quale si calcola la distribuzione, come visto in figura 4.2;

λ è la lunghezza d'onda [nm];

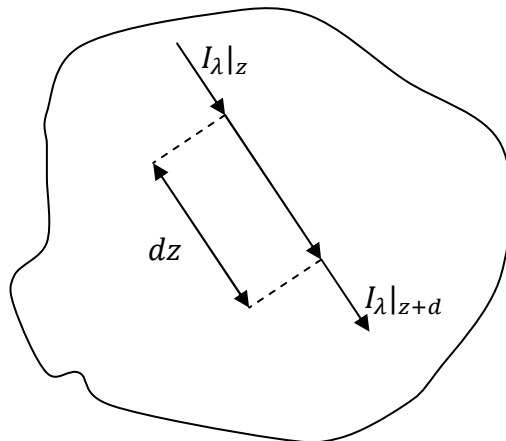
Ω_r e Ω' sono angoli solidi il cui significato è precisato di seguito;

β_λ è il coefficiente di estinzione [m^{-1}];

σ_λ è il coefficiente di *scattering* [m^{-1}];

P_λ è la *phase function*, la quale quantifica la distribuzione angolare dello *scattering* multiplo.

Il significato dell'equazione (4.33) si comprende considerando un elemento di fluido di lunghezza dz , come quello rappresentato in Figura 4.5. L'intensità che attraversa il suddetto elemento diminuisce nel tratto dz a causa dei fenomeni di assorbimento e *scattering*, rappresentati dal termine (A) dell'equazione, e viene incrementata in virtù dello *scattering* multiplo, ovvero dalla radiazione deviata dalle altre particelle verso il tratto considerato, quantificata dal termine (B) dell'equazione.



Mezzo non emissivo, non fluorescente, soggetto ad assorbimento e *scattering*.

Figura 4.5. Rappresentazione schematica dell'estinzione della luce in un elemento di fluido non fluorescente, non emissivo e soggetto ad assorbimento e *scattering*.

Il coefficiente di estinzione β_λ tiene conto dell'attenuazione della luce causata sia dall'assorbimento da parte della biomassa che dallo *scattering*. Esso è dato quindi da:

$$\beta_\lambda = a_\lambda + \sigma_\lambda, \quad (4.34)$$

dove a_λ è il coefficiente volumetrico di assorbimento e σ_λ il coefficiente volumetrico di scattering, entrambi espressi in $[\text{m}^{-1}]$. Quando nel mezzo è presente biomassa, il valore di questi coefficienti può essere considerato proporzionale alla concentrazione di biomassa stessa per cui valgono le equazioni:

$$a_\lambda = E_{a\lambda} \cdot C_x, \quad (4.35)$$

$$\sigma_\lambda = E_{s\lambda} \cdot C_x, \quad (4.36)$$

con $E_{a\lambda}$ coefficiente massivo di assorbimento $[\text{m}^2 \text{kg}^{-1}]$, $E_{s\lambda}$ coefficiente massivo di scattering $[\text{m}^2 \text{kg}^{-1}]$ e C_x concentrazione di biomassa $[\text{kg m}^{-3}]$.

La *phase function* P_λ descrive la distribuzione angolare della radiazione deviata dalle particelle ed irradiata in tutte le direzioni, che può non essere uniforme; un esempio di ciò si ha in presenza di particelle di forma fibrosa, le quali deviano la luce verso delle direzioni preferenziali. Nel caso in esame, si è ipotizzato che le microalghe presentino forma sferica e che la distribuzione angolare della radiazione dispersa dalle particelle sia uniforme, ovvero che lo scattering multiplo sia isotropico. In questo caso $P_\lambda = 1$.

Per quanto riguarda l'angolo solido Ω_r , vale la seguente equazione:

$$d\Omega_r = \sin\theta_r d\theta_r d\varphi, \quad (4.37)$$

dove, con riferimento alla Figura 4.4, θ_r rappresenta l'angolo di inclinazione del raggio incidente rispetto allo zenit dopo la rifrazione e φ costituisce l'angolo di azimuth. L'angolo solido Ω' rispetto al quale si ha la doppia integrazione nel termine (B) rappresenta l'angolo tra una generica direzione e la direzione definita da θ_r e γ .

Per il reattore considerato, sotto l'ipotesi di una distribuzione monodimensionale della luce, il problema di determinare il campo di radiazione si riduce essenzialmente nel risolvere opportunamente la (4.33).

Risulta comunque indispensabile la conoscenza dei coefficienti $E_{a\lambda}$ e $E_{s\lambda}$ delle equazioni (4.35) e (4.36); la loro determinazione risulta complessa in quanto essi dipendono da grandezze, quali la quantità di pigmento presente nelle microalghe, che variano a seconda delle condizioni operative. Uno studio preciso dei due coefficienti richiederebbe quindi un considerevole impegno sperimentale, anche perché la letteratura è carente di dati che permettano di adoperare un approccio univoco con microalghe diverse. Si dispone attualmente soltanto di lavori assai eterogenei che si riferiscono a specie di alghe diverse e risolvono la RTE secondo approcci dissimili.

I modelli ritenuti più significativi sono quelli di Lambert-Beer e di Cornet *et al.* (1995): di questi due si fornisce una descrizione dettagliata.

4.3.2.1 Legge di Lambert-Beer

La legge di Lambert-Beer è senz'altro la più semplice e diffusa legge di estinzione della luce in un mezzo torbido. Essa si basa su due ipotesi fondamentali:

1. la direzione della radiazione incidente non varia durante l'attraversamento del mezzo;
2. l'effetto dello *scattering* da parte delle particelle solide è trascurabile rispetto all'assorbimento.

Il modello è quindi intrinsecamente poco preciso quando si trattano sistemi concentrati in quanto trascura un effetto, quello dello *scattering*, che per elevate concentrazioni di biomassa incide considerevolmente sul comportamento del sistema. (Fernandez *et al.* 1997a). Tuttavia, quando la componente di *forward scattering* è prevalente sulle altre, il modello si può applicare con discreti risultati (Incropera e Thomas, 1978).

La precedente ipotesi si traduce nel trascurare il termine (B) della (4.33) e nel porre di conseguenza il coefficiente di estinzione β_λ pari ad a_λ . Dalle equazioni (4.33), (4.34) e (4.35) si ottiene quindi la nota relazione:

$$\cos \theta_r \frac{di_\lambda(z)}{dz} = -E_{a\lambda} C_x i_\lambda(z) . \quad (4.38)$$

Integrando la precedente tra $z = 0$ e lo spessore z generico, si ottiene:

$$i_\lambda(z) = i_\lambda(z=0) \cdot \exp\left(-\frac{E_{a\lambda} C_x \cdot z}{\cos \theta_r}\right) . \quad (4.39)$$

Dal momento che la radiazione solare è policromatica, la relazione precedente va riferita a variabili che tengano conto dell'intero spettro. Un approccio rigoroso richiederebbe la conoscenza precisa sia della distribuzione spettrale dell'irradianza a $z = 0$ che dell'andamento del coefficiente di assorbimento in funzione di λ . Tuttavia in letteratura si assume spesso un approccio molto semplificato che consiste nel mediare le grandezze precedenti nella lunghezza d'onda secondo le relazioni (Fernandez *et al.* 1997):

$$i(z) = \int_\lambda i_\lambda(z) d\lambda , \quad (4.40)$$

$$E_a = \frac{1}{\Delta\lambda} \int_\lambda E_\lambda d\lambda , \quad (4.41)$$

dove $i(z)$ è l'intensità luminosa espressa in $[\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}]$, mentre E_a è il coefficiente di assorbimento massivo mediato nella lunghezza d'onda.

Questo approccio è particolarmente diffuso quando si trattano sistemi dipendenti dalla radiazione solare, la cui distribuzione spettrale risulta di difficile quantificazione a causa dell'elevata variabilità a seconda della locazione geografica, della stagione e delle condizioni climatiche. La relazione di Lambert-Beer si può quindi riscrivere come:

$$i(z) = i_{z=0} \exp\left(-\frac{E_a \cdot C_x \cdot z}{\cos \theta_r}\right). \quad (4.42)$$

Per procedere con il calcolo è necessario conoscere il coefficiente E_a , che dipende dalla concentrazione di pigmento presente nella biomassa e dalla concentrazione di biomassa stessa (Molina Grima *et al.* 1994).

Applicando la (4.42) direttamente riferita all'intensità si può ricavare la legge di estinzione riferita all'intensità diretta:

$$I_z^{dir} = I_{z=0}^{dir} \exp\left(-\frac{E_a \cdot C_x \cdot z}{\cos \theta_r}\right). \quad (4.43)$$

La legge di estinzione dell'intensità diffusa deriva invece dalla (4.32):

$$I_z^{diff} = 2\pi \int_{\theta_r=0}^{\theta_r=48.75^\circ} i_{z=0}^{diff}(\theta_z, \varphi) \cdot \exp\left(-\frac{E_a \cdot C_x \cdot z}{\cos \theta_r}\right) \cdot \cos \theta_r \sin \theta_r d\theta_r. \quad (4.44)$$

Per ciascuna quota z si avrà quindi un'irradianza totale data dalla somma della diretta e della diffusa:

$$I_z = I_z^{dir} + I_z^{diff}. \quad (4.45)$$

4.3.2.2 Modello di Cornet *et al.*

Il modello di Cornet *et al.* si basa sulla soluzione dell'equazione (4.33) sotto le ipotesi di Schuster, in base alle quali viene trascurata la distribuzione angolare sia della radiazione incidente sulla parete illuminata del reattore, sia della radiazione deviata dalle particelle dentro il reattore. Il campo di radiazione è quindi considerato isotropo e l'intensità risulta indipendente dall'angolo azimutale (Cornet *et al.* 1992 e 1995; Cornet e Albiol 2000). Inoltre, la radiazione dispersa dalle particelle (*scattered*) viene considerata parallela alla direzione principale della radiazione, e tale da assumere verso

concorde o discorde con questa. Per comprendere meglio questo concetto, si fa riferimento alla Figura 4.6.

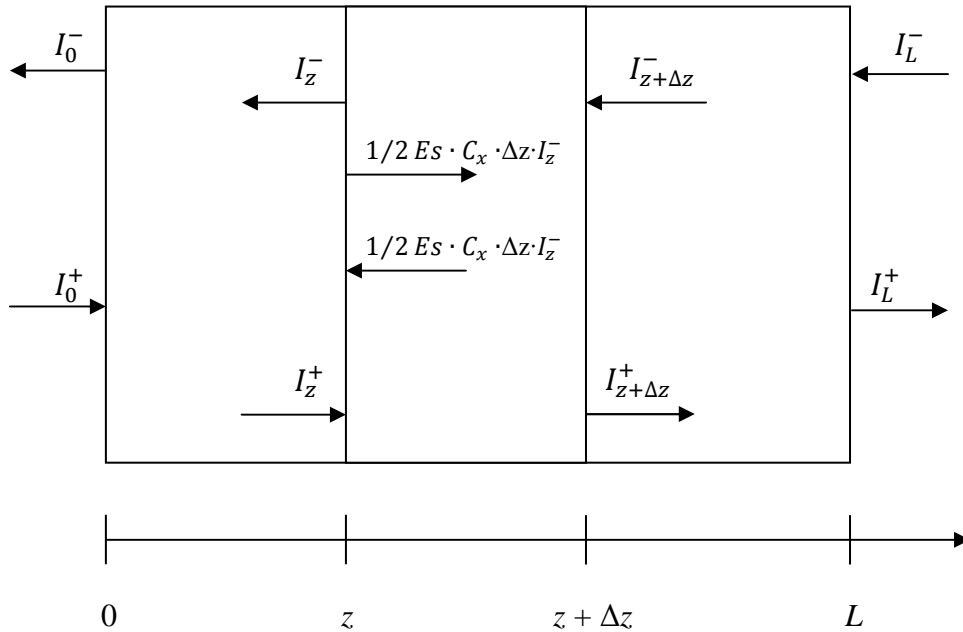


Figura 4.6. Rappresentazione di un elemento di fluido per il modello di Cornet & al.

Le irradianze vengono suddivise in due flussi opposti, assunti paralleli alla direzione principale z . Nell'elemento di volume Δz si possono scrivere quindi le due seguenti equazioni, che derivano dal bilancio di energia radiante e che tengono conto rispettivamente del flusso di radiazione diretto (o positivo) e di quello inverso (o negativo):

$$I_z^+ - I_{z+\Delta z}^+ + 1/2 E_s C_x \Delta z I_z^- = E_a C_x \Delta z I_z^+ - 1/2 E_s C_x \Delta z I_z^+ \quad (4.46)$$

$$I_z^- - I_{z+\Delta z}^- + 1/2 E_s C_x \Delta z I_z^+ = E_a C_x \Delta z I_z^- - 1/2 E_s C_x \Delta z I_z^- \quad (4.47)$$

Ai termini di *scattering* è stato assegnato un fattore $1/2$ in modo che il bilancio di energia radiante tenga conto del fatto che metà dell'energia dispersa "diretta" (cioè nella direzione positiva), $1/2 E_s C_x \Delta z I_z^+$, viene riflessa nella direzione opposta e va pertanto sommata come termine additivo nell'altro bilancio. Le due equazioni possono essere riscritte in forma differenziale:

$$\begin{cases} \frac{dI_z^+}{dz} = -E_a C_x I_z^+ + \frac{1}{2} E_s C_x (I_z^- - I_z^+) \\ \frac{dI_z^-}{dz} = +E_a C_x I_z^- + \frac{1}{2} E_s C_x (I_z^- - I_z^+) \end{cases} \quad (4.48)$$

Il sistema (4.48) può essere risolto sotto opportune condizioni al contorno. Ad esempio, nota la radiazione incidente per $z = 0$ (stimata nel paragrafo precedente) e posta pari a zero la radiazione sulla faccia opposta del reattore (ipotesi credibile per il reattore considerato, in quanto, ad elevata concentrazione di microalghe, la radiazione si estingue del tutto prima di raggiungere la base del reattore), le due condizioni al contorno diventano:

$$\begin{cases} z = 0 & I_z^+ = I_{z=0} \\ z = L & I_z^- = 0 \end{cases} \quad (4.49)$$

Sebbene il metodo si riferisce a luce artificiale, il modello può essere esteso per tenere in considerazione le specifiche caratteristiche dinamiche della radiazione solare, come la variazione dell'angolo di incidenza o la distribuzione della densità del flusso diretto/diffuso della luce solare durante il giorno.

Nelle condizioni al contorno si distingue quindi tra la componente diretta e diffusa della radiazione solare.

Il profilo di estinzione risultante dell'intensità luminosa diretta I_{dir} e diffusa I_{dif} lungo la dimensione verticale z del FBR è dato quindi dalle seguenti equazioni (Pruvost *et al.*, 2010):

$$\frac{I_{dir}(z)}{I_{dir}(0)} = \frac{2}{\cos \theta} \frac{(1 + \alpha) \exp[-\delta_{dir}(z-h)] - (1 - \alpha) \exp[-\delta_{dir}(z-h)]}{(1 + \alpha)^2 \exp[\delta_{dir}h] - (1 - \alpha)^2 \exp[-\delta_{dir}h]} \quad (4.50)$$

$$\frac{I_{diff}(z)}{I_{diff}(0)} = 4 \frac{(1 + \alpha) \exp[-\delta_{diff}(z-h)] - (1 - \alpha) \exp[-\delta_{diff}(z-h)]}{(1 + \alpha)^2 \exp[\delta_{diff}h] - (1 - \alpha)^2 \exp[-\delta_{diff}h]} \quad (4.51)$$

$$\delta_{dir} = \frac{\alpha C_x}{\cos \theta} (E_a + 2bE_s) \quad (4.52)$$

$$\delta_{diff} = 2\alpha C_x (E_a + 2bE_s) \quad (4.53)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{E_a}{(E_a + 2bE_s)}} \quad (4.54)$$

dove:

$I_{dir}(z)$ = intensità diretta fotosinteticamente attiva alla profondità z [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$];

$I_{dir}(0)$ = intensità diretta fotosinteticamente attiva alla profondità 0 [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$];

$I_{diff}(z)$ = intensità diffusa fotosinteticamente attiva alla profondità z [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$];

$I_{diff}(0)$ = intensità diffusa fotosinteticamente attiva alla profondità 0 [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$];

θ = angolo di incidenza della radiazione solare [rad];

h = profondità del FBR [m];

z = dimensione verticale del FBR [m];

E_a = coefficiente massivo di assorbimento [m^2/kg];

E_s = coefficiente massivo di *scattering* [m^2/kg];

b = frazione di *backscattering* [adimensionale].

Dalle equazioni precedenti è possibile ricavare il profilo dell'intensità luminosa fotosinteticamente attiva I a ciascuna profondità z del reattore:

$$I(z) = I_{dir}(z) + I_{diff}(z) \quad (4.55)$$

La coltura microalgale può essere distinta in due zone in funzione della distribuzione dell'irradianza: una zona "illuminata" ed una zona "oscura". La suddivisione tra le due zone si ottiene da un valore di irradianza detto "irradianza di compensazione" G_c , il quale corrisponde al minimo valore di energia radiante richiesto per ottenere una velocità di crescita della biomassa positiva. Nel caso di un reattore rettangolare, nel quale l'estinzione dell'irradianza può essere descritta tenendo conto di un'unica dimensione, la frazione illuminata γ (*working illuminated fraction*) è data dal rapporto tra la profondità della cultura alla quale si ha un'irradianza pari a quella di compensazione, detta z_c , e la profondità totale h :

$$\gamma = \frac{z_c}{h} \quad (4.56)$$

Valori di γ minori di 1 indicano che tutta la luce disponibile per la fotosintesi ricevuta viene assorbita dalla coltura, mentre valori maggiori di 1 indicano che parte della luce viene trasmessa verso l'esterno del FBR.

La legge ricavata risulta più precisa rispetto alla Lambert-Beer nello studio di sistemi con concentrazione massiva elevata, in genere maggiore di 1 g L^{-1} . Risulta comunque cruciale la capacità di stimare i coefficienti di assorbimento e *scattering*.

4.4 Cinetica di crescita microalgale in funzione della luce

In letteratura sono disponibili diversi modelli matematici che mettono in relazione la cinetica di crescita delle microalghe con l'intensità luminosa cui esse sono esposte (Bitaubé Pérez *et al.* 2008, Yun e Park 2003). In generale si distinguono due tipologie di modelli: i modelli statici e quelli dinamici (Luo e Al-Dahhan 2003).

I modelli statici sono basati sul *fitting* delle curve di crescita in funzione della luce, per cui sono di natura empirica o semiempirica. Grazie alla loro semplicità, essi sono attualmente i più utilizzati nello studio dei fotobioreattori; tuttavia, sebbene diano risultati accettabili, mancano di generalità in quanto ignorano la natura dinamica dei fenomeni che rappresentano.

I modelli dinamici tentano invece di stabilire una relazione tra la fisiologia della fotosintesi e la cinetica di crescita; per questo essi possiedono l'importante vantaggio di essere in grado di rappresentare i diversi fenomeni che possono avere luogo nei fotobioreattori (fotoinibizione, fotolimitazione, etc.). Naturalmente sono molto più complessi di quelli statici.

In questo capitolo vengono descritti due modelli statici che sono stati ritenuti i più adatti tra quelli presenti in letteratura per rappresentare il sistema di interesse: il modello di Molina Grima (Molina Grima *et al.*, 1995) e quello elaborato da Cornet (Cornet *et al.*, 1995) e generalizzato da Pruvost (Pruvost *et al.*, 2010). Si descrive inoltre il significato del termine di mantenimento, di cui è sempre necessario tenere conto per fornire una descrizione adeguata della cinetica.

4.4.1 Modello di Molina Grima *et al.*

Il modello di Molina Grima è il modello statico più diffuso nella letteratura che riguarda i fotobioreattori microalgali. Esso parte dalla definizione di intensità media I_{av} come media volumetrica delle intensità puntuali che si trovano all'interno di un fotobioreattore in virtù della distribuzione della luce (Molina Grima *et al.*, 1995, Acien Fernandez *et al.*, 1997b; Molina Grima *et al.*, 1998):

$$I_{av} = \frac{1}{L} \int_L I dL . \quad (4.72)$$

Come detto, le singole microalghe si spostano continuamente tra zone di diversa intensità luminosa e ciascuna cellula subisce una variazione istantanea dei livelli di esposizione. L'ipotesi alla base di questo modello è che la microalga adatti la propria velocità di crescita all'intensità media tra quelle ricevute nel cammino percorso. Di conseguenza, in un reattore perfettamente agitato, la velocità di crescita μ [h^{-1}] si può esprimere come funzione della I_{av} .

L'equazione è del tutto analoga alla classica cinetica di Monod con la differenza che il fattore che limita la crescita è la luce anziché un nutriente:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{I_{av}^q}{I_k^q + I_{av}^q}, \quad (4.73)$$

dove μ_{\max} è la velocità massima di crescita [h^{-1}] ed I_k [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$] è una costante specifica di irradianza che rappresenta la I_{av} in grado di dare una velocità di crescita pari a metà di quella massima.

Questo modello si adatta ai casi in cui:

1. i nutrienti sono forniti al reattore in quantità tale da non limitare in alcun modo la crescita delle microalghe;
2. si opera in condizioni di perfetta agitazione.

In effetti i lavori di Molina Grima *et al.* si riferiscono in larga parte a sistemi CSTR, nei quali è necessario comunque riferirsi ad una grandezza mediata.

Il modello possiede un vantaggio significativo rispetto ai numerosi altri modelli di questo tipo pubblicati in letteratura: quello di tenere conto dei fenomeni fondamentali della fotoinibizione e della fotolimitazione.

Si suppone infatti che la fotoinibizione abbia luogo solo ad intensità luminose molto elevate, le quali si riscontrano in volumi limitati del reattore e prossimi alla superficie irradiata. Per tenere conto del fenomeno, il parametro q dell'equazione viene espresso in funzione dell'intensità luminosa maggiore che si può avere nel reattore, ovvero quella alla superficie $I_{z=0}$; nelle rimanenti zone del reattore, anche in quelle soggette a fotolimitazione, si assume che abbia luogo la rigenerazione delle cellule danneggiate.

L'equazione assume pertanto una forma più elaborata e con un numero maggiore di parametri rispetto alla (4.73); per l'alga *Phaeodactylum tricornutum* viene scritta come (Acien Fernandez *et al.* 1998):

$$\mu = \mu_{\max} \frac{I_{av}^{\left(\frac{b+c}{I_{z=0}}\right)}}{\left[I_k \left(1 + \left(\frac{I_{z=0}}{K_1} \right)^a \right) \right]^{\left(\frac{b+c}{I_{z=0}}\right)} + I_{av}^{\left(\frac{b+c}{I_{z=0}}\right)}}, \quad (4.74)$$

mentre per la *Isochrysis Galbana* si ha (Molina Grima *et al.* 1996):

$$\mu = \mu_{\max} \frac{I_{av}^{(n_2/I_{z=0})}}{\left(I_k + \left(\frac{I_{z=0}}{K_1} \right)^{n_1} \right)^{n_2/I_{z=0}} + I_{av}^{(n_2/I_{z=0})}} \quad (4.72)$$

I valori dei parametri per le due microalge sono riportati nella Tabella 4.1.

Tabella 4.1. Parametri delle equazioni (4.74) e (4.75).

Parametro	Unità	<i>I. Galbana</i>	<i>P. tricornutum</i>
μ_{\max}	h ⁻¹	0.0444	0.063
I_k	μE m ⁻² s ⁻¹	170.68	94.3
K_i	μE m ⁻² s ⁻¹	2217.2	3426
a	Adim	-	3.04
b	Adim	-	1.209
c	Adim	-	514.6
n_1	Adim	12.8	-
n_2	Adim	2728.8	-

Tali valori sono stati determinati in fotobioreattori perfettamente agitati in condizioni sperimentali del tutto compatibili con quelle alle quali si vuole operare nel presente lavoro: per l'alga *I. Galbana* sono applicate radiazioni luminose fino a 3270 μE m⁻² s⁻¹ e concentrazioni fino ai 2.2 g/l di microalga; per la *P. tricornutum* è stato utilizzato un reattore *outdoor* a concentrazioni analoghe.

4.4.1.1 Espressione del termine di mantenimento

Per quantificare correttamente la cinetica di crescita in sistemi biologici, è necessario tenere conto del mantenimento, ovvero della parte dell'energia consumata dalla cellula per funzioni diverse da quelle legate alla produzione di nuovo materiale cellulare. Quest'ultima definizione in realtà è poco precisa in quanto include tutte le componenti dell'attività vitale delle cellule non direttamente legate alla crescita quali (van Bodegom, 2007):

1. variazioni (“*shifts*”) nei *pathways* metabolici;
2. reazioni varie che richiedono energia;
3. motilità della cellula;
4. variazioni nel carbonio stoccato in forma polimerica;
5. regolazione osmotica;
6. consumi extracellulari di componenti non coinvolti nella regolazione osmotica;

7. *proofreading*, sintesi e *turnover* di componenti macromolecolari quali enzimi ed RNA;
8. difesa dallo stress da ossigeno.

Nell'ambito della cinetica di crescita è più corretto tenere conto soltanto del cosiddetto "mantenimento fisiologico", il quale è definito come una forma di metabolismo basale o endogeno che include solo le componenti di regolazione osmotica, *turnover* di componenti macromolecolari e motilità cellulare.

La legge più semplice che si assume attualmente per quantificare il consumo di energia da parte della biomassa consta di due contributi: uno indipendente dalla crescita, μ_0 , legato al mantenimento fisiologico, ed uno proporzionale alla velocità di crescita μ che quantifica il costo energetico della sintesi di biomassa (Geider e Osborne 1989):

$$\mu_r = \mu_0 + \xi\mu. \quad (4.73)$$

Il termine μ_r indica appunto la velocità specifica di consumo di energia da parte della biomassa, μ_0 è quella di mantenimento e ξ è una costante adimensionale che quantifica il costo di sintesi.

Supponendo che le microalghe possiedano un *budget* di carbonio, μ_r e μ_0 sono espresse in grammi di carbonio consumato o prodotto per grammi di carbonio della cellula al giorno, ovvero, semplificando, in $[d^{-1}]$. I costi metabolici di mantenimento sono quindi indipendenti da μ mentre i costi di sintesi descrivono l'incremento nel consumo di energia che è richiesto da una cellula rispetto al metabolismo basale per produrre biomassa. Tali costi addizionali sono dovuti principalmente all'*uptake* di ioni inorganici, all'incorporazione di tali ioni in intermedi metabolici ed alla sintesi di componenti cellulari strutturali e funzionali a partire dagli intermedi. L'indipendenza del mantenimento dalla crescita cellulare è stata molto criticata in letteratura ed ha suscitato un profondo dibattito, ma nonostante ciò non sono ancora stati elaborati validi modelli alternativi, in particolare per sistemi che trattano microalghe.

E' fondamentale notare che l'equazione (4.73) non descrive il fenomeno della respirazione cellulare; per quantificare la velocità di respirazione r_d (*dark respiration rate*) vale infatti l'equazione:

$$r_d = r_0 + b\mu, \quad (4.74)$$

dove r_0 è la velocità di respirazione minima per $\mu=0$ e b è una costante adimensionale. r_d ed r_0 hanno le stesse unità di misura di μ_r e μ_d .

Le equazioni (4.73) e (4.74) coincidono soltanto nel caso di microrganismi nei quali l'energia provveduta dalle reazioni cataboliche è strettamente accoppiata a quella

richiesta dalle reazioni anaboliche; in questo caso si ha $r_d = \mu_r$, $r_0 = \mu_0$ e $b = \zeta$. Tale condizione risulta sperimentalmente non valida per i sistemi microalgali.

Quanto detto finora sulla modellazione del consumo energetico in sistemi biologici si traduce in un approccio cinetico che consiste nel risolvere il bilancio di materia nei bioreattori definendo una costante cinetica m [d^{-1}] del tutto analoga alla μ , per cui il bilancio di specie chimica in un generico bioreattore *batch* viene espresso come:

$$\frac{dC_x}{dt} = \mu C_x - m C_x, \quad (4.75)$$

dove C_x è la concentrazione di biomassa in $g L^{-1}$. Data la sua definizione matematica, il mantenimento così definito tiene necessariamente conto della cinetica di morte e non soltanto dei processi fisiologici elencati in precedenza. La costante cinetica effettiva è data quindi da:

$$\mu_{eff} = \mu - m. \quad (4.76)$$

La determinazione del valore di m può essere effettuata sperimentalmente, in condizioni di luce limitante, estrapolando da $I = 0$ la relazione tra velocità di crescita effettiva μ_{eff} e irradianza, nell'ipotesi che a basse irradianze la dipendenza di μ dalla densità di flusso fotonico sia lineare, ovvero che valga la relazione:

$$\mu_{eff} = \alpha I - m, \quad (4.77)$$

con α pendenza iniziale [$m^2 \cdot s \cdot \mu E^{-1} \cdot d^{-1}$]. La costante di mantenimento m stimata per l'alga *Isochrysis Galbana* da Grima *et al.* presenta un valore pari a $0.00385 h^{-1}$, che è di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto alla costante di crescita.

Si sottolinea che in letteratura esistono altri approcci per quantificare il mantenimento, validi in particolare per sistemi di biomassa batterica nei quali il fattore limitante non è la luce ma il substrato. Tra questi si riportano brevemente il modello del coefficiente di mantenimento e quello della concentrazione minima di substrato.

L'approccio del coefficiente di mantenimento consiste nel definire il minimo consumo di substrato che consente di mantenere le cellule:

$$q = -\frac{1}{C_x} \frac{dS}{dt} = m' + \frac{\mu}{Y_G}, \quad (4.78)$$

dove:

- S è la concentrazione di substrato [$g L^{-1}$];

- q è il consumo specifico di substrato [s^{-1}];
- m' è il coefficiente di mantenimento [s^{-1}];
- Y_G è il coefficiente di resa del substrato [adim].

Il mantenimento denota in questo approccio l'extra consumo di substrato che non è adoperato per scopi di crescita. Il limite principale di questo modello è dato dal fatto che non è possibile simulare condizioni in cui si ha crescita negativa di biomassa come invece accadeva nel caso precedente.

L'equazione (4.78) è stata migliorata tenendo conto del fatto che il coefficiente di mantenimento include una parte che diminuisce all'aumentare di μ :

$$q = m_c + \frac{\mu}{Y_G} + m_v \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}} \right). \quad (4.79)$$

Il coefficiente di mantenimento è stato in questo caso scomposto in una parte costante ed indipendente dalla crescita (m_c) ed in una parte che invece dipende da essa (m_v). Permane comunque il limite dell'impossibilità di avere crescite negative, come succede per l'equazione (4.78).

Infine in alcuni modelli, anziché tenere conto esplicitamente del mantenimento e/o della morte cellulare, si è introdotta una concentrazione minima di substrato S_{min} sopra la quale avviene la crescita. Sotto S_{min} si assume che la crescita sia zero, sebbene sia più corretto considerare una crescita negativa.

Questi due ultimi approcci non risultano utili per la trattazione dei fotobioreattori per due motivi: innanzitutto perché essi presuppongono condizioni di limitazione da substrato anziché da energia luminosa, e poi perché nessuno dei due è stato fino ad ora adottato per la trattazione di sistemi microalgali, per cui non si dispone di alcun dato di letteratura.

4.4.2 Modello di Cornet et al.

L'approccio di Cornet correla puntualmente l'intensità luminosa alla costante cinetica di crescita, ed i valori puntuali di μ vengono in seguito mediati per calcolare una costante cinetica media; quest'ultima è adoperata nelle equazioni di bilancio di materia del fotobioreattore.

La cinetica di crescita della microalga nelle zone "illuminate" del reattore è correlata all'intensità luminosa puntuale secondo l'equazione (Pruvost et al., 2010):

$$r_x(z) = \rho_M \frac{K}{K + I(z)} \phi E_a I(z) C_x \quad (4.80)$$

dove:

$r_x(z)$ rappresenta la velocità di crescita volumetrica della biomassa a profondità z [$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$];

ρ_M è la massima resa energetica sulla dissipazione di fotoni nell'antenna [adim];

K è una costante di saturazione [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$];

Φ è la media spaziale della resa quantica per lo schema Z della fotosintesi [$\text{kg } \mu\text{E}^{-1}$].

La cinetica di crescita media nel fotobioreattore è data da:

$$\langle r_x \rangle = \gamma \frac{1}{z_c} \int_0^{z_c} r_x(z) dz + (1-\gamma) \frac{1}{(L-z_c)} \int_{z_c}^h r_{x,d} dz \quad (4.81)$$

dove γ rappresenta la frazione illuminata del FBR ed $r_{x,d}$ rappresenta la velocità di crescita volumetrica negativa nella zona oscura del reattore.

In genere, per le microalghe, il tempo necessario per lo *switch* da un regime metabolico di crescita ad uno di respirazione è dell'ordine di diversi minuti (Pruvost *et al.*, 2010); sebbene un'ampia parte del FBR possa trovarsi in condizioni di scarsa illuminazione (specie nelle ore di luce iniziali e finali della giornata), il mescolamento dovrebbe consentire a ciascuna cellula di sostare solo per pochi secondi in tali zone, rendendo il tempo di permanenza in queste insufficiente a determinare il suddetto *switch* metabolico. Per queste ragioni si può assumere che durante le ore del giorno il valore di $r_{x,d}$ sia pari a zero; ciò equivale a dire che non si ha un consumo di biomassa legato ai processi di respirazione. Chiaramente, durante le ore notturne lo *switch* metabolico ha luogo, ed il conseguente catabolismo può essere rappresentato introducendo un termine di crescita negativo costante (la cosiddetta "costante di mantenimento").

Queste assunzioni sono differenti da quelle adottate da Molina Grima *et al.*, in quanto essi inglobano un termine di mantenimento negativo m nella costante di crescita indipendentemente dalle suddette considerazioni relative ai tempi necessari per gli *switch* metabolici; la cinetica viene quindi espressa sempre come $r_x = (\mu - m)C_x$, sia durante le ore di elevata illuminazione che durante quelle notturne.

Questo approccio viene ritrovato in una pubblicazione successiva (Pruvost *et al.*, 2011), nella quale l'autore, pur analizzando il caso di illuminazione artificiale per la crescita, utilizza una microalga, in particolare *Neochloris oleoabundans*, e non un microorganismo procariote come nella precedente pubblicazione. In questo articolo, la cinetica di crescita rimane la stessa dell'equazione (4.80), ma il termine di mantenimento viene assunto come il termine m della relazione (4.76), in questo caso pari a $5 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Per la microalga *N. oleoabundans*, i valori di K , ρ_M e Φ sono assunti rispettivamente pari a $90 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, 0.8 e $1.83 \cdot 10^{-9} \text{ kg } \mu\text{E}^{-1}$ (Pruvost *et al.*, 2011).

4.5 Massima produzione di biomassa da microalghe

Per i sistemi di produzione di biomassa da microalghe è possibile calcolare un limite teorico di produttività in termini di massima produzione annua per unità di superficie. Questo limite è basato su considerazioni termodinamiche e pertanto non può essere superato; inoltre esso viene calcolato assumendo efficienze unitarie, per cui non è raggiungibile nei sistemi reali. La conoscenza di tale limite risulta comunque fondamentale nell'analisi e nella progettazione dei fotobioreattori, in quanto permette un confronto tra i valori di resa ottenuti ed i massimi ottenibili.

Il calcolo del limite teorico è sviluppato di seguito ed è poi confrontato con il valore ottenibile in un sistema reale tenendo conto di tre efficienze fondamentali.

Si fa riferimento a sistemi di produzione *outdoor*, nei quali l'unica fonte di energia disponibile per la produzione di biomassa è la radiazione solare.

Il calcolo del limite teorico è basato su due assunzioni fondamentali (Weyer *et al.* 2010):

1. il sistema produttivo riesce a sfruttare tutti i fotoni incidenti sulla propria superficie;
2. Tutta l'energia ricevuta viene utilizzata dal sistema soltanto per produrre biomassa.

Nel seguito della trattazione la validità di queste due ipotesi viene discussa in relazione al comportamento dei sistemi reali.

4.5.1 Massima produttività teorica

La principale legge fisica che limita la produttività di un sistema *outdoor* è il primo principio della termodinamica, che può essere espresso con l'equazione:

$$\dot{E}_{IN} \geq \dot{E}_{STORED} \quad (4.82)$$

dove:

\dot{E}_{IN} è la radiazione solare incidente sull'area di produzione [$\text{MJ m}^{-2} \text{anno}^{-1}$];

\dot{E}_{STORED} è l'energia chimica stoccata sotto forma di biomassa [$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \text{anno}^{-1}$].

La quantità di energia stoccata come energia chimica è quindi limitato dalla quantità di energia solare disponibile. Il meccanismo mediante il quale l'energia solare viene trasformata in energia chimica è la fotosintesi, che può essere rappresentata in prima approssimazione mediante la reazione elementare:



In questa equazione si assume che la forma basilare di molecola creata nel processo di fotosintesi per stoccare l'energia solare sotto forma di energia chimica sia quella del carboidrato più semplice, ovvero la formaldeide, che ha formula chimica CH_2O .

La massima produzione teorica di biomassa P_{max} , in kg di biomassa prodotta all'anno per m^2 di sistema produttivo, è data da:

$$P_{max} = \frac{M_{CO_2rid} \cdot E_{CARB}}{E_{BIOM}} \quad (4.84)$$

dove:

M_{CO_2rid} sono le moli annue di CO_2 ridotte a carboidrato per m^2 di sistema produttivo [$kmol CO_2$ ridotte \cdot anno $^{-1} \cdot m^{-2}$];

E_{CARB} è il contenuto energetico del carboidrato [kJ/mol];

E_{BIOM} è il contenuto energetico della biomassa [kJ/kg].

Il termine M_{CO_2rid} può essere stimato secondo l'equazione:

$$M_{CO_2rid} = \frac{E_{SUN} \cdot (\% PAR / 100)}{E_{FOT} \cdot QR} \quad (4.85)$$

dove:

E_{SUN} è l'energia solare totale incidente sul sistema [$MJ \cdot m^{-2} \cdot anno^{-1}$];

$\% PAR$ è la percentuale fotosinteticamente attiva dell'energia solare totale [adim];

E_{FOT} è l'energia media di una mole di fotoni [MJ/mol fotoni];

QR è il *Quantum requirement* [moli fotoni/mole CO_2 ridotta].

I termini presenti nelle equazioni (4.84) e (4.85) vengono singolarmente esaminati di seguito.

4.5.1.1 Energia solare totale

Il termine E_{SUN} , ovvero l'energia solare totale incidente sul sistema produttivo, può essere stimato secondo i metodi descritti in § 4.2. Ad esempio per la città di Palermo si stima un irraggiamento solare annuo di circa $5872 MJ \cdot m^{-2} \cdot anno^{-1}$.

4.5.1.2 Frazione fotosintetica dello spettro

Solo una porzione dell'energia totale incidente su un sistema di produzione di biomassa è effettivamente sfruttabile nella fotosintesi. Questa porzione è detta PAR e coincide con la frazione dello spettro che presenta lunghezze d'onda comprese tra 400 e 700 nm.

In letteratura si assume un valore percentuale di PAR pari al 45.8%, che in realtà è leggermente sovrastimato rispetto all'energia effettivamente utilizzata nella fotosintesi, in quanto lo spettro di assorbimento della clorofilla per le microalghe presenta assorbimenti maggiori agli estremi (cioè verso le luci blu e rossa) rispetto che al centro.

4.5.1.3 Energia del fotone

L'energia di un fotone può essere calcolata, nota la lunghezza d'onda λ , con la legge di Planck:

$$E_{FOT} = h \cdot c / \lambda, \quad (4.86)$$

dove:

h è la costante di Planck = $6.63 \cdot 10^{-34}$ [J·s];

c è la velocità della luce = $2.998 \cdot 10^8$ [m/s];

λ è la lunghezza d'onda [m].

Nell'intervallo del PAR, l'energia dei fotoni varia da circa 299 kJ/mol per i più energetici (λ pari a 400 nm) a circa 171 kJ/mol per i meno energetici (λ pari a 700 nm). Nell'equazione (4.85) si assume un valore di energia calcolato per una lunghezza d'onda media di 531 nm, da cui risulta un termine E_{FOT} pari a 225.3 kJ/mol.

4.5.1.4 Contenuto energetico del carboidrato

Questo termine rappresenta il contenuto energetico del carboidrato sintetizzato nella fotosintesi in virtù dell'*input* di energia solare. Nel caso semplificato della reazione (4.83) l'energia solare viene stoccata sotto forma di energia chimica nella formazione della molecola di CH₂O. Il valore medio assunto in letteratura per questo termine è pari a 482.5 kJ/mol (Weyer, 2010).

4.5.1.5 Quantum requirement

Il termine *Quantum requirement* rappresenta il numero di moli di fotoni richieste per ridurre una molecola di CO₂ a CH₂O secondo la reazione elementare (4.83). Se il sistema fotosintetico possedesse efficienza perfetta, basterebbero 3 moli dei fotoni meno energetici (che possiedono una energia pari a $171 \cdot 3 = 513$ kJ) per sintetizzare una molecola di CH₂O.

In realtà i fotoni richiesti sono molti di più e la letteratura non è unanime sul valore effettivo; il valore che attualmente raccoglie più consensi è di 8 moli di fotoni, valido per i meccanismi fotosintetici maggiormente efficienti e funzionanti sulla base dello "schema Z".

Nell'equazione (4.85) si è quindi assunto quindi $QR = 8$.

4.5.1.6 Contenuto energetico della biomassa

Il contenuto energetico della biomassa E_{BIOM} , spesso indicato come “calore di combustione”, indica quanta biomassa può essere prodotta per una data quantità di energia raccolta.

I valori utilizzati in letteratura per questo termine variano da 20 a 23.75 kJ/g; qui si assume un valore intermedio di 21.9 kJ/g.

4.5.2 Produttività reale

Come detto in precedenza, il limite teorico di produttività si basa sulle due assunzioni fondamentali che il sistema produttivo riesca a sfruttare tutti i fotoni incidenti sulla propria superficie e che tutta l'energia ricevuta venga utilizzata dal sistema soltanto per produrre biomassa.

In realtà la prima ipotesi non è realistica per due motivi: il primo è che non tutti i fotoni incidenti sono effettivamente trasmessi al sistema a causa ad esempio dei fenomeni di riflessione da parte della superficie del fotobioreattore, ed inoltre non tutti i fotoni trasmessi sono effettivamente utilizzati, in quanto parte dell'energia viene dissipata.

Anche la seconda ipotesi non vale nei sistemi reali in quanto parte dell'energia viene adoperata dalle microalghe per adempiere a funzioni cellulari quali la respirazione o la sintesi di molecole complesse anziché per la produzione di biomassa.

Per tenere conto di questi fenomeni, che riducono la produttività effettiva dei sistemi reali, si introducono nell'equazione (4.84) tre termini di efficienza, sicché l'espressione diventa:

$$P = \frac{M_{CO2rid} \cdot E_{CARB}}{E_{BIOM}} \cdot \eta_{TF} \cdot \eta_{UF} \cdot \eta_{AB} \quad (4.87)$$

dove:

P è la produttività in un sistema reale [kg biomassa prodotta \cdot m⁻² \cdot anno⁻¹];

η_{TF} è l'efficienza di trasmissione dei fotoni [moli di fotoni trasmessi/moli di fotoni incidenti];

η_{UF} è l'efficienza di utilizzo dei fotoni [moli di fotoni utilizzati/moli di fotoni trasmessi];

η_{AB} è l'efficienza di accumulo della biomassa [adim].

Il significato delle tre efficienze viene meglio specificato di seguito.

4.5.2.1 Efficienza di trasmissione dei fotoni

L'efficienza di trasmissione dei fotoni tiene conto delle perdite di energia solare incidente sul sistema produttivo dovute alla particolare geometria del bioreattore

(ovvero ai fenomeni di riflessione o di assorbimento da parte di superfici quali quella esterna dell'apparecchiatura) ed allo *scattering* della radiazione da parte della particelle microagali.

Questa efficienza può essere massimizzata mediante un'adeguata progettazione del reattore, e secondo dati di letteratura può raggiungere in sistemi ottimizzati valori del 90%.

4.5.2.2 Efficienza di utilizzo dei fotoni

Questo termine tiene conto del fatto che, quando la cellula non si trova in condizioni ottimali di temperatura o di illuminazione, non riesce ad utilizzare tutti i fotoni assorbiti e dissipa parte dell'energia disponibile.

In condizioni di sovrassaturazione di luce l'efficienza η_{UF} assume valori del 10- 30% mentre in condizioni di sottosaturazione si assesta a valori del 50-90%.

L'efficienza attualmente conseguita nei sistemi reali risulta in genere prossima al 50%.

4.5.2.3 Efficienza di accumulo della biomassa

Questo termine quantifica l'energia che viene adoperata per svolgere funzioni cellulari anziché essere accumulata come biomassa. Viene quindi definita come rapporto tra l'energia chimica stoccata nella cellula come biomassa e l'energia totale ricevuta.

Tutte le funzioni cellulari che richiedono energia sono contenute in questo termine: mantenimento, riparazione, sintesi di molecole complesse, etc. Il fabbisogno energetico di queste funzioni cellulari risulta difficilmente quantificabile, in quanto derivante da meccanismi molto complessi e altamente dipendenti da fattori quali la specie coinvolta, la temperatura e la fonte di azoto. D'altronde, assumere un valore η_{AB} del 100% è irrealistico in quanto equivale ad affermare che la cellula non richiede alcuna energia per le svolgere le proprie funzioni vitali.

In letteratura (Weyer, 2010) si reperiscono diverse stime per questa efficienza che variano nell'intervallo 11-88% a seconda del tipo di alga e delle condizioni operative. La parte relativa al mantenimento di questa efficienza è in genere inclusa nel modello cinetico dei fotobioreattori mediante la costante di mantenimento esaminata in precedenza.

4.5.3 Risultati

La massima produttività teorica viene stimata applicando l'equazione (4.87) con valori per le tre efficienze pari al 100% ed assumendo i dati di insolazione della città di Palermo; i valori di tutti i termini dell'equazione ed il risultato sono riassunti nella Tabella 4.2.

Il valore di produttività massimo risulta pari a $325 \text{ ton}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{anno}^{-1}$. Questo valore varia notevolmente a seconda della latitudine, per cui ad esempio nella città di Malaga, con valori medi di insolazione di $6000 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{anno}^{-1}$, si raggiungono produttività massime pari a $410 \text{ ton}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{anno}^{-1}$.

Per stimare un valore reale raggiungibile in un sistema ottimizzato, si possono assumere efficienze pari al 90% per la trasmissione dei fotoni, 50% per l'utilizzo dei fotoni e 60% per l'accumulo di biomassa. In questo caso la produttività del sistema reale scende a $87.8 \text{ ton}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{anno}^{-1}$, che rappresenta un valore comunque elevato rispetto ai valori attualmente raggiunti in sistemi reali.

Tabella 4.2. Sommario dei termini adoperati nell'equazione (4.87) per la stima della massima produttività in un sistema algale.

Termine	Simbolo	Unità di misura	Valore
Energia solare totale annua (Palermo)	E_{SUN}	$\frac{\text{MJ in tutto lo spettro}}{\text{m}^2\text{anno}}$	5872
Porzione fotosintetica dello spettro	%PAR	$\frac{\text{MJ PAR}}{\text{MJ in tutto lo spettro}}$	45.8%
Energia dei fotoni	E_{FOT}	$\frac{\text{MJ PAR}}{\text{moli fotoni incidenti}}$	$225\cdot 10^{-3}$
Efficienza di trasmissione dei fotoni	η_{TF}	$\frac{\text{moli di fotoni trasmessi}}{\text{moli fotoni incidenti}}$	100%
Efficienza di utilizzo dei fotoni	η_{UF}	$\frac{\text{moli di fotoni utilizzati}}{\text{moli fotoni trasmessi}}$	100%
<i>Quantum Requirement</i>	QR	$\frac{\text{moli di fotoni utilizzati}}{\text{moli di CO}_2 \text{ ridotte a CH}_2\text{O}}$	8
Contenuto energetico del carboidrato	E_{CARB}	$\frac{\text{kJ CH}_2\text{O creati come biomassa}}{\text{moli di CH}_2\text{O}}$	482.5
Efficienza di accumulo della biomassa	η_{AB}	$\frac{\text{kJ biomassa accumulata}}{\text{kJ CH}_2\text{O creati}}$	100%
Contenuto energetico della biomassa	E_{BIOM}	$\frac{\text{kJ biomassa accumulata}}{\text{kg biomassa}}$	$21.3\cdot 10^3$
Massima produttività teorica	P_{max}	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^2\text{anno}}$	32.5

4.6 Efficienza fotosintetica in sistemi microalgali

L'efficienza fotosintetica dei sistemi di produzione basati sulle microalghe può essere definita in svariati modi; le definizioni più diffuse in letteratura sono quelle di resa quantica e resa bionenergetica (Molina Grima *et al.* 1997).

La resa quantica ψ_E viene definita come quantità di biomassa generata per mole di fotoni ricevuta in $[g E^{-1}]$. Essa è quindi data dall'equazione:

$$\psi_E = P_b / F_{vol}, \quad (4.88)$$

dove:

P_b è la produttività volumetrica di biomassa $[g m^{-3} h^{-1}]$;

F_{vol} è la portata di fotoni assorbita nell'unità di volume $[E m^{-3} h^{-1}]$.

La resa quantica può essere convertita in unità di energia se viene divisa per l'energia di una mole di fotoni, ovvero per il termine E_{FOT} visto in precedenza. Si ottiene pertanto un nuovo termine di resa ψ_{kJ} espresso in $[g kJ^{-1}]$:

$$\psi_{kJ} = \psi_E / E_{FOT}. \quad (4.89)$$

A questo punto è possibile ottenere la resa bioenergetica ψ che rappresenta la percentuale di energia luminosa convertita in energia chimica; essa viene calcolata semplicemente moltiplicando la resa ψ_{kJ} per il termine E_{BIOM} , ovvero per il calore di combustione della biomassa:

$$\psi = \psi_{kJ} \cdot E_{BIOM} \cdot 10^3. \quad (4.90)$$

In generale, nel corso di tutta la successiva trattazione, si farà riferimento semplicemente ad una "efficienza fotosintetica globale" ψ' definita come:

$$\psi' = \dot{E}_{stored} / \dot{E}_{IN}, \quad (4.91)$$

dove anche in questo caso \dot{E}_{IN} rappresenta la radiazione solare incidente sull'area di produzione $[MJ m^{-2} anno^{-1}]$ ed \dot{E}_{STORED} $[MJ \cdot m^{-2} \cdot anno^{-1}]$ è l'energia chimica stoccata sotto forma di biomassa. Il termine \dot{E}_{STORED} si può ricavare immediatamente se è nota la produttività areale P_a $[kg m^{-2} anno^{-1}]$:

$$\dot{E}_{stored} = P_a \times E_{BIOM}. \quad (4.92)$$

L'efficienza fotosintetica globale è superiormente limitata da un valore teorico ψ'_{max} dato da:

$$\psi'_{max} = \frac{E_{CARB}}{E_{FOT} \cdot QR} \cdot \frac{\% PAR}{100}. \quad (4.93)$$

Ψ'_{max} può essere stimato assumendo i medesimi valori considerati nel calcolo della massima produttività teorica, ovvero quelli riportati nella Tabella 4.2; si ottiene quindi una massima resa nel PAR pari al 26.9%. Ciò significa che solo il 26.9% dell'energia solare fotosinteticamente attiva disponibile può essere convertita in biomassa, ovvero il 12.3% dell'energia solare totale tenendo conto del valore del PAR.

Capitolo 5

Risultati e discussione

In questo capitolo vengono simulate le prestazioni di un fotobioreattore di tipo *flat-plate* adoperando i criteri modellistici presentati nel capitolo precedente.

Vengono studiati in particolare la differenza tra i modelli proposti da Molina Grima e Cornet, le prestazioni in dinamico di un fotobioreattore e l'effetto che i parametri fondamentali inducono sull'efficienza e sulla produttività del processo. I modelli utilizzati vengono preliminarmente validati con i dati di bibliografia per confermarne la correttezza dell'implementazione.

5.1 Condizioni operative del fotobioreattore

Lo schema del fotobioreattore, analogo a quello della Figura 4.1, viene per comodità riportato in Figura 5.1.

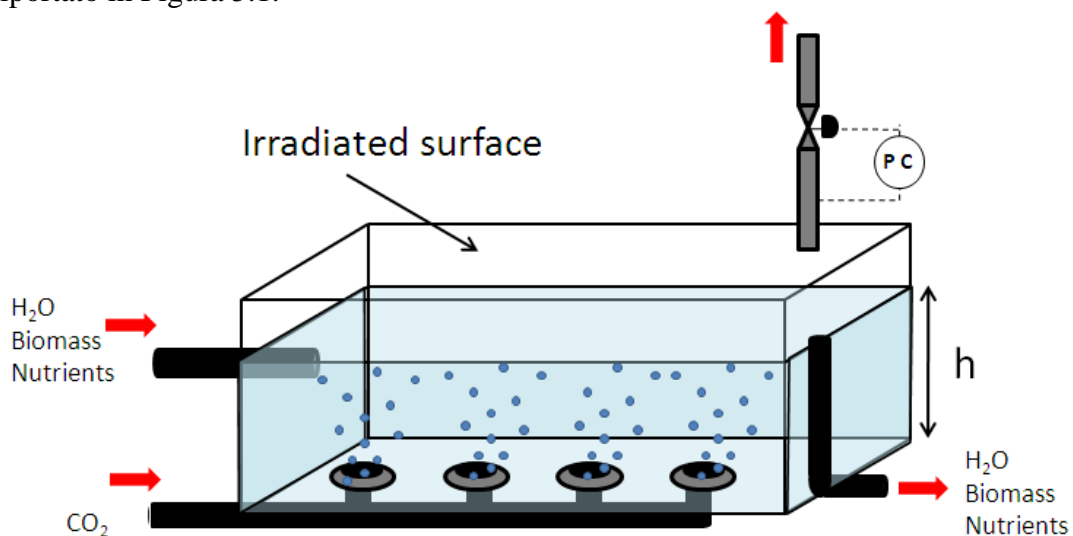


Figura 5.1 Rappresentazione schematica del fotobioreattore oggetto della modellazione del capitolo 4 e delle simulazioni del presente capitolo.

Esso è un *flat-plate* che si sviluppa secondo la dimensione prevalente della lunghezza, e per il quale si fissa un'area esposta alla radiazione solare pari ad 1 ettaro. Tutti i calcoli di produttività sviluppati in seguito sono quindi riferiti a questa unità di area. La

dimensione verticale del fotobioreattore non è fissata in quanto rappresenta una variabile importante in funzione della quale svolgere studi di sensitività.

L'alga cui sono riferite le simulazioni è *Neochloris oleoabundans* (Pruvost *et al.* 2011).

Il fotobioreattore possiede un elevato grado di agitazione in direzione trasversale a quella del flusso, conferita da un sistema di immissione di bolle di gas, le quali forniscono prevalentemente aria arricchita in CO₂ per nutrire le microalghe. Per questo motivo il reattore può essere in prima approssimazione considerato un PFR. L'equazione del bilancio di materia per un simile reattore che opera in stato stazionario è:

$$v \frac{dC}{dx} = \mu_{eff} C, \quad (5.1)$$

dove C è la concentrazione di microalghe in peso secco [g/l], x è la dimensione longitudinale del reattore [m], v è la velocità della sospensione [m/s] e μ_{eff} [s⁻¹] è la velocità di crescita effettiva data dalla differenza tra la velocità di crescita e quella di mantenimento (equazione 4.76). Integrando l'equazione (5.1) tra la concentrazione di ingresso C_{in} e quella di uscita C_{out} fino alla lunghezza X del reattore, si ottiene la concentrazione di biomassa in uscita:

$$C_{out} = C_{in} \cdot \exp\left(\frac{\mu_{eff}}{v} X\right). \quad (5.2)$$

La produttività del fotobioreattore P [Kg·h⁻¹] può essere calcolata come:

$$P = (C_{out} - C_{in}) \cdot \dot{V}, \quad (5.3)$$

dove \dot{V} è la portata volumetrica alimentata [m³/h]. La produttività reale del processo risulta inferiore a quella calcolata secondo la (5.3), in quanto un bioreattore di tipo PFR deve necessariamente possedere un sistema di concentrazione e riciclo di biomassa nel quale sono inevitabili delle perdite.

In prima approssimazione si simula comunque il reattore isolato prescindendo dal sistema di riciclo ed assumendo nel caso base un'alimentazione con concentrazione di 1 g/L di microalghe e portata volumetrica di 10 m³ h⁻¹. Si assume che la portata volumetrica rimanga costante nell'attraversamento del reattore, ovvero che il contributo volumetrico delle alghe sia trascurabile.

Il fotobioreattore è disposto orizzontalmente (angolo di inclinazione $\beta = 0$) con l'asse longitudinale allineato alla direzione nord-sud (angolo superficiale azimutale $\gamma = 0$).

5.1.1 Condizioni di irraggiamento solare

La collocazione geografica scelta per il fotobioreattore è quella di Almería, in Spagna, per la quale si dispone di tutti i dati meteorologici necessari per eseguire le simulazioni. In particolare il parametro indispensabile E_f , efficienza fotosintetica della radiazione solare, che compare nell'equazione (4.5), è noto esclusivamente per la località citata. Sarebbe auspicabile uno studio sperimentale di questo parametro anche per altre località geografiche.

Almería è localizzata presso il tropico del Cancro, ad una latitudine φ di 36°48'N e ad una longitudine di 2°54'W. L'indice E_f , stimato da Grima *et al.*(1999), varia tra 1.64 e 1.99 $\mu\text{E J}^{-1}$, per cui gli autori assumono un valore medio pari a 1.74 $\mu\text{E J}^{-1}$. Il clima a questa latitudine è semi-arido e ciò comporta elevati valori di insolazione. In tabella 5.1 sono riportati i dati di insolazione giornaliera media mensile H , in $\text{MJ m}^{-2} \text{d}^{-1}$, sia misurati (Duffie e Beckman 2006) che stimati secondo il modello riportato nel capitolo 4.

Tabella 5.1 Dati meteorologici riferiti alla località di Almería. Per ciascun mese sono riportati il “giorno tipico meteorologico” TMD, i valori di insolazione misurati e calcolati secondo i modelli esposti nel capitolo 4 ed infine l'indice di chiarezza atmosferica medio mensile K_h .

Mese	TMD	H misurato [$\text{mJ m}^{-2} \text{d}^{-1}$]	H calcolato [$\text{mJ m}^{-2} \text{d}^{-1}$]	K_h
Gennaio	17	9.80	9.76	0.57
Febbraio	16	12.56	12.45	0.56
Marzo	16	15.38	15.19	0.53
Aprile	15	19.67	19.67	0.56
Maggio	15	24.11	23.70	0.60
Giugno	11	25.97	25.55	0.62
Luglio	17	26.76	26.59	0.66
Agosto	16	23.67	23.52	0.64
Settembre	15	18.95	18.87	0.61
Ottobre	15	14.41	14.45	0.60
Novembre	14	10.42	10.43	0.57
Dicembre	10	9.14	9.11	0.58

Per ciascun mese, l'insolazione calcolata è quella riferita al “giorno meteorologico tipico” TMD (*typical meteorological day*), ovvero al giorno raccomandato come riferimento per ottenere stime prossime a quella media del mese considerato (Duffie e

Beckman 2006). Nella tabella si riportano inoltre gli indici di chiarezza atmosferica K_h medi mensili. Questi risultano molto ridotti rispetto al valore medio annuale di 0.74 assunto da Grima *et al.* (Fernandez *et al.* 1997b) in tutti i loro articoli; si ritiene opportuno attenersi ai valori riportati in tabella in quanto più cautelativi.

5.2 Scelta dei modelli

Come premesso nel capitolo 4, la simulazione del fotobioreattore necessita della scelta di appropriati modelli per riprodurre il profilo di estinzione della luce nel reattore e il legame tra la radiazione luminosa e la cinetica di crescita della biomassa.

In questo studio viene per prima cosa validato l'approccio proposto da Pruvost (Pruvost *et al.*, 2010), nel quale il modello di estinzione della luce di Cornet viene ampliato per poter essere applicato all'irradiazione solare, come spiegato nel paragrafo § 4.3.2.2.

Dato che nel lavoro di Pruvost viene utilizzato un procariote e non un'alga, per ottenere risultati più sensati la cinetica di crescita viene modellata seguendo un altro articolo (Pruvost *et al.*, 2011), in cui viene utilizzata *N. oleoabundas*.

Il modello proposto da Molina Grima è stato ampiamente discusso in un lavoro precedente (Sciortino, 2010), e si rimanda al riferimento per i risultati ottenuti e la procedura di validazione.

I due modelli, insieme a quello per il calcolo della radiazione solare incidente ed al bilancio di materia del fotobioreattore, sono stati implementati mediante il simulatore di processo gPROMS®; è stato possibile in tal modo simulare le prestazioni del reattore sulla base dei seguenti dati: collocazione geografica (latitudine), data, geometria del reattore e caratteristiche dell'alimentazione.

5.3 Validazione del modello di Pruvost

Per validare il programma sviluppato si è eseguita una simulazione secondo le condizioni ritrovate nella pubblicazione citata (Pruvost *et al.*, 2010). I parametri utilizzati vengono riassunti nella Tabella 5.2. Il microorganismo procariote studiato è *Arthrospira platensis*, le cui costanti di crescita cinetica sono riassunte al paragrafo § 4.4.2, e i cui coefficienti di assorbimento e scattering valgono rispettivamente $E_a = 162 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, $E_s = 636 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, $b = 0.03$.

Nel lavoro citato viene simulato il transitorio di un reattore CSTR, il cui bilancio di materia è:

$$\frac{dC}{dt} = \langle r_x \rangle - \frac{C}{\tau}, \quad (5.4)$$

dove $\langle r_x \rangle$ è definito da (4.81) con le semplificazioni discusse al paragrafo § 4.4.2.

Tabella 5.2. Parametri utilizzati nelle simulazioni per validare il modello di Pruvost (2010)

Parametro	Valore
Latitudine	47°12 N
τ	2.7 [giorni]
Giorno	15 Luglio
C_0	0.04 g L ⁻¹

Il programma è stato impostato in modo da ottenere il ciclo di illuminazione giornaliero secondo la (4.6) e, come si può vedere nel grafico di Figura 5.2, questo si ripercuote sulla concentrazione in uscita dal reattore, dato che nei periodi in cui il reattore non è illuminato la crescita è negativa; in questi lassi di tempo infatti si ha lo *switch* al metabolismo di respirazione per i microorganismi procarioti (Pruvost, 2010).

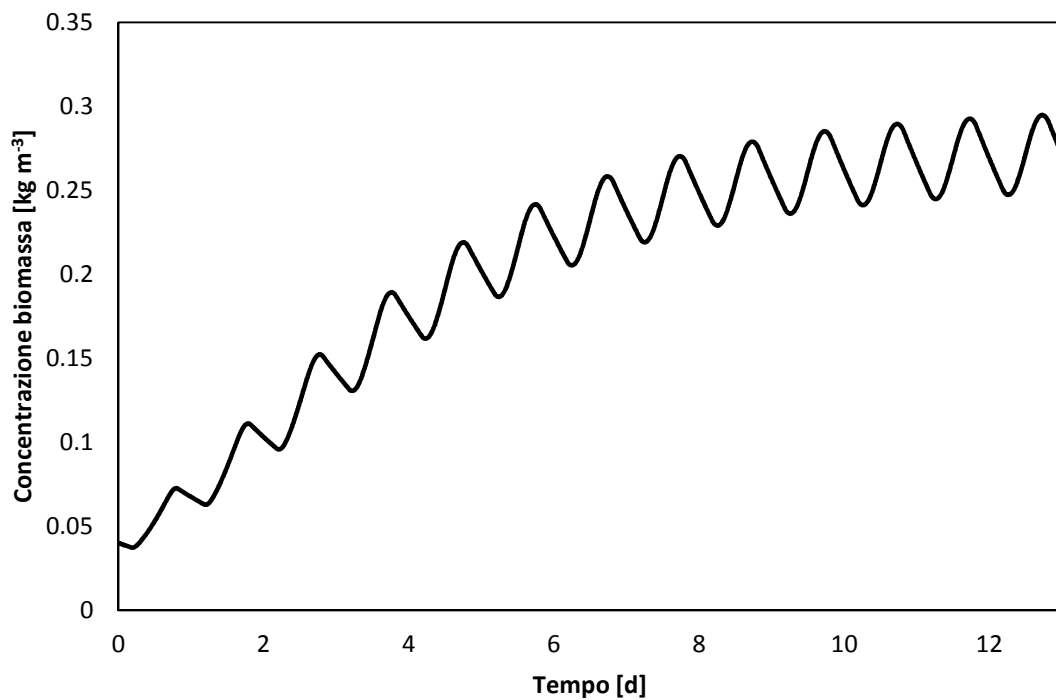


Figura 5.2. Concentrazione in uscita dal reattore CSTR per il problema studiato da Pruvost (2010)

Come si può vedere nella Figura 5.3, i risultati sono quantitativamente molto vicini a quelli riportati da Pruvost. E' quindi possibile concludere che il programma è stato costruito in modo corretto.

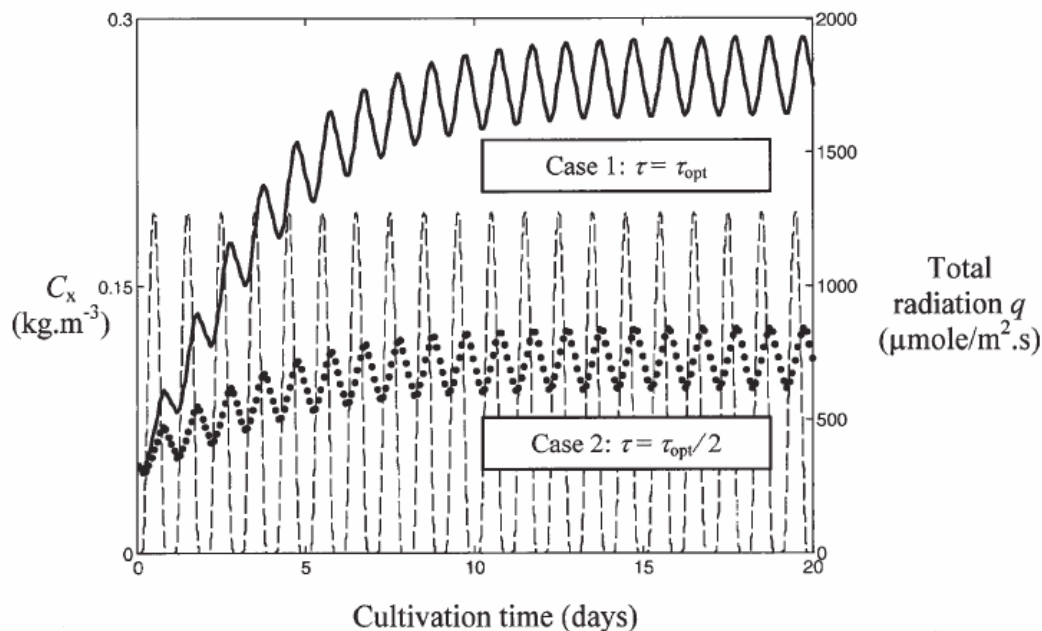


Figura 5.3. Risultati ottenuti nella pubblicazione di Pruvost (2010). La concentrazione è descritta dalla linea continua

Per questo microorganismo, viene anche proposta la simulazione di un reattore PFR continuo, il cui bilancio di materia risulta:

$$\frac{dC_x}{dt} = -v \frac{dC_x}{dx} + r_x \quad (5.5)$$

In questo caso, la concentrazione e la velocità di crescita dipendono sia dalla coordinata spaziale che dal tempo.

Il reattore è stato simulato per una concentrazione in ingresso al reattore di 1 g L^{-1} , di profondità 0.05 m e con un tempo di permanenza pari a 50 h .

A causa degli errori di tipo numerico associati al flusso a pistone tipico del reattore PFR, si è deciso di partire con una concentrazione all'interno del reattore pari a 1 g L^{-1} . E' infatti impossibile per il calcolatore simulare la propagazione di un disturbo a gradino, come si ha quando, passato il tempo di permanenza all'interno del reattore, la concentrazione all'interno del reattore dovrebbe passare da 0 a 1 g L^{-1} (aumentata della quota prodotta durante l'attraversamento del reattore). Inoltre va al di là degli obiettivi del nostro studio la descrizione del transitorio iniziale dovuto allo *start up* del reattore.

I risultati ottenuti sono riportati nel grafico di Figura 5.4.

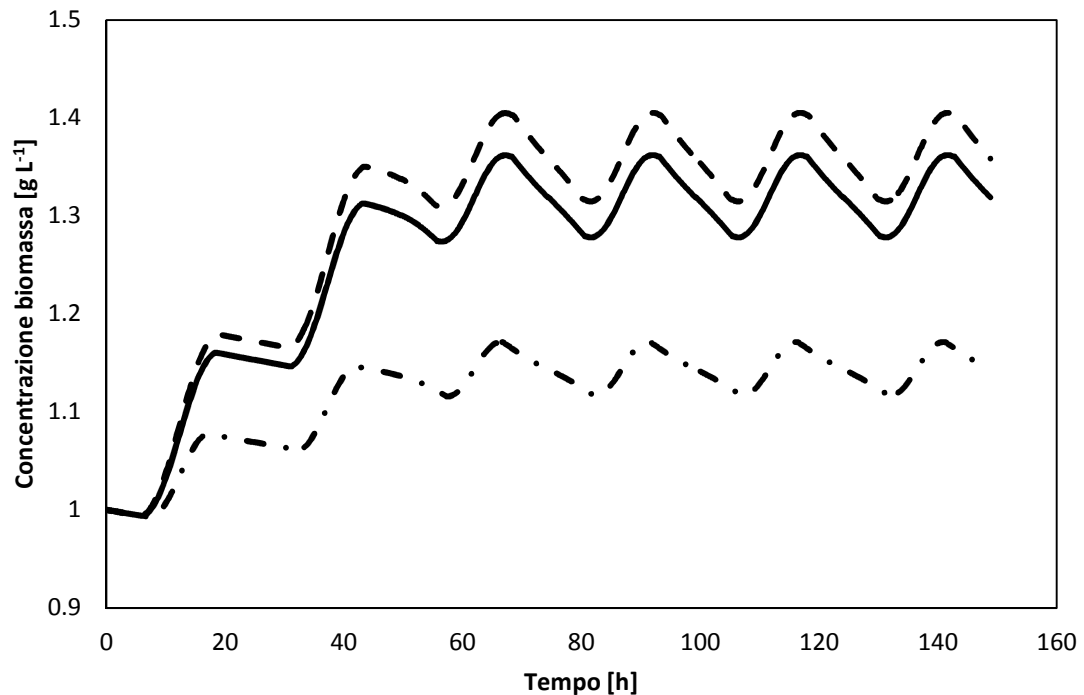


Figura 5.4. Concentrazione in uscita dal fotobioreattore PFR in dinamico sottoposto ad illuminazione naturale nei mesi di gennaio (- · -), aprile (—), agosto (- -)

Si nota come lo stazionario viene raggiunto poco dopo che è trascorso un tempo pari al tempo di permanenza all'interno del reattore, pari a 50 ore.

5.4 Confronto dei modelli di estinzione e di crescita

In questo paragrafo vengono confrontati i risultati ottenuti nelle simulazioni eseguite con i modelli di Cornet e Molina Grima. In particolare vengono considerati i profili di crescita in un reattore PFR stazionario per una precisa condizione di illuminazione. Data l'impossibilità di reperire i valori dei parametri che compaiono nelle cinetiche di crescita proposte da Molina Grima e Cornet per la stessa alga, si è deciso di utilizzare il modello con la cinetica di crescita di Cornet e di variare l'approccio con cui viene valutata l'irradianza all'interno dell'espressione (4.80). In particolare, si propone un confronto tra:

- A. un approccio proposto da Molina Grima, in cui il profilo di estinzione della luce viene mediato nella profondità e quindi inserito nella relazione di crescita microalgale, con una legge di estinzione dell'intensità luminosa di tipo Lambert-Beer;
- B. un modello di tipo Cornet, in cui il termine G (irradianza locale) viene calcolato puntualmente ottenendo un coefficiente μ variabile lungo la profondità del

reattore: questo viene mediato per ottenere la velocità di crescita media, variabile lungo la lunghezza del reattore. In questo caso la legge di estinzione dell'intensità luminosa è quella proposta da Cornet;

- C. Un secondo approccio, del tipo di Molina Grima, dove però il profilo di estinzione è calcolato secondo l'approccio di Cornet.

Il reattore viene fatto operare nel giorno caratteristico di aprile, andando ad imporre una intensità luminosa incidente sul vetro costante e pari alla media delle intensità calcolate nell'arco delle 24 ore, secondo la (4.6), che risulta pari a $I = 395.28 \text{ } [\mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$.

I profili di estinzione, per una concentrazione di microalghe pari a 1 g L^{-1} , calcolati secondo gli approcci di Lambert-Beer e Cornet, sono riportati in Figura 5.5.

Per prima cosa si nota come, per profondità maggiori di 1 cm, la luce è completamente assorbita. Di conseguenza l'utilizzo di reattori con profondità superiori a qualche centimetro non sembra giustificato, sebbene la luce incidente in queste condizioni sia bassa rispetto ai valori che si possono avere nelle ore centrali della giornata.

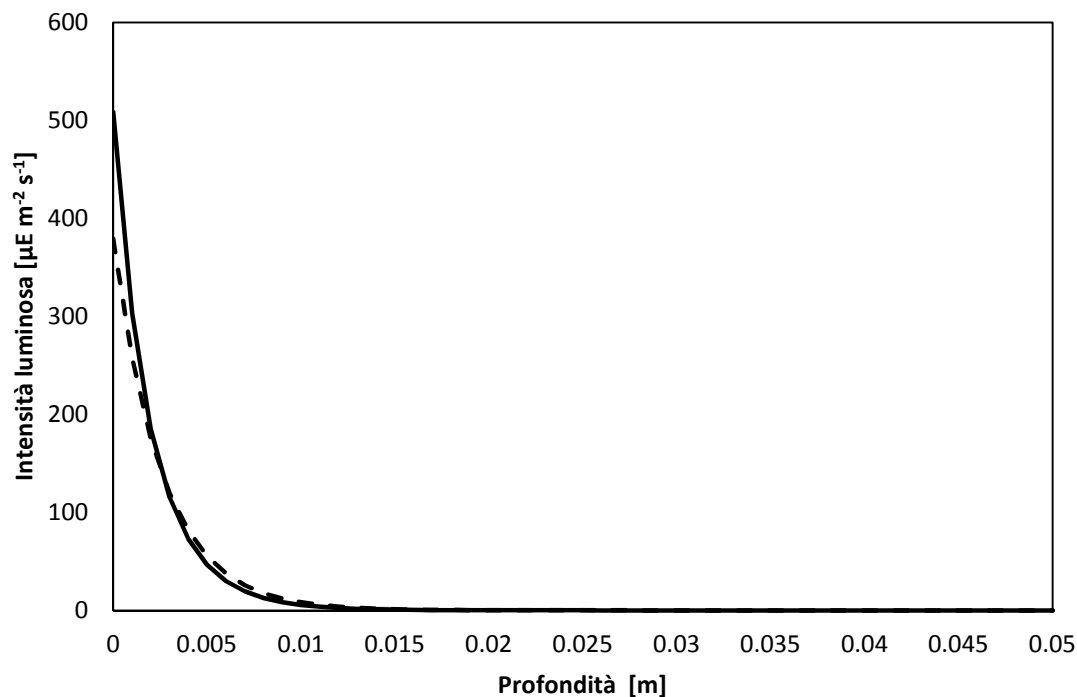


Figura 5.5. Profilo di estinzione secondo il modello di Cornet (—) e Lambert-Beer (- -) alla concentrazione di 1 g L^{-1}

Un reattore profondo possiede infatti ampie zone oscure nelle quali le alghe possono ripristinare i sistemi fotosintetici eventualmente danneggiati in virtù della fotoinibizione, che può avere luogo nelle parti più esposte del reattore durante le ore centrali della giornata; tuttavia, se la frequenza di passaggio dalle zone ad alta

illuminazione a quelle oscure del reattore è bassa o se il reattore opera in condizioni di scarsa irradianza esterna, le alghe permangono a lungo in zone del reattore soggette a foto limitazione, e ciò si ripercuote in modo negativo sulla produttività.

Il comportamento sperimentalmente osservabile in una coltura reale soggetta al suddetto livello di radiazione potrebbe scostarsi da quello descritto dal presente modello: la coltura, sotto i 5 cm di profondità, potrebbe non apparire del tutto oscurata, bensì di una colorazione verde che si attenua progressivamente. Ciò è spiegabile secondo il fenomeno, descritto nel capitolo precedente, dell'assorbimento preferenziale alle lunghezze d'onda del blu e del rosso, di cui il presente modello non tiene conto in quanto adopera un coefficiente di assorbimento mediato su tutte le lunghezze d'onda del PAR.

Per valutare una situazione estrema, si sono calcolati i profili di estinzione della luce nel caso in cui il reattore si trovi alle ore 12:00 del 17 luglio: in queste condizioni l'insolazione è la massima registrata in tutto il periodo dell'anno. I risultati sono riportati in Figura 5.6.

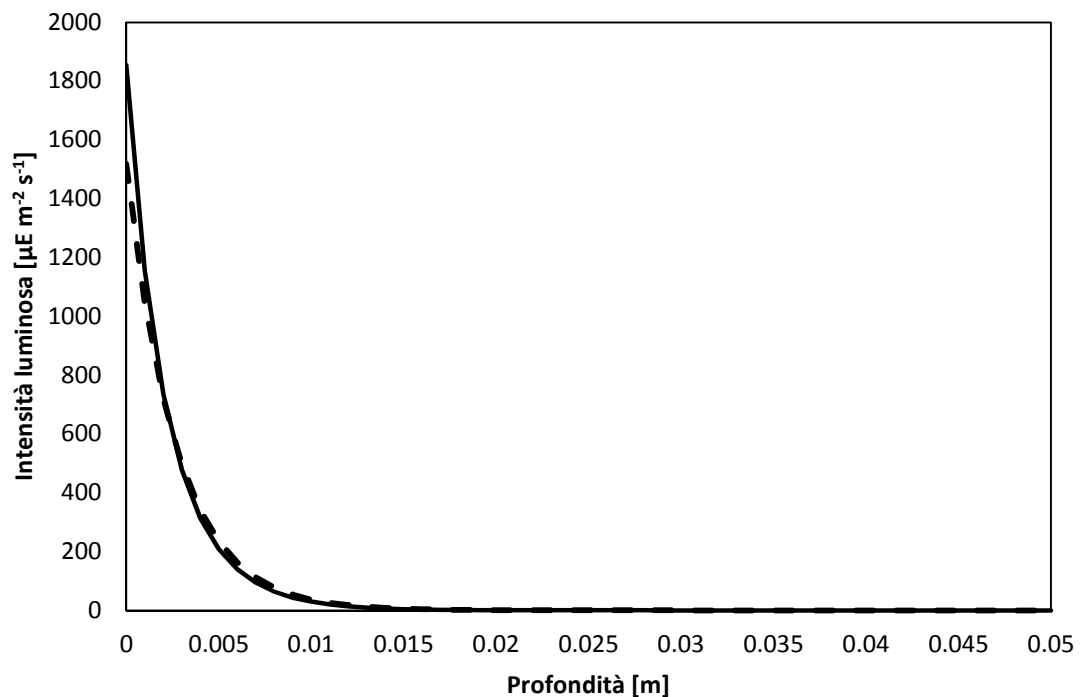


Figura 5.6. Profilo di estinzione secondo il modello di Cornet (—) e Lambert-Beer (---), alla concentrazione di 1 g L^{-1}

Come si vede, il valore calcolato dall'approccio di Cornet alla profondità 0 risulta superiore rispetto alla luce incidente; questo può essere imputato alla parte di luce che viene rifratta per *back scattering* dalle cellule alle varie profondità. Se si esclude la deviazione iniziale, i profili risultano molto simili per l'alga studiata e per la

concentrazione considerate, dando conferma alla supposizione di cui al paragrafo § 4.3.2.1, che la relazione di Lambert-Beer sia valida per concentrazioni inferiori a 1.5 g L^{-1} .

Alla luce di questo risultato, è logico aspettarsi solo piccole differenze nei profili di concentrazione calcolati con diversi modelli per il profilo di estinzione della luce, come dimostrato dalle curve tratteggiate nel grafico di Figura 5.7. I risultati riportati valgono per un reattore profondo 0.05 m, con un tempo di permanenza di 50 ore.

D'altra parte, nello stesso grafico, si nota che le simulazioni ottenute utilizzando l'approccio di Cornet producono risultati molto più cautelativi rispetto a quelli ricavati mediando l'intensità della luce nel calcolo della velocità di crescita, come suggerito da Molina Grima. Di conseguenza si è deciso di preferire il modello di crescita di Cornet nella trattazione successiva del problema; va inoltre puntualizzato che i parametri cinetici sono stati ricavati per l'approccio tramite il modello di Cornet, mentre la proposta di Molina Grima andrebbe valutata con parametri appositamente correlati.

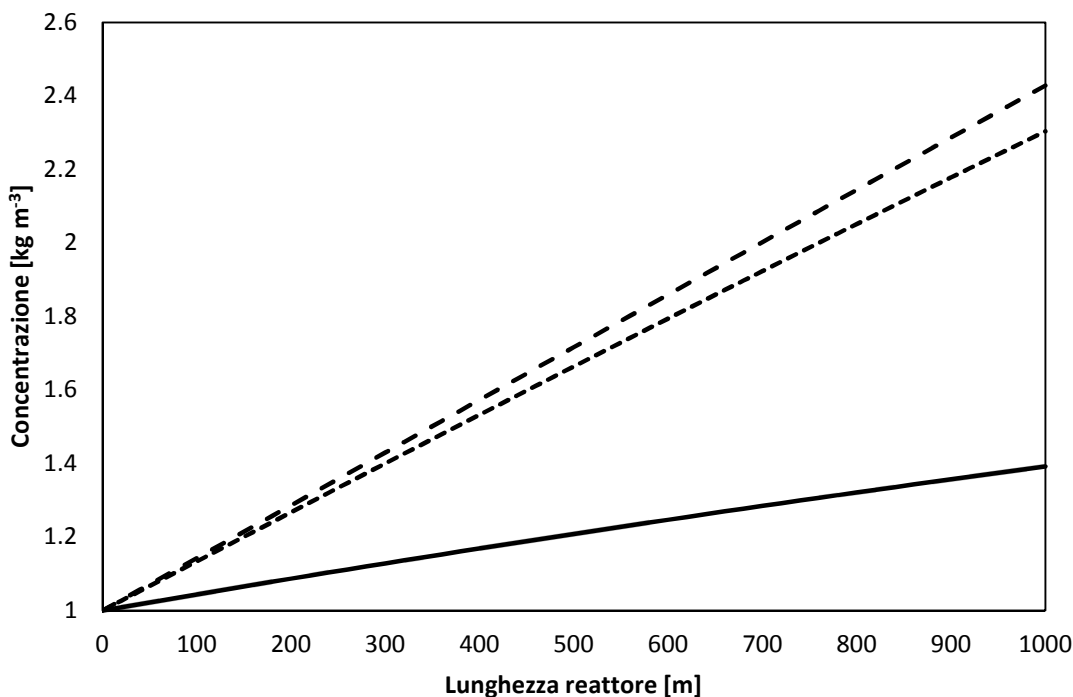


Figura 5.7. Profili di concentrazione nel reattore al variare dell'approccio al calcolo dei profili di estinzione della luce all'interno di un PBR con tempo di permanenza di 50 ore e profondità di 0.05 m. Cornet (—), Molina Grima con intensità della luce calcolata con Lambert-Beer (- - -), Molina Grima con intensità della luce calcolata con Cornet (- · -)

Analoga conclusione si può trarre anche dal grafico di Figura 5.8. In tutti i casi si vede come la velocità di crescita cala all'aumentare della lunghezza del reattore. Se la Figura

5.8 viene confrontata con la Figura 5.6, si capisce che questo risultato è legato all'aumento della concentrazione. Infatti, a maggiori concentrazioni, la luce viene assorbita in misura maggiore, quindi può essere illuminata una minor profondità del reattore. A minore intensità di luce, come si può vedere nella relazione (4.80), la velocità di reazione cala.

Il fatto che nella Figura 5.7 la pendenza della concentrazione non cali è dovuto alla presenza della concentrazione nella relazione (4.80), per cui i due termini, che hanno andamento discordante, si compensano fino a dare un profilo lineare della concentrazione. Per concentrazioni più alte è tuttavia verosimile aspettarsi che la velocità di crescita tenderà a calare.

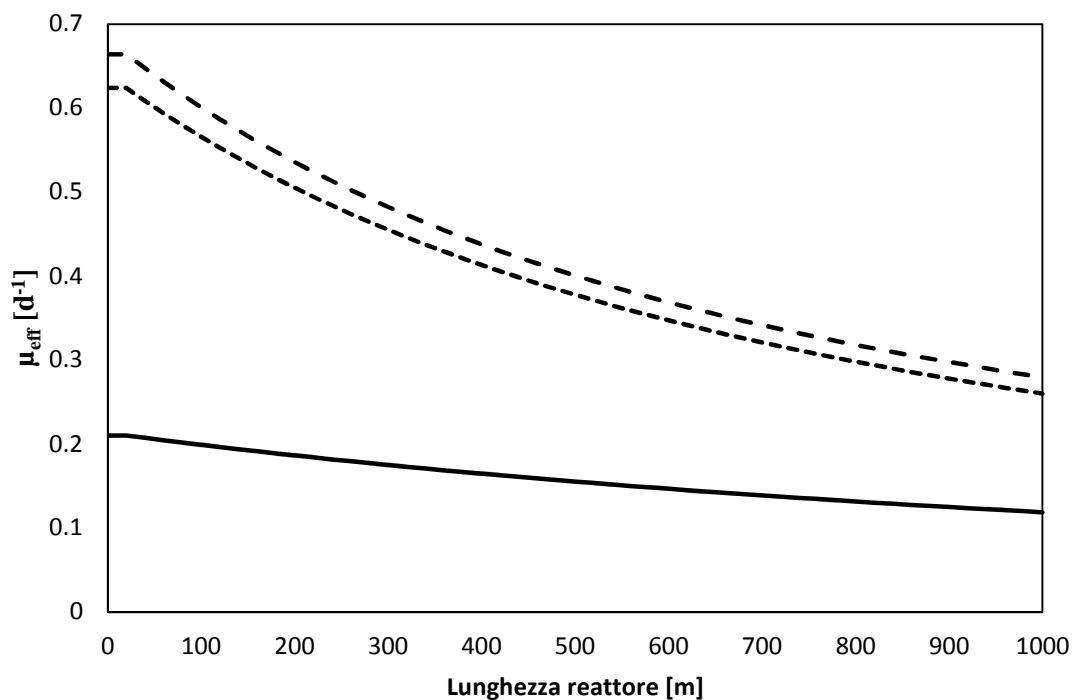


Figura 5.8. Profili di velocità di crescita nel reattore al variare dell'approccio nel calcolo dei profili di estinzione della luce all'interno del PBR. Cornet (—), Molina Grima con intensità della luce calcolata con Cornet (- -), Molina Grima con intensità della luce calcolata con Lambert-Beer (- · -)

Lo scalino mostrato nei profili della Figura (5.8) è dovuto ad un problema di origine numerica. E' stato infatti necessario calcolare il profilo di intensità luminosa, e quindi la costante di crescita, alla concentrazione ottenuta nel passo di integrazione precedente. Essendo la concentrazione in ingresso nota, i primi due punti di integrazione hanno dunque la stessa costante di crescita

5.5 Influenza dell'intensità luminosa

E' interessante valutare la concentrazione di uscita della biomassa per diverse intensità di luce, nel caso di un reattore profondo 0.05 m e con un tempo di permanenza di 50 h. Si è fatta variare l'intensità incidente sulla superficie prendendo diverse frazioni della luce incidente a mezzogiorno nel giorno tipico di aprile, da 0.25 a 1.5 volte questo valore. I risultati sono riassunti nella Figura 5.9.

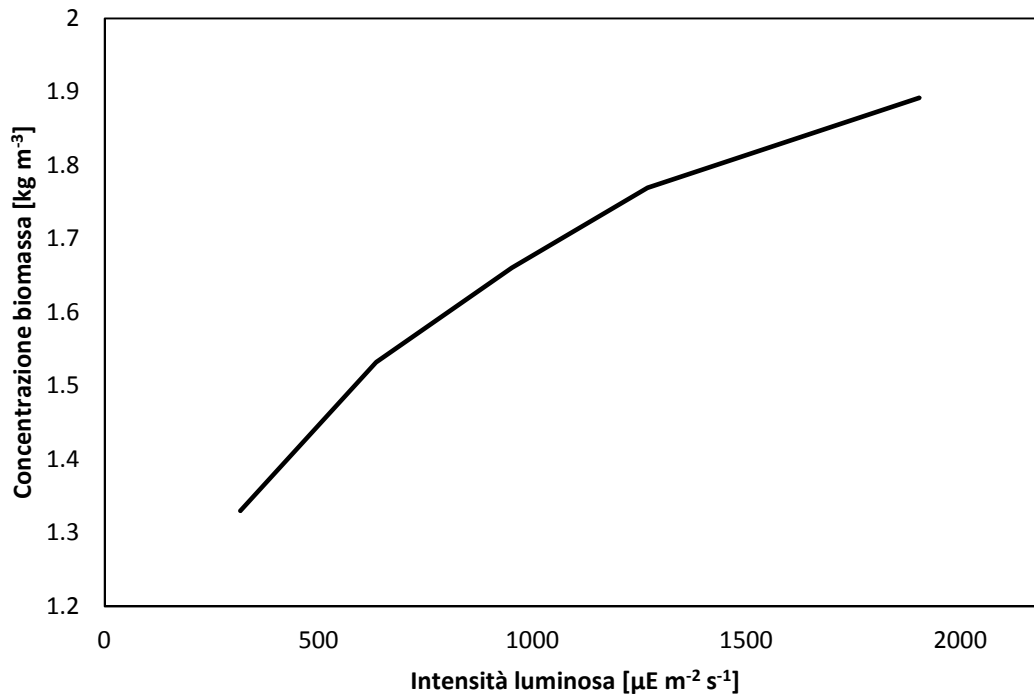


Figura 5.9. Concentrazione in uscita dal reattore al variare dell'intensità luminosa alla superficie del reattore

Come si vede, la concentrazione in uscita aumenta in modo meno che lineare. Il risultato non sorprende, ma dipende dalla forma funzionale della relazione (4.80).

5.6 Influenza dell'altezza del reattore

In questo paragrafo viene valutato l'effetto della profondità del reattore sulla produttività, a parità di tempo di permanenza. Si è deciso di riferirsi alla produttività, piuttosto che alla concentrazione in uscita dal reattore, poiché è logico aspettarsi che la concentrazione cali con l'altezza: le velocità medie infatti vengono influenzate negativamente dalle parti buie del reattore. Tuttavia, per mantenere costante il tempo di permanenza, la portata è maggiore, per cui la produttività potrebbe risultare elevata.

Anche in questo caso, si è deciso di riferire i calcoli all'intensità media del giorno tipico di aprile.

La produttività è stata calcolata secondo la relazione:

$$P = \frac{(C_{out}-C_0)Q}{S} * 24 * 365 , \quad (5.5)$$

dove P è la produttività [$\text{kg m}^{-2} \text{anno}^{-1}$], C_{out} è la concentrazione in uscita dal reattore [kg m^{-3}], C_0 è la concentrazione in entrata al reattore [kg m^{-3}], Q è la portata volumetrica [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$] e S è la superficie del reattore [m^2].

I risultati sono riportati in Figura 5.10.

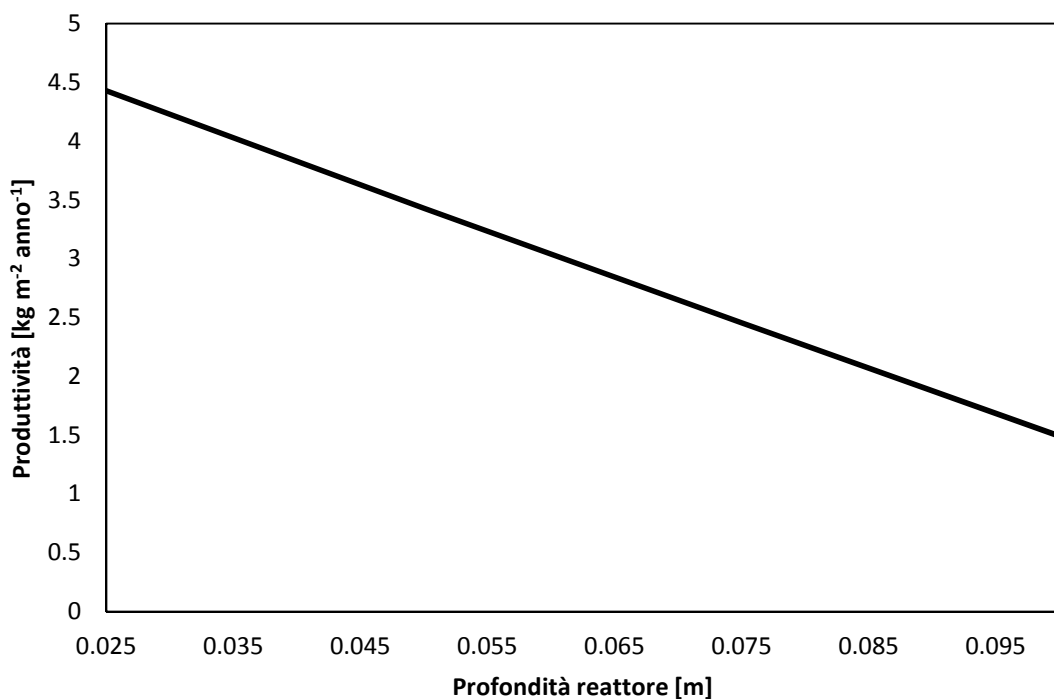


Figura 5.10. Produttività del fotobioreattore al variare della profondità

Si vede come la produttività cali linearmente con la profondità del reattore. Il dato è principalmente legato alla frazione illuminata del reattore γ , definita dall'equazione (4.56), come la frazione del reattore che viene raggiunta da una irradianza maggiore di quella di compensazione, definita a sua volta come la luminosità alla quale la costante di crescita μ supera la costante di mantenimento m , cioè quando $\mu_{eff} > 0$. Per l'alga utilizzata nello studio, questa situazione si verifica a valori di luminosità maggiori di $3 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Il calcolo è stato effettuato inserendo nella relazione (4.80), divisa per C_x , il valore di intensità luminosa in corrispondenza del quale si ottiene un numero maggiore di m , che per quest'alga è $1.39 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1}$.

Alla concentrazione di entrata di 1 g L^{-1} , questo risultato corrisponde alla profondità di 0.0115 m, che in termini di frazione illuminata viene riassunto nella Tabella 5.3.

Tabella 5.3. *Frazione illuminata al variare della profondità del reattore per concentrazione di 1 g L^{-1} all'intensità luminosa media del giorno tipico di aprile*

Profondità reattore [m]	γ
0.025	0.46
0.05	0.23
0.075	0.15
0.1	0.12

Si è deciso di non simulare profondità minori poiché, nel caso di massima insolazione, paragrafo § 5.4, la profondità alla quale si raggiunge l'irradianza di compensazione è 0.015 m e si vuole lasciare il tempo ai meccanismi fotosintetici di ripararsi nella parte buia del reattore. Il valore di γ influisce inoltre sull'efficienza di accumulo della biomassa, come verrà discusso nei paragrafi successivi.

5.7 Influenza del tempo di permanenza

Per queste prove le dimensioni del reattore sono state mantenute pari ad un ettaro di area esposta e profondità di 0.025m, mentre è stata variata la portata in ingresso al reattore, mantenendo costante la concentrazione dell'alimentazione.

L'intensità luminosa imposta è pari alla media dell'intensità luminosa del giorno tipico di aprile. I risultati sono riassunti nel grafico in Figura 5.11.

La variazione è molto meno marcata del caso precedente, ed è da imputare anch'essa al calo di resa, messo in luce nel capitolo successivo.

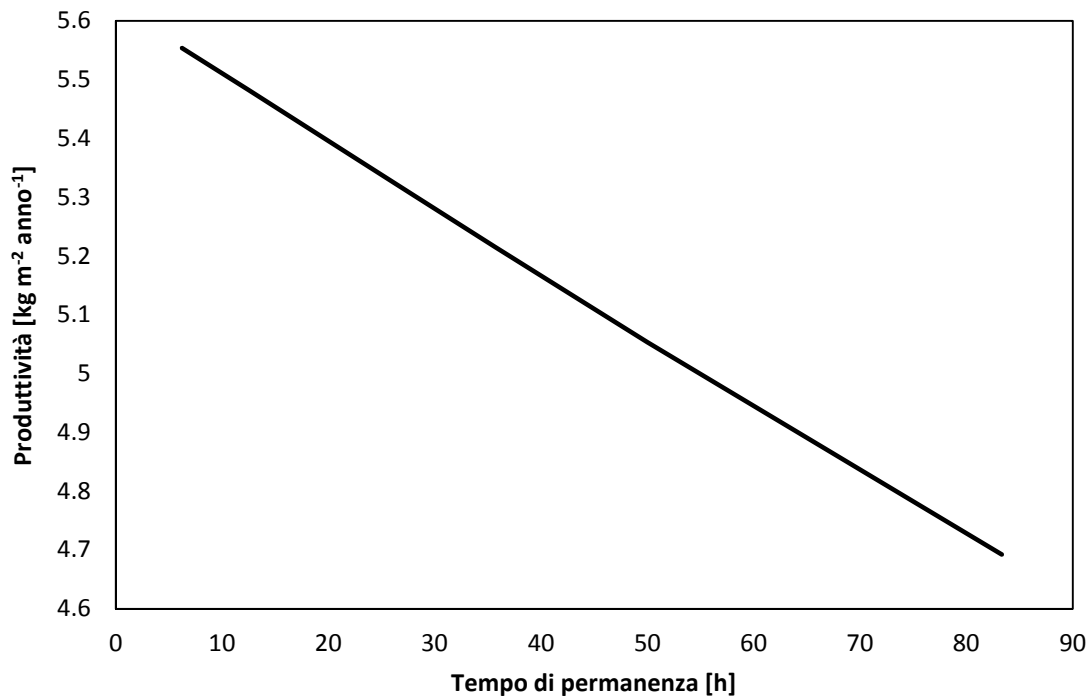


Figura 5.11. Produttività del reattore al variare del tempo di permanenza per un PBR profondo 0.05 m.

5.8 Calcolo dell'efficienza fotosintetica

Si è visto che l'efficienza fotosintetica complessiva di un fotobioreattore è data dal prodotto di tre diverse efficienze: quella di trasmissione e quella di utilizzo dei fotoni, e quella derivante dai processi fisiologici delle microalghe, detta di accumulo della biomassa. In questo paragrafo si quantifica il contributo di ciascuna di queste componenti sull'efficienza totale.

I valori di efficienza vengono calcolati a partire dai risultati delle simulazioni effettuate nei paragrafi precedenti tramite la formula (4.91).

Il valore di irradiazione solare annua, fornito direttamente dalla simulazione, è pari a $6376 \text{ MJ m}^{-2} \text{ anno}^{-1}$, mentre il valore di E_{stored} viene calcolato conoscendo la produttività areale e il contenuto energetico della biomassa, posto uguale a 21.9 MJ/kg , come indicato nel paragrafo § 4.4.1.6.

I valori calcolati nelle simulazioni del paragrafo § 5.6 sono riassunti nella Tabella 5.4.

Le simulazioni fanno riferimento al giorno tipico del mese di aprile, quindi possono essere ragionevolmente presi come valori medi durante l'anno. I risultati dimostrano come l'efficienza sia molto bassa anche rispetto il valore del limite teorico di resa calcolato al paragrafo § 5.6, pari a 26.9 % se riferito al PAR e 12.3% sull'intero spettro.

Un simile calcolo è stato eseguito con riferimento ai risultati di cui al paragrafo § 5.7, ottenendo i dati riassunti in Tabella 5.5.

Tabella 5.4. Efficienza fotosintetica globale al variare della profondità del reattore

Profondità reattore [m]	ψ' %	ψ' % nel PAR
0.025	1.52	3.32
0.05	1.18	2.57
0.075	0.84	1.84
0.1	0.51	1.12

Anche in questo caso, si ottengono efficienze molto lontane dai valori teorici, anche se l'effetto del tempo di permanenza è minimo.

Tabella 5.4. Efficienza fotosintetica globale al variare del tempo di permanenza

Tempo di permanenza [h]	ψ' %	ψ' % nel PAR
6.25	1.67	3.65
22.7	1.61	3.52
50	1.52	3.32
83.3	1.41	3.08

5.8.1 Efficienza di accumulo della biomassa

I risultati ottenuti nei paragrafi § 5.8 possono essere spiegati in parte, come anticipato nel paragrafo § 5.4, dall'influenza che ha la frazione non illuminata del reattore. Se, nel caso di differenti profondità, appare subito chiaro come aumentando l'altezza del reattore aumenta la frazione in cui la luce assume valori minori all'irradianza di compensazione, nel caso di differenti tempi di permanenza il discorso è analogo: aumentare i tempi di permanenza significa infatti aumentare la concentrazione che si riesce a raggiungere nelle colture. A fronte di una maggior concentrazione, la curva di distribuzione della luce subisce un drastico calo, poiché la profondità che la frazione di luce fotosinteticamente attiva riesce a raggiungere cala con la concentrazione della biomassa a causa di un maggior assorbimento da parte di questa.

Aumentando la frazione non illuminata del fotobioreattore diminuisce di conseguenza le velocità di crescita media, e quindi il termine di mantenimento, che in questo studio è costante, assume maggiore peso sulla velocità di crescita effettiva.

In Figura 5.12 è proposto il confronto tra i profili di μ_{eff} e μ per un reattore con profondità di 0.05 m e 50 h di tempo di permanenza.

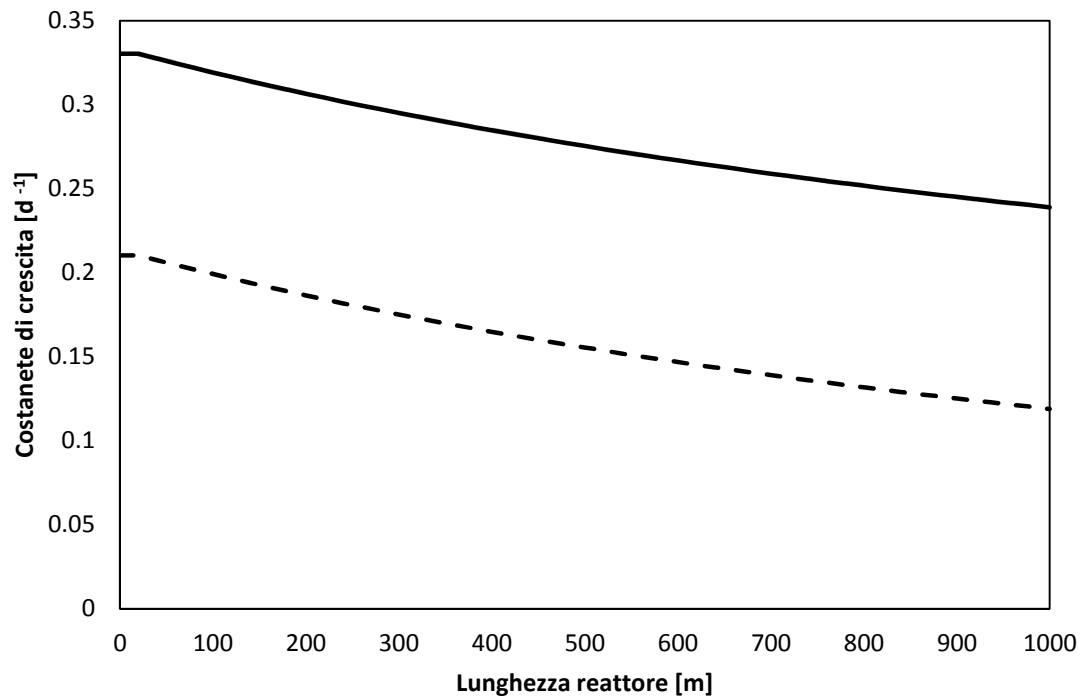


Figura 5.12. Confronto tra μ (—) e μ_{eff} (- -) per un PBR profondo 0.05 m e con un tempo di permanenza paria a 50 h

Per le simulazioni effettuate è stata calcolato il parametro α :

$$\alpha = \frac{\mu_{eff}}{\mu}, \quad (5.6)$$

che quantifica la parte dovuta al mantenimento dell'efficienza di accumulo della biomassa.

I profili di α sono proposti nella Figura 5.13.

Come si può vedere, nel caso di reattore profondo 0.05 m il parametro α ha valori inferiori. Si può inoltre vedere che con la lunghezza del reattore, e quindi con l'aumento della concentrazione, α cala, secondo quanto precedentemente supposto.

L'analisi fino a qui condotta non giustifica però la bassa efficienza ottenuta in tutte le simulazioni; infatti se viene omissa il termine di mantenimento nell'equazione del bilancio di materia del reattore, l'efficienza fotosintetica si alza, per il reattore profondo 0.05 m, a 2.09% per quanto riguarda il totale della luce incidente, 4.57% se riferita al PAR, grazie alla maggior concentrazione in uscita, e quindi maggior produttività, valori sempre lontani dal massimo teorico. L'efficienza fotosintetica ottenuta è quasi il doppio rispetto a quella calcolata con il termine di mantenimento, quindi si può assumere che l'efficienza di accumulo della biomassa dovuta al solo mantenimento per questo caso si attesti intorno al 55%, come confermato dal grafico di Figura 5.13. Non è possibile

tuttavia calcolare come cambia questo dato se si tiene conto, oltre al mantenimento, anche della riparazione e della sintesi di molecole complesse.

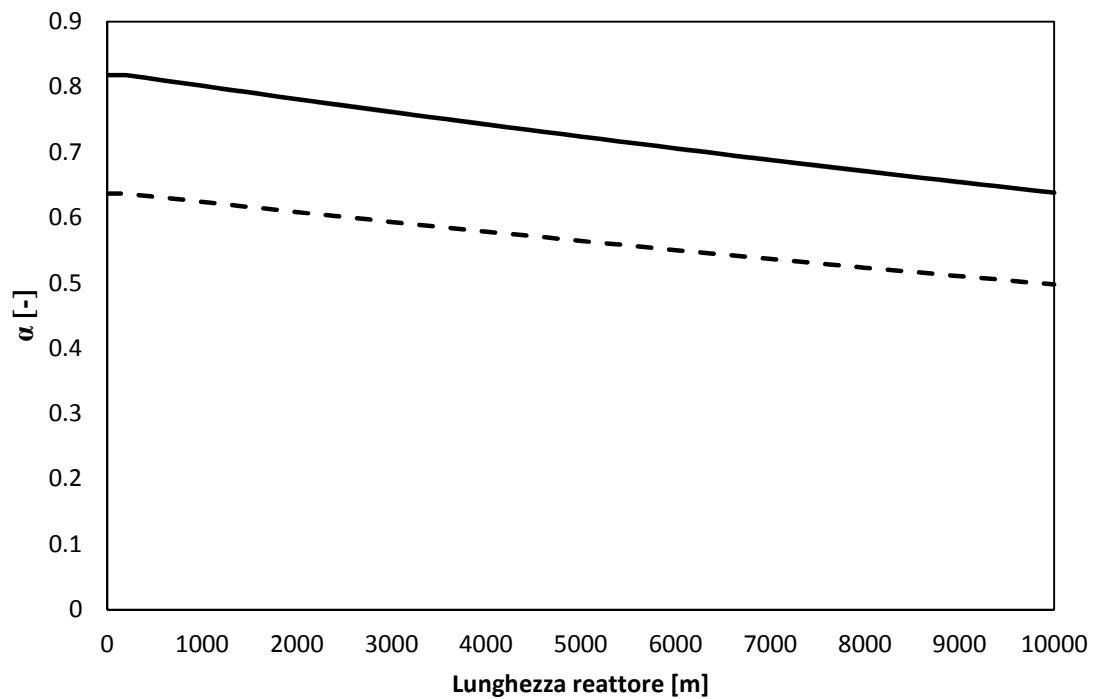


Figura 5.13. Profili del parametro α al variare della profondità del PBR per 0.025 m (—) e 0.05 m (- -)

Il profilo di concentrazione ottenuto nelle simulazioni effettuate senza il termine di mantenimento viene riportato nel grafico di Figura 5.14.

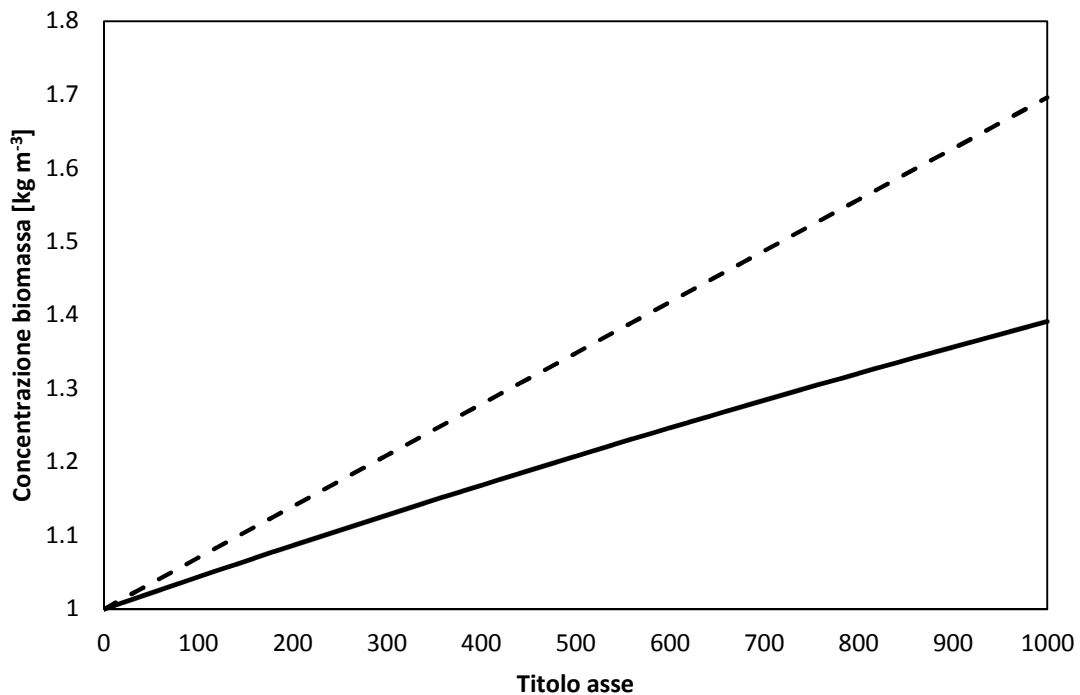


Figura 5.14. Profilo di concentrazione nel reattore PFR profondo 0.05 m a tempo di permanenza di 50 h con (—) e senza mantenimento (---)

5.8.2 Efficienza di trasmissione dei fotoni

Come detto nel capitolo 4, la superficie in vetro del reattore riflette una porzione della luce incidente che dipende soprattutto dall'angolo di incidenza della luce solare.

Naturalmente una maggiore quantità di luce riflessa comporta una diminuzione dell'efficienza di trasmissione dei fotoni e quindi dell'efficienza fotosintetica complessiva del reattore.

Lo studio di (Sciortino, 2010) dimostra che questa grandezza assume valori prossimi all'unità per la maggior parte delle ore di luce della giornata, e da ciò si può desumere che la riflessione della luce incidente non contribuisce in modo significativo alla diminuzione dell'efficienza fotosintetica del sistema.

In particolare, nelle simulazioni effettuate il valore di trasmissività si attesta a 0.95, perciò l'efficienza di trasmissione dei fotoni è del 95%.

5.8.3 Efficienza di utilizzo dei fotoni

Dai risultati ottenuti in questo studio si può quantificare questa efficienza conoscendo i valori dell'efficienza fotosintetica, dell'efficienza di trasmissione dei fotoni e dell'efficienza di accumulo della biomassa (semplificando si ipotizza che questa sia costituita dal solo termine di mantenimento) tramite la formula:

$$\frac{\psi'}{\psi'_{max}} = \eta_{TF} \eta_{UF} \eta_{AB} \cdot \quad (5.7)$$

ottenendo, per il reattore profondo 0.05 m a tempo di permanenza pari a 50 h, $\eta_{UF} = 18.4 \%$, che non varia anche se calcolato per reattori con diversa profondità.

Il maggiore contributo è quindi dato dall'efficienza di utilizzo dei fotoni, la quale è come detto legata alla capacità da parte della microalghe di sfruttare l'energia ricevuta per tramutarla in energia chimica. Quanto detto nei paragrafi precedenti mostra come sia possibile incidere in modo sostanziale sulle prestazioni del sistema solo se si riesce ad agire sulla suddetta efficienza. Tuttavia il controllo di questa risulta difficile in quanto essa scaturisce dal contributo di diverse variabili, tra i quali la geometria del sistema, e fenomeni, fra cui la fotoinibizione e la fotolimitazione, dei quali è difficile a livello modellistico quantificare i contributi individuali.

5.8.4 Considerazioni conclusive

Un sistema così progettato raggiunge quindi efficienze complessive che vanno da 0.51% a 1.67%, ovvero riesce a convertire in energia chimica appena una frazione tra lo 0.51% e l'1.67% della radiazione solare. Questo dato è concorde con quelli riportati in letteratura riguardo alle prestazioni reali dei fotobioreattori di scala pre-industriale (Weyer *et al.* 2010), e con il lavoro sperimentale svolto dal professor Bertucco, non ancora pubblicato.

Si conclude che l'energia che non viene utilizzata viene convertita in calore, e questo influisce sulla temperatura del PBR. Per questa problematica si rimanda al lavoro esaustivo compiuto da (Sciortino, 2010).

Si può quindi concludere che l'efficienza è molto distante dalla massima teorica raggiungibile, e questo è dovuto in buona parte al contributo dell'efficienza di utilizzo dei fotoni. Inoltre si è visto che la geometria e il tempo di permanenza del reattore influiscono sull'efficienza di utilizzo della biomassa, quindi questi parametri vanno attentamente valutati nel dimensionamento di un reattore.

Per ottenere migliori prestazioni intermini di efficienza di utilizzo dei fotoni, lo studio su altri tipi di alghe potrebbe individuare una specie microalgale più efficiente rispetto a *N. oleoabundans*, ovvero più capace di adeguarsi alle condizioni non ottimali di irradianza esterna garantendo livelli di crescita elevati.

Conclusioni

In questa tesi di laurea si è affrontato il tema della produzione di bioolio da microalghe dal punto di vista della simulazione di processo.

La tesi si è occupata in particolare di due problemi: il bilancio energetico del processo ed il calcolo delle prestazioni di un fotobioreattore *flat-plate*.

Per quanto riguarda il bilancio energetico, si sono valutate tre soluzioni per recuperare l'energia contenuta nella biomassa a valle dell'estrazione dell'olio: combustione, gassificazione e pirolisi.

Si è in primo luogo mostrato come rendere il processo autosufficiente dal punto di vista termico. In secondo luogo è stata svolta l'analisi della profittabilità energetica del processo tramite l'indicatore EROEI (*Energy Return On Energy Investment*), per valutare se viene prodotta più energia di quella consumata.

Si è evidenziato come la combustione, l'alternativa di processo meno complessa, conduce ai risultati migliori. La gassificazione, oltre ad essere impiantisticamente più complicata, ha prestazioni inferiori, e deve essere presa in considerazione solo nel caso siano più pressanti i problemi di ordine ambientale, mentre la pirolisi fornisce prestazioni ancora più basse. In particolare si è dimostrato che, all'aumentare della percentuale di olio nelle microalghe, la portata netta di olio prodotta è più elevata, il che significa che è di fondamentale importanza incrementare la percentuale di olio nelle microalghe.

L'analisi dei risultati ottenuti per l'EROEI consente di concludere che, da questo punto di vista, il processo di produzione di biomassa da microalghe può essere molto attraente. Per quanto riguarda la modellazione dei fotobioreattori, si sono evidenziati due problemi fondamentali: la capacità di descrivere il profilo di distribuzione dell'intensità luminosa all'interno del reattore ed il legame tra la cinetica di crescita delle microalghe e l'intensità luminosa stessa. Per quanto riguarda il primo aspetto, si è concluso che, per migliorare l'affidabilità delle simulazioni, è auspicabile la realizzazione di un lavoro sperimentale che consenta di ricavare le proprietà ottiche delle microalghe di interesse. Per descrivere la crescita della biomassa in funzione dell'irraggiamento si è adoperato il modello di Cornet adattato da Pruvost per il calcolo dei profili di distribuzione dell'irradianza in condizioni di illuminazione naturale. Si sono così ottenute alcune indicazioni fondamentali sullo spessore del pannello fotosintetico e sul tempo di permanenza nel fotobioreattore. Infatti si è dimostrato che l'aumento dello spessore fa diminuire la produttività e che è conveniente operare con bassi tempi di permanenza,

poiché a basse concentrazioni si evita un'estinzione troppo rapida dell'intensità luminosa all'interno della coltura.

In ogni caso si sono simulati livelli di efficienza fotosintetica inferiori al 2%, risultato che è stato in buona parte attribuito all'efficienza di "utilizzo dei fotoni", a conferma del fatto che le microalghe non si trovano nelle condizioni di illuminazione ottimale per crescere. In ogni caso sarebbe utile individuare una specie microalgale in grado di operare con velocità di crescita elevate anche in condizioni di illuminazione esterna "ostili" (troppo elevate o troppo ridotte).

In sintesi si è dimostrata evidente l'importanza di approfondire lo studio dei fotobioreattori sia dal punto di vista modellistico che sperimentale, perché solo in questo modo si possono trovare delle configurazioni che siano efficienti dal punto di vista produttivo.

Nomenclatura

- C = concentrazione di microalghe in soluzione, in peso secco [g/l]
 c = velocità della luce = $2.998 \cdot 10^8$ [m/s]
 c_p = calore specifico [kJ kg⁻¹ K⁻¹]
 c_x = concentrazione di biomassa [kg m⁻³] o [g l⁻¹]
 c_s = concentrazione di substrato [kg m⁻³] o [g l⁻¹]
 D = diluizione [d⁻¹]
 E = radiazione giornaliera fotosinteticamente attiva [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
 E_a = coefficiente di assorbimento massivo mediato nella lunghezza d'onda [m² kg⁻¹]
 $E_{a\lambda}$ = coefficiente massivo di assorbimento [m² kg⁻¹]
 E_{BIOM} = contenuto energetico della biomassa [kJ/kg]
 E_{CARB} = contenuto energetico del carboidrato [kJ/mol]
 ED_{out} = energia diretta che esce dal processo [MJ/h];
 ED_{in} = energia diretta che entra nel processo [MJ/h];
 \dot{E}_{IN} = radiazione solare incidente sull'area di produzione [MJ m⁻² anno⁻¹]
 E_f = efficienza fotosintetica della radiazione solare [$\mu\text{E}/\text{J}$]
 E_{FOT} = energia media di una mole di fotoni [MJ/mol fotoni]
 E_s = coefficiente di *scattering* massivo mediato nella lunghezza d'onda [m² kg⁻¹]
 \dot{E}_{STORED} = energia chimica stoccata sotto forma di biomassa [MJ·m⁻²·anno⁻¹]
 E_{SUN} = energia solare totale incidente sul sistema [MJ·m⁻²·anno⁻¹]
 $E_{s\lambda}$ = coefficiente massivo di *scattering* [m² kg⁻¹]
 F_{vol} = portata di fotoni assorbita nell'unità di volume [E m⁻³ h⁻¹]
 h = costante di Planck = $6.63 \cdot 10^{-34}$ [J·s]
 H = radiazione giornaliera globale che incide su una superficie orizzontale [J d⁻¹ m⁻²];
entalpia [kJ]
 H_a = altezza del reattore [m]
 H_0 = radiazione giornaliera "extraterrestre" [J d⁻¹ m⁻²]
 hs = ora solare nell'intervallo 0–24
 $h_{sunrise}$ = ora dell'alba;
 h_{sunset} = ora del tramonto;
 I = intensità luminosa [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
 I_{av} = intensità media [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
 I_k = costante specifica di irradianza [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
 i_0 = intensità a $\theta_z = 0$ [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$]

- I_0 = radiazione globale che giunge sulla superficie inclinata del reattore [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
 i_λ = intensità specifica ad una certa lunghezza d'onda [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1} \text{sr}^{-1}$]
 I_k = portata del k-esimo input [kg/h].
 $I'_{z=0}$ = intensità totale diretta quando la dimensione verticale z è nulla [$\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
 k = costante cinetica [d^{-1}]
 K_a = coefficiente di assorbimento della biomassa [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
 K_{At} = parametro per stimare l'attenuazione [g m^{-3}]
 K_h = indice di trasparenza dell'atmosfera [adim]
 K_M = parametro che rappresenta la concentrazione di substrato necessaria affinché la reazione abbia velocità pari alla metà della velocità massima [kg m^{-3}]
 l = conversione della biomassa in acqua nella pirolisi [adim]
 m = costante di mantenimento [h^{-1}]
 \dot{m} = portata massiva di *medium* [kg/s]
 M_{CO_2rid} = moli annue di CO_2 ridotte a carboidrato per m^2 di sistema produttivo [moli/m^2]
 n = giorno dell'anno; indice di rifrazione; parte reale dell'indice di rifrazione complesso [adimensionale]
 $N_{daylight}$ = numero di ore del giorno
 P_a = produttività areale [$\text{kg m}^{-2} \text{anno}^{-1}$]
 P_b = produttività volumetrica di biomassa [$\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$]
 P_λ = *phase function* [adim]
 O_j = portata del j-esimo output [kg/h];
 QR = *Quantum requirement* [moli fotoni/mole CO_2 ridotta]
 Q'_s = radiazione solare che incide istantaneamente sul sistema [W/m]
 r_0 = *rate* di respirazione minimo per crescita nulla ($\mu=0$) [d^{-1}]
 r_d = *dark respiration rate* [d^{-1}]
 r_x = velocità di crescita [$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$]
 R^{diff} = rapporto tra la radiazione diffusa e quella totale su una superficie inclinata [adim]
 R^{dir} = rapporto tra la radiazione diretta e quella totale su una superficie inclinata [adim]
 S = concentrazione di substrato [g l^{-1}]; altezza del reattore [m]
 t_l = "tempo di luce" [h]
 v = velocità della soluzione [m/s]
 V = volume del reattore [m^3]
 \dot{V} = portata volumetrica [l/s]
 v_j = energia equivalente del j-esimo output non energetico [MJ/kg];
 w = frazione ponderale [adim]
 x = dimensione longitudinale del reattore [m]; frazione di olio nell'alga [adim]
 X = lunghezza del reattore [m]

z = dimensione verticale del reattore [m]

% PAR = percentuale fotosinteticamente attiva dell'energia solare totale [adim]

Lettere greche

α = rapporto tra μ_{eff} e μ [adim]

α_λ = coefficiente volumetrico di assorbimento [m^{-1}]

β_λ = coefficiente di estinzione [m^{-1}]

γ = angolo superficiale azimutale [gradi]

γ_k = energia equivalente del k-esimo input non energetico [MJ/kg];

δ = declinazione solare [gradi]

η_{AB} = efficienza di accumulo della biomassa [adimensionale]

η_{TF} = efficienza di trasmissione dei fotoni [moli di fotoni trasmessi/moli di fotoni incidenti]

η_{UF} = efficienza di utilizzo dei fotoni [moli di fotoni utilizzati/moli di fotoni trasmessi]

θ = inclinazione della radiazione solare diretta rispetto alla perpendicolare uscente dal piano inclinato della superficie del reattore [gradi]

θ_r = angolo di rifrazione [gradi]

θ_z = angolo zenitale [gradi]

λ = lunghezza d'onda [nm]

μ = velocità di crescita della biomassa [h^{-1}]

μ_0 = rate specifico di consumo di energia per mantenimento [d^{-1}]

μ_a = viscosità dell'aria aspirata [Pa·s]

μ_{eff} = velocità di crescita effettiva, ovvero a meno della costante di mantenimento [h^{-1}]

μ_{max} = velocità massima di crescita [h^{-1}]

μ_r = rate specifico di consumo di energia da parte della biomassa [d^{-1}]

μ_w = viscosità della soluzione filtrata, prossima a quella dell'acqua pura [Pa·s]

ζ = costante di irraggiamento solare [$W\ m^{-2}$]; densità ottica della particella [adimensionale]; nell'espressione del mantenimento, costante adimensionale che quantifica il costo di sintesi

σ_λ = coefficiente volumetrico di *scattering* [m^{-1}]

τ = trasmissività [adim]; tempo di permanenza nel reattore [h]

φ = angolo di azimuth [gradi]

ψ = resa bioenergetica [adimensionale]

Ψ = riflessività [adim]

ψ' = efficienza fotosintetica globale [adimensionale]

ψ_E = resa quantica [$g\ E^{-1}$]

ψ_{KJ} = resa quantica espressa in unità di energia [$g\ kJ^{-1}$]

ω = angolo solare orario [radianti]

ω_s = angolo solare all'alba [gradi]

Ω_r, Ω' = angoli solidi [sr]

ϕ = latitudine [gradi]

Apici

diff = componente diffusa

dir = componente diretta

diffi = componente diffusa incidente su una superficie inclinata

dirti = componente diretta incidente su una superficie inclinata

Pedici

max = massimo

min = minimo

in = in ingresso

out = in uscita

Acronimi

CF = combustibili fossili

GHG = *greenhouse gas*

LHV = *lower heating value*

PAR = radiazione fotosinteticamente attiva

PM = peso molecolare

PFD = *photon flux density*

PFR = *plug flow reactor*

PSF = fattore fotosintetico

RTE = *radiative transfer equation*

TMD = giorno tipico meteorologico (typical meteorological day)

Riferimenti bibliografici

- Acien Fernandez, F. G., Garcia Camacho, F., Sanchez Perez, J. A., Fernandez Sevilla, J. M. e E. Molina Grima (1997a). A Model for Light Distribution and Average Solar Irradiance Inside Outdoor Tubular Photobioreactors for the Microalgal Mass Culture. *Biotechnol. Bioeng.*, **5**, 701-714.
- Acien Fernandez, F.G., Camacho, F. G., Sanchez Pérez, J. A., Fernandez Sevilla, J.M. e E. Molina Grima (1997b). Modeling of Biomass Productivity in Tubular Photobioreactors for Microalgal Cultures: Effects of Dilution rate, Tube Diameter and Solar Irradiance. *Biotechnol. Bioeng.*, **58**, 605-616.
- Benemann, J.R. (2009). Microalgal biofuels: a brief introduction. <http://advancedbiofuelsusa.info/wp-content/uploads/2009/03/microalgae-biofuels-an-introduction-july23-2009-benemann.pdf>
- Biller, P. e Ross, A.B. (2011). Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. *Bioresource Technology*, **102**, 215-225.
- Bitaubé Pérez, E., Caro Pina, I. e L.Pérez Rodriguez (2008). Kinetic model for growth of *Phaeodactylum tricornutum* in intensive culture photobioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, **40**, 520-525.
- Brennan, L. e Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing and extractios of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 557-577.
- van Bodegon, P. (2007). Microbial Maintenance: a Critical Review on Its Quantification. *Microbial Ecology*, **53**, 513-523.
- Camacho Rubio, F., Garcia Camacho, F., Fernandez Sevilla, J.M., Chisti, Y. e E. Molina Grima. (2003). A Mechanistic Model of Photosynthesis in Microalgae. *Biotechnol. Bioeng.*, **81**, 459-473.
- Caputo, P., Romer, A. (2009). Recupero di energia da biomassa.

http://www.unirc.it/documentazione/materiale_didattico/598_2009_212_7090.pdf

Chandrasekhar, S. (1960). *Radiative Transfer*. Dover Publications, New York.

Christi, Y. (2007). Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *trends Biotechnol.*, **26**(3), 126-131.

Colin, M.B. (2010). The energy return on investment for algal biocrude: results for a research production facility. *Proceedings of the ASME 2010 International Mechanical Engineering Congress & Exposition*. IMECE2010. November 12-18, 2010, Vancouver, British Columbia, Canada

Cornet, J.F., Dussap, C.G. e G. Dubertret (1992). A Structured Model for Simulation of Cultures of the Cyanobacterium *Spirulina Platensis* in Photobioreactors: I. Coupling Between Light Transfer and Growth Kinetics. *Biotechnol. Bioeng.*, **40**, 817-825.

Cornet, J.F., Dussap, C.G. e J.B. Gros (1995). A simplified monodimensional approach for modeling coupling between radiant light transfer and growth kinetics in photobioreactors. *Chem. Eng. Sci.*, **50**(9), 1489-1500.

Cornet, J.F. e J. Albiol (2000). Modeling Photoheterotrophic Growth Kinetics of *Rhodospirillum rubrum* in Rectangular Photobioreactors. *Biotechnol. Prog.*, **16**, 199-207.

De Kam, M.J., Vence Morey, R., Tiffany, D.G. (2009). Biomass Integrated Gasification Combined Cycle for heat and power at ethanol plants. *Energy Conversion and Management*, **50**, 1682-1690.

Duffie, H.A. e W.A. Beckman (2006). *Solar engineering of thermal processes* (22th ed.). John Wiley, New York.

Evers, E.G.(1991). A Model for Light-Limited Continuous Cultures: Growth, Shading and Maintenance. *Biotechnol. Bioeng.*, **38**, 599-605.

Geider. R.J. e B.A. Osborne (1989). Respiration and microalgal growth: a review of the quantitative relationship between dark respiration and growth. *New Phytol.*, **112**, 327-341.

- Graniglia, N. (2010). La valorizzazione energetica delle biomasse.
<http://www.chim.unisi.it/basosi/didattica/ENERGIA%20DALLE%20BIOMASSE.pdf>
- Grobbelaar, J.U. (1994). Turbulence in mass algal cultures and the role of light/dark fluctuations. *Journal of Applied Phycology*, **6**, 331-335.
- Grobbelaar, J.U., Nedbal, L. e V. Tichy (1996). Influence of high frequency light/dark fluctuations on photosynthetic characteristics of microalgae photoacclimated to different light intensities and implications for mass algal cultivation. *Journal of Applied Phycology*, **8**, 335-343.
- Grossi, V., Blokker P., Sinninghe Damsté, J.S. (2001). Anaerobic biodegradation of lipids of the marine microalga *Nannochloropsis salina*. *Organic Geochemistry*, **32**, 795-808.
- Illman, A.M., Scragg, A.H., Shales, S.W. (2000). Increase in *Chlorella* strains calorific values when grown in low nitrogen medium. *Enzyme and Microbial Technology*, **27**, 631-635.
- Incropera, F.P e J.F. Thomas (1978). A model for solar radiation conversion to algae in shallow pond. *Solar energy*, **20**, 157-165.
- Luo, H. P. e M.H. Al-Dahhan (2003). Analyzing and Modeling of Photobioreactors by Combining First Principles of Physiology and Hydrodynamics. *Biotechnol. Bioeng.*, **85**, 382-393.
- Mata, T.M., Martins, A.A. e N.S. Caetano (2009). Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 217-232.
- Minowa, T., Yokoyama, S., Kishimoto, M., Okakurat, T. (1995). Oil production from algal cells *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. *Fuel*, **74**, No. 12, 1735-1738.
- Molina Grima, E., Sanchez Pérez, H.A., Garcia Camacho, F., Garcia Sanchez, J. L. e D. Lopez Alonso (1992). n-3 PUFA productivity in chemostat cultures of microalgae. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **38**, 599-605.

- Molina Grima, E., Garcia Camacho, F., Sanchez Perez, J.A., Fernandez Sevilla, J. M., Acien Fernandez, F. G. e A. Contreras Gomez (1994). A Mathematical Model of Microalgal Growth in Light-Limited Chemostat culture. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **61**, 167-173.
- Molina Grima, E., Fernandez Sevilla, J.M., Sanchez Perez, J.A. e F. Garcia Camacho (1996). A study on simultaneous photolimitation and photoinhibition in dense microalgal cultures taking into account incident and averaged irradiances. *Journal of Biotechnology*, **45**, 59-69.
- Molina Grima, E., Garcia Camacho, F., Sanchez Perez, J.A., Acien Fernandez, F.G. e J.M. Fernandez Sevilla (1997). Evaluation of photosynthetic efficiency in microalgal cultures using averaged irradiance. *Enzyme Microb. Technol.*, **21**, 375-381.
- Molina Grima, E., Acien Fernandez, F.G., Garcia Camacho, F. e Y. Chisti (1999). Photobioreactors: light regime, mass transfer and scale-up. *Journal of Biotechnology*, **70**, 231-247.
- Molina Grima, E., Garcia Camacho, F., Acien Fernandez, F.G., Camacho Rubio, F. e Y. Chisti (2000). Scale-up of tubular photobioreactors. *Journal of Applied Phycology*, **12**, 355-368.
- Molina, E., Fernandez, J., Acien, F.G. e Y.Chisti (2001). Tubular photobioreactor design for algal cultures. *Journal of Biotechnology*, **92**, 113-131.
- Molina Grima, E., E.H. Belarbi, F.G. Acien Fernandez, A. Robles Medina e Y. Chisti (2002). Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances*, **20**, 491-515.
- Morel, F.M.M., Rueter, J.G., Price, N.M. (1991). Iron nutrition of phytoplankton and its possible importance in the ecology of ocean reions with high nutrient and low biomass, *Oceanography*, Vol. 4. No. 2.
- Muneer, T., Gueymard, C. e Kambezidis H. (2004). *Solar radiation & daylight models* (2th ed.). Elsevier, Butterworth-Heinemann, Oxford. P. 222.
- Pan Pan, Changwei Hu, Wenyan Yang, Yuesong Li, Linlin Dong, Liangfang Zhu, Dongmei Tong, Renwei Qing, Yong Fan (2010). The direct pyrolysis and catalytic of

Nannochloropsis sp. residue for renewable bio-oils. *Bioresource Technology* **101**, 4593-4599.

Posten, C.(2009). Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae. *Eng. Life Sci.*, **9**, n.3, 165-177.

Pruvost, J., Cornet, J.F. e J. Legrand (2008). Hydrodynamics influence on light conversion in photobioreactors: An energetically consistent analysis. *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 3679-3694.

Pruvost, J., Cornet, J.F., Goetz, V., J. Legrand (2010). Modeling Dynamic Functioning of Rectangular Photobioreactors in Solar Conditions. *AIChE J.*, **57**, 1947-1960.

Pruvost, J., Van Vooren, G., Le Gouic, B., Couzinet-Mossion, A., Legrand, J. (2011). Systematic investigation of biomass and lipid productivity by microalgae in photobioreactors for biodiesel application. *Bioresource Technology*, **102**, 150-158.

Sciortino, A. (2010). Modellazione ed analisi di fotobioreattori per la produzione di alghe su scala industriale. Tesi di laurea. Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Padova.

Scragg, A.H., Illman, A.M., Carden, A., Shales, S.W. (2002). Growth of microalgae with increased calorific values in a tubular bioreactor. *Biomass and Bioenergy*, **23**, 67-73.

Sforza, E. (2011). Oil from microalgae: Species Selection, Photobioreactor Design and Process Optimization. PhD thesis. Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Padova.

Siegel, R. e J.-R. Howell (2002). *Thermal radiation heat transfer* (4th ed.). New York: Taylor and Francis.

Sierra, E., Acién, F.G., Fernandez, J.M., García, J.L., Gonzalez, C. e E. Molina (2008). Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae. *Chemical Engineering Journal*, **138**, 136-147.

Weyer, K.M., Bush, D.R., Al Darzins e B.D.Wilson (2010). Theoretical maximum algal oil production. *Bioenergy Res*, **3**(2), 204–213.

- Xu, R., L. Ferrante, K. Hall, C. Briens, F. Berruti (2011). Thermal self-sustainability of biochar production by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**, 55-66.
- Yun, Y.-S. e J.M. Park (2003). Kinetic Modeling of the Light-Dependent Photosynthetic Activity of the Green Microalga *Chlorella vulgaris*. *Biotechnology and Bioengineering*, **83**, 303-311.
- Zanella, C. (2009). Sviluppo di fotobioreattori per colture di microalghe finalizzate alla produzione di biocarburanti. Report finale. Dipartimento di Principi e Impianti di Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Padova.

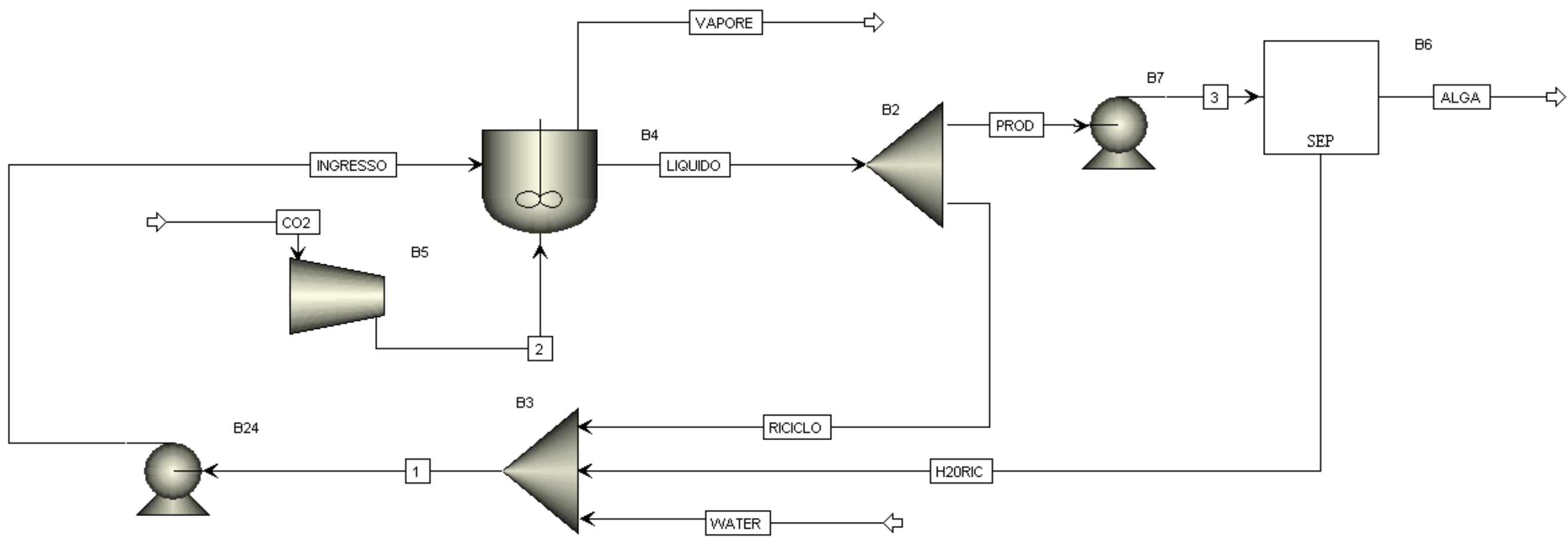


Figura 3.3. Flowsheet del processo di produzione delle alghe

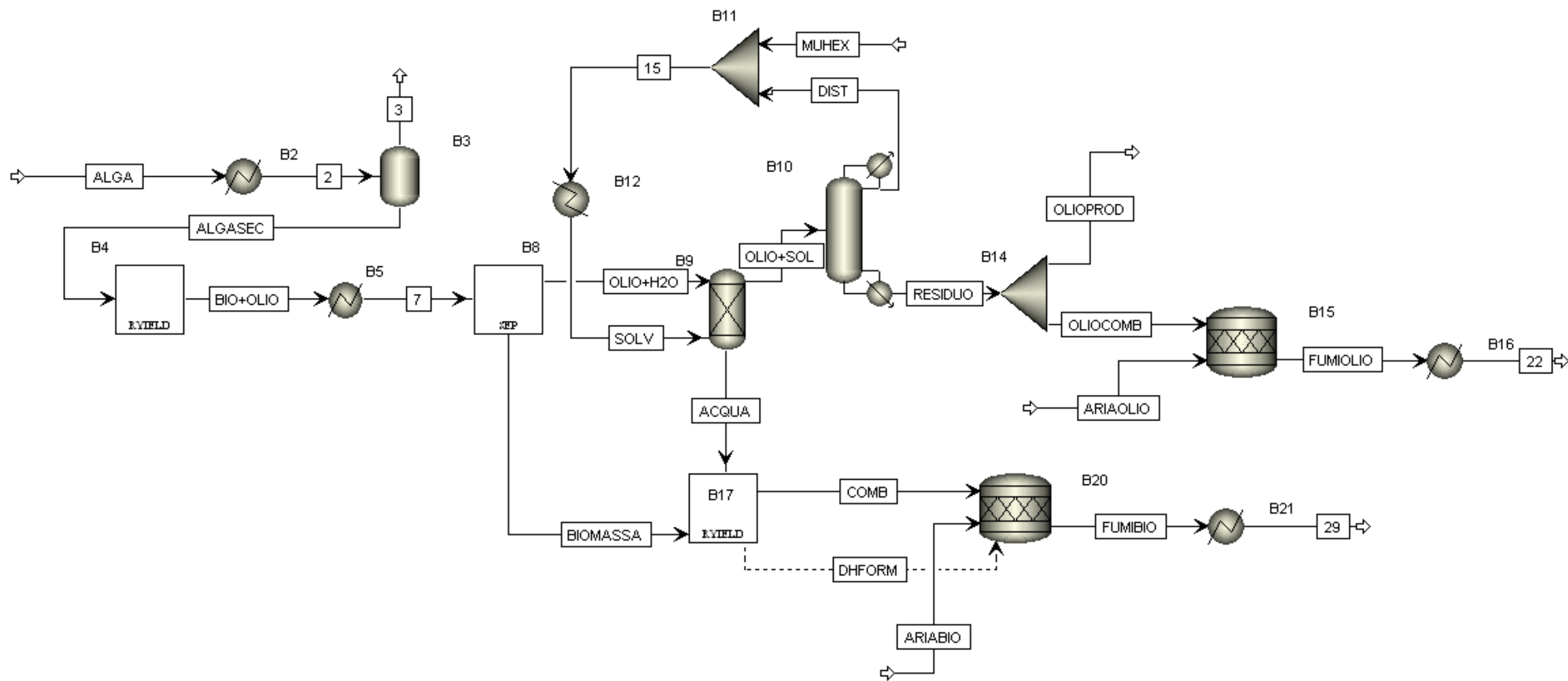


Figura 3.4. Flowsheet dei processi di separazione dell'olio e di combustione della biomassa esausta

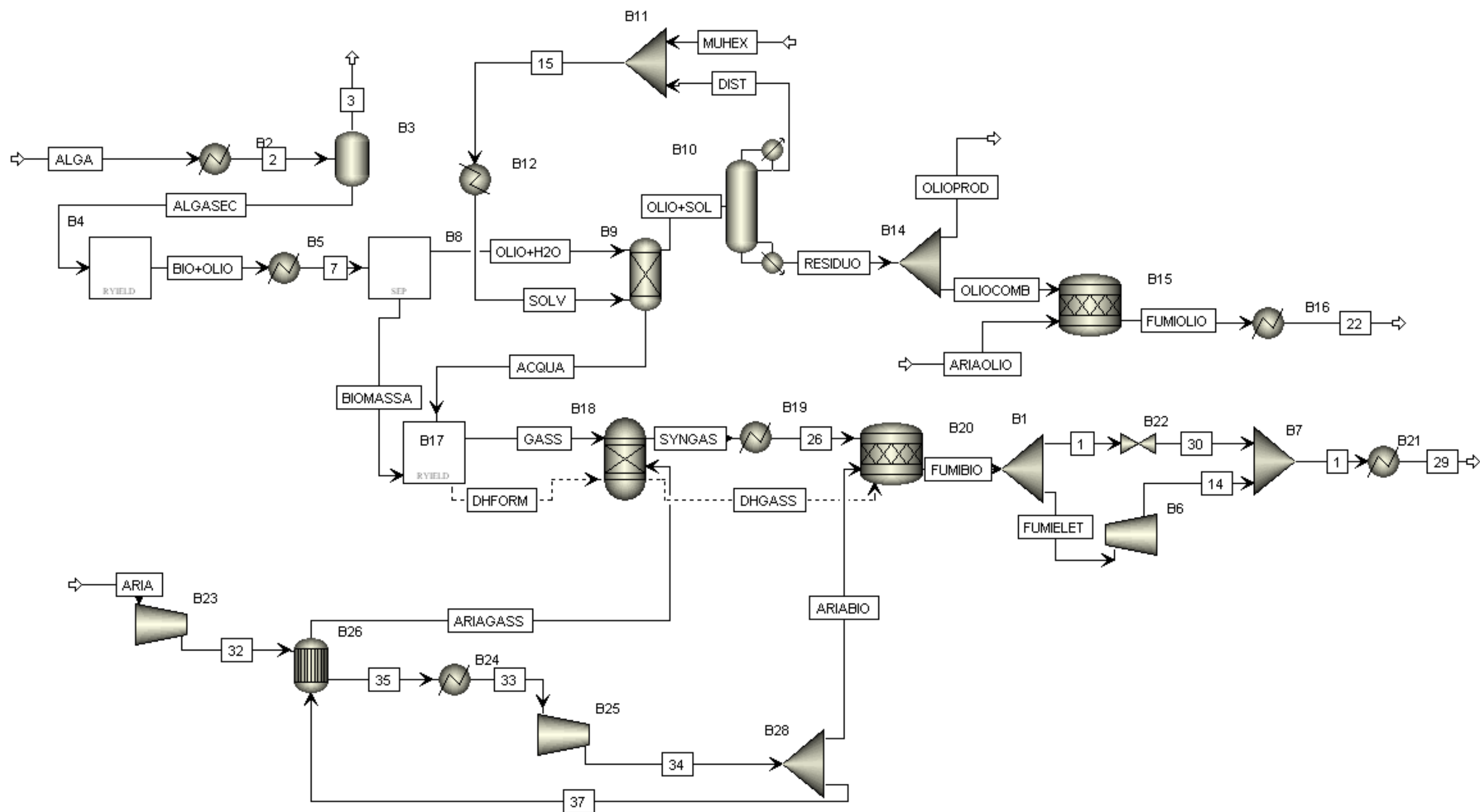


Figura 3.5. Flowsheet dei processi di separazione dell'olio e gassificazione della biomassa esausta

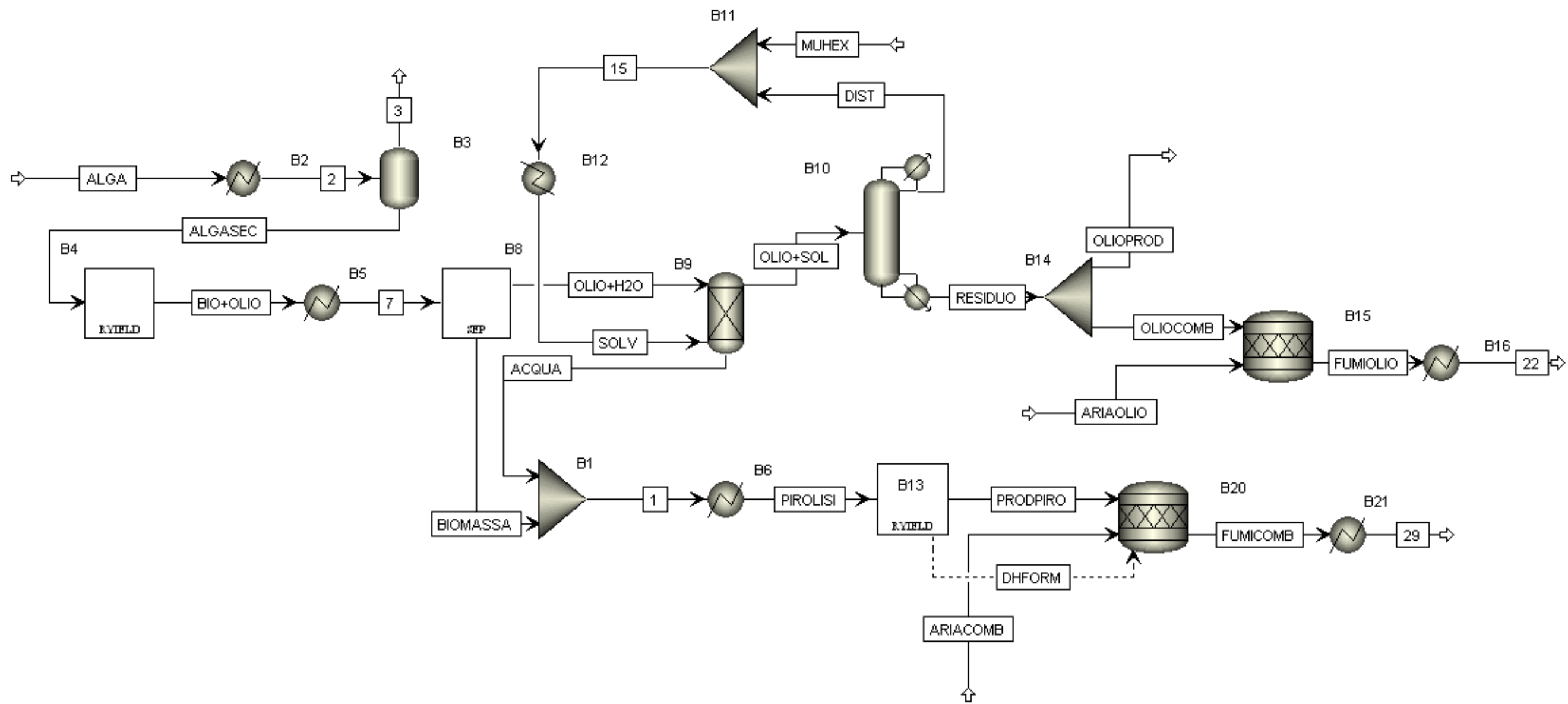


Figura 3.6. Flowsheet dei processi di separazione dell'olio e pirolisi della biomassa esausta