

PRODUZIONE DI IDROGENO DA BIOMASSE

P.P. Milella¹, Giovanni Pino¹, G. Spazzafumo², F. Tunzio²

¹ ANPA, Agenzia Nazionale Protezione Ambiente, Dipartimento Prevenzione e Risanamento Ambientali
via V. Brancati, 48 Roma 00144

² Università degli Studi di Cassino, Dipartimento di Ingegneria Industriale
via G. Di Biasio, 43 Cassino (FR) 03043.

SOMMARIO

Nello scenario energetico presente e futuro si afferma sempre più la possibilità di convertire le risorse energetiche disponibili, fossili e rinnovabili, in Idrogeno, Metanolo, Etanolo, Biodiesel e Biogas ottenendo, così, dei vettori energetici che consentirebbero limitati impatti ambientali. La presente memoria mostra come le biomasse possano presentarsi quale punto di partenza per una filiera rispettosa dell'ambiente, giacché la CO₂ emessa dai sistemi di conversione è comunque stata assorbita dalle biomasse stesse, durante il periodo di crescita, tramite fissaggio nella propria struttura secondo i meccanismi fotosintetici. Tuttavia la produzione di idrogeno da biomasse è perseguibile su ampia scala solo in uno scenario a lungo termine (2040), in sistemi sia centralizzati che distribuiti.

1. INTRODUZIONE

E' ormai quasi ovunque riconosciuto che in futuro l'idrogeno sarà, assieme all'energia elettrica, il principale vettore di energia. La produzione attuale di idrogeno si basa su uno stretto numero di tecnologie già disponibili sul mercato: lo *steam reforming* del metano, il *reforming* della nafta, la *ossidazione parziale* di idrocarburi, la *gassificazione* del carbone e l'*elettrolisi* dell'acqua. Tra queste tecnologie quella dominante (produzione circa pari al 77 % nel mondo [1, 2]) è lo *steam reforming* del gas naturale che, per composizione chimica offre il rapporto più vantaggioso esistente in Natura tra atomi di carbonio e idrogeno (rapporto 1 a 4). I processi menzionati sono però basati su risorse primarie non rinnovabili, per le quali esistono problemi sia di impatto ambientale che di disponibilità. La diversificazione possibile, che viene illustrata nel presente documento, riguarda la sostituzione delle fonti tradizionali con quelle di derivazione non fossile: con la denominazione bio-idrogeno si indicherà pertanto il vettore energetico scaturito da processi tradizionali condotti su risorse rinnovabili biologiche. Recentemente [3] è stato stimato che tra le fonti rinnovabili idonee e più vicine alla produzione sostenibile di idrogeno, sia per costi che per disponibilità di tecnologie, si collocano le biomasse. Le tipologie di biomassa ed i processi di produzione di idrogeno sono molteplici, l'esposizione pertanto sarà suddivisa nella descrizione delle fonti di partenza, dei processi di ottenimento di combustibili o di vettori energetici intermedi ed infine dei processi di conversione di questi ultimi in idrogeno.

2. GRANDEZZE CARATTERISTICHE DELLE BIOMASSE AD USO ENERGETICO

Di seguito si accenna alle caratteristiche che contraddistinguono le biomasse, indicando per ciascuna le implicazioni colturali (tab.1) e le grandezze tipiche associate (tab. 2).

Tabella 1: Caratteristiche della coltura di biomasse per scopo energetico.

Caratteristica	Unità di misura	Implicazioni e dipendenze
Stagionalità	Mesi, anni	Avvicendamento della disponibilità di biomassa
Posizione geografica e condizioni pedoclimatiche		Specie di biomassa, densità di coltura.
Estensione	ha	Quantità di biomassa desumibile da un dato appezzamento di terreno
Efficienza di raccolta della biomassa	% (<1)	Frazione effettivamente recuperabile, al netto delle rese delle pratiche rurali.
Umidità della biomassa alla raccolta	% in peso	Quantità di biomassa secca
Resa specifica netta di biomassa	t/ha/a	Potenzialità di un dato appezzamento di terreno per una data specie di biomassa

Tabella 2: Caratteristiche delle biomasse residuali o dedicate per produzione energetica

Caratteristica	Unità di misura	Implicazioni e dipendenze
Umidità finale	% in peso	Quantità secca di biomassa
Pezzzatura, allestimento	-	Volume, densità, forma e dimensioni della biomassa da inviare nei reattori di conversione.
PCI	MJ/kg _{s.s.}	Energia chimica contenuta nella biomassa raccolta, al netto dell'umidità
Composizione chimica	% in peso	Costituita prevalentemente da C, O,H e N fornisce indicazioni per la determinazione del PCI e delle ceneri derivanti dalla combustione.

3. BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE

Le biomasse lignocellulosiche comprendono tutte le specie vegetali, erbacee ed arboree, la cui struttura è costituita da lignina e da cellulosa, carboidrati presenti come catene polimeriche ad elevata lunghezza.

Una utile classificazione delle tipologie di biomasse lignocellulosiche è quella che distingue il tipo di provenienza:

- piantagioni di biomasse dedicate alla produzione energetica;
- sottoprodotti agricoli, agroindustriali e forestali recuperati per scopo energetico.

Il legname proveniente dalla **ceduazione**, ovvero dal taglio, del patrimonio boschivo contribuisce in larga parte (sino al 13%) al consumo domestico come prima fonte di energia in Italia. L'impiego ad uso energetico richiede che venga raccolto, trasportato e trattato, secondo una successione di operazioni che viene stabilita in funzione della produttività e dei costi. Per i cedui solitamente la resa di sostanza secca si attesta attorno alle 2-4 t/ha/anno, con prezzi che si distinguono in funzione del tipo di allestimento [4]. La frazione lignocellulosica proveniente dal **recupero delle attività forestali** non è facilmente desumibile, stante l'aleatorietà della biomassa lasciata a terra durante operazioni quali manutenzione del bosco programmata, sfolli, diradamenti, conversioni, ecc. Le parti quali cortecce, rami, foglie e tronchi di dimensioni difformi da quelle richieste possono essere recuperati durante le operazioni citate o appositamente previste secondo un'azione programmata volta anche alla salvaguardia del patrimonio contro gli incendi che, indirettamente, questi scarti potrebbero causare. Inoltre le segherie e i mobilifici producono notevoli quantità di residuo della legna, utilmente riutilizzabile dalle aziende stesse. Difatti la biomassa di scarto ammonta al 30% di ogni m³ di legna trattato, costituita da ciò che è stato prodotto durante la lavorazione oppure dalla frazione di legna di dimensioni troppo piccole rispetto a quella utilmente impiegata. La biomassa proveniente da piantagioni dedicate e particolarmente idonee alla produzione energetica in quanto caratterizzate da alta densità di piantagione, produttività elevata sino a 15 t/ha/anno di sostanza secca, ceduazione anche ogni 3-4 anni, è indicata con **SRF** (*Short Rotation Forestry*). Tra le specie di interesse energetico attualmente impiegate in Italia si annovera l'Eucalipto, il Pioppo, il Salice e la Robinia. La quasi totalità delle **specie erbacee di interesse energetico** ricade nella classe C4, contraddistinta da elevata efficienza fotosintetica. Le rese che caratterizzano tali colture sono elevate e risulta parimenti elevata la loro capacità di adattarsi a terreni proibitivi per altre specie. Le colture erbacee possono distinguersi in annuali (o poliannuali), come il *sorgo da fibra* ed il *kenaf* (l'unica specie tra quelle qui menzionate ad essere a ciclo C3), e perenni come il *miscanto*, la *canna comune* e il *cardo*. Per la fornitura costante nel tempo di biomassa diviene fondamentale il periodo di raccolta; l'avvicendamento di colture di specie diversa in uno stesso luogo può garantire una continuità nell'approvvigionamento. Le rese massime in sostanza secca delle colture menzionate si attestano a 35 t/ha/anno, conferendo così elevata densità energetica superficiale al terreno. Le attività agricole consentono il recupero dei residui delle potature e delle raccolte dei sottoprodotti della lavorazione di alcune specie ad uso alimentare. Ad esempio si citano i recuperi ad uso energetico di gusci di mandorle, dello stocco e del tutolo di mais, della lolla di riso, ecc..

3.1 GASSIFICAZIONE DELLE BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE, PRODUZIONE DI BIOH₂

Le biomasse possono essere impiegate per la produzione di gas di sintesi tramite gassificazione, processo mediante il quale si ossida in maniera incompleta la carica di biomassa con un agente gassificante (aria e/o vapore), ottenendo gas combustibile come prodotto [5]. Le biomasse provenienti dalla raccolta o dallo stoccaggio presentano un determinato contenuto di umidità, funzione della loro capacità di assorbirla dall'ambiente esterno. Il tasso di umidità deve essere portato, tramite essiccazione, ai limiti consentiti dai gassificatori (solitamente 20%). I costituenti fondamentali delle biomasse sono idrogeno, ossigeno e carbonio. E' poi presente l'azoto che, insieme a quello eventualmente presente nel gassificante, può originare ossidi di azoto, ma anche

composti inorganici quali HCN e NH₃. Ulteriori problemi a fine processo possono essere individuati nella composizione delle ceneri: a differenza dei combustibili fossili tradizionali le biomasse presentano solo tracce di composti solforati, ma un maggior contenuto in ossidi metallici (Si, Ca, Mg, Zn). Durante la combustione, una frazione dei composti che formano le ceneri è vaporizzata e parzialmente ricondensata, mentre nel gas restano le ceneri volatili. Le ceneri devono essere intercettate per evitare che giungano all'utilizzazione in concentrazioni e dimensioni tali da rendere problematico l'uso del gas di sintesi. Il problema maggiore che si presenta nella depurazione del gas è costituito dalla percentuale di tar, ovvero idrocarburi pesanti derivati dalla fase di pirolisi della biomassa (benzene e suoi derivati, idrocarburi poliaromatici, composti eteroatomici). Infatti, se i composti organici condensabili attecchiscono alle pareti di raffreddamento possono creare problemi di incrostazioni e ostruzioni di valvole e di filtri. Per eliminare il tar si sottopone a cracking la corrente di gas facendole lambire un letto di catalisi, sia dopo la gassificazione che direttamente nel reattore durante il processo: il materiale costituente il letto ha in sé elementi catalizzatori, quali dolomite o calcite, che rappresentano il sostegno per le reazioni e congiuntamente attuano il cracking catalitico. Si può operare a temperature comprese tra 460 e 480°C per pressioni circa pari a quella atmosferica. Solitamente si fa poi seguire l'uscita del gassificatore da un altro stadio di cracking tramite *scrubber* per eliminare definitivamente il tar. L'uso di dolomite calcinata può provvedere abbastanza efficacemente anche alla rimozione dei composti inorganici azotati.

Nella tabella 3 sono riportate le principali caratteristiche di diversi tipi di gassificatori di biomassa:

- a letto fisso controcorrente (LFCC);
- a letto fisso equicorrente (LFEC);
- a letto fluido (LF);
- a letto fluido ricircolato (LFR).

Al fine di convertire in idrogeno il gas di sintesi (costituito principalmente da H₂, CH₄ e CO) uscente dal gassificatore o dall'apparato di depurazione, o comunque per massimizzarne la presenza di idrogeno, si perseguono diverse metodologie in funzione della qualità finale da ottenere, della quantità di gas da trattare e dei costi da sostenere come ad esempio:

- adozione di vapore come agente gassificante (*steam gasification*) [6,7];
- processo di shift del CO presente nel gas di sintesi, mediante adozione di un opportuno letto di catalisi, per la produzione di H₂ e CO₂ [8].

Tabella 3 Caratterizzazione di gassificatori di biomassa, valori tipici.

		LFCC	LFEC	LF	LFR
Alimentazione biomassa					
Portata di alimentazione (t _{secco} /h)		0.2÷8.3	0.03÷0.5	2.5÷10	0.25÷10
Granulometria della biomassa (mm)		10÷200	0÷6	0÷50	0÷30
Contenuto umidità (% base secca)		0÷20	0÷67	0÷50	0÷70
Contenuto ceneri (% base secca)		15	0÷12.5	0÷25	basso
O ₂ /Biomassa (kg/kg)		0.2	0.35÷0.44	0.2÷0.6	0.45
Vapore/O ₂ (kg/kg)		0÷0.5	0÷0.2	0÷1.4	0÷0.7
Condizioni operative					
Pressione (bar)		1÷15	1÷10	1÷30	1
Temperatura (°C)		1500	1000÷1200	700÷1000	800÷1300
Gas uscente dal gassificatore					
Composizione (% vol. gas secco)	H ₂	33	29	27	33
	CO	47	47	29	30
	CO ₂	14	17	31	27
	CH ₄	4	4	10	5
	N ₂	1	3	1	3
Particolato (ppm)		basso	basso	medio	medio

Catrame (ppm)	medio-alto	basso	basso	basso
---------------	------------	-------	-------	-------

3.2 PIROLISI DELLE BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE E CONVERSIONE IN BIOH₂

La pirolisi è un processo termo-chimico di distillazione e carbonizzazione, che consta nella decomposizione di materiale organico in assenza di ossigeno. Durante il processo si formano residui carboniosi (char), liquidi organici (tar) e gas in frazioni dipendenti dalla composizione dell'alimentazione, dal tasso di somministrazione del calore, dalla temperatura di pirolisi e dal tempo di residenza nel reattore di pirolisi. Per alte temperature e alti tempi di residenza si produrrà maggiormente gas, mentre per basse temperature e velocità elevate saranno presenti maggiormente le frazioni solide e liquide. La composizione dei prodotti di pirolisi da biomasse lignocellulosiche (paglia e trucioli di legno) è di difficile predittività difatti:

- la frazione di carbonio contiene materiali inorganici in cenere, solidi organici non convertiti, e carbonio residuo della decomposizione dei composti organici;
- la frazione liquida contiene una complessa composizione di sostanze organiche aventi un più basso peso molecolare medio rispetto a quello presente nelle biomasse; per alimentazioni contenenti molta cellulosa la frazione liquida solitamente contiene acidi, alcoli, aldeidi, chetoni, esteri e composti fenolici;
- il gas di pirolisi è contraddistinto dall' avere un basso PCI (oscillante tra 3,9 e 15,7 MJ/Nm³); solitamente la composizione del gas è CO₂, CO, CH₄, H₂, etano, etilene, e piccole percentuali di composti organici gassosi e vapor d'acqua.

Per le alimentazioni contenenti come costituente principale le frazioni cellulose ossigenate, la pirolisi risulta un processo endotermico a basse temperature ed esotermico alle alte. L'energia per alimentare il processo spesso è ottenuta dai prodotti della pirolisi stessa, come accade per i residui carboniosi. Le rese maggiori di bio-olio si ottengono per velocità di pirolisi elevate (tempo di residenza di 10⁻²s) e per temperature attorno ai 500°C. Tali condizioni possono essere raggiunte in reattori a letto fluido, fluido ricircolato oppure in sistemi a contatto diretto con le pareti del reattore nei quali la superficie della biomassa viene continuamente rinnovata nello sfregamento. La frazione acquosa del bio-olio di pirolisi generata, ad esempio da un processo *flash* ovvero molto veloce, può essere convertita cataliticamente in uno steam reformer. In funzione delle condizioni operative, tempo di residenza e temperatura, e del catalizzatore impiegato possono essere raggiunte produzioni di idrogeno che si attestano all'80% in vol. [9].

4. FERMENTAZIONE ALCOLICA

La fermentazione alcolica è un processo che converte gli zuccheri in etanolo, ne consegue che tanto più la struttura della biomassa si discosta dall'essere costituita da soli zuccheri tanto più numerose saranno le operazioni di pretrattamento. Le biomasse di interesse pratico, elencate per ordine decrescente di complessità impiantistica, sono quelle cellulose, amidacee e saccarifere.

4.1 PRETRATTAMENTO ED IDROLISI DI BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE

La struttura è riconducibile, in proporzione differente a seconda della biomassa scelta, a quattro costituenti:

- **Cellulosa**, polimero cristallino costituito da lunghe catene di glucosio; solitamente rappresenta sino al 40% in peso della struttura lignocellulosica. La cellulosa è un idrato di carbonio largamente diffuso nel mondo vegetale in quanto costituisce il sostegno per tutte le strutture delle piante. Le lunghe catene polimeriche sono a volte parallele (struttura cristallina) e a volte no (struttura amorfa). Il prevalere di una o dell'altra forma ha conseguenze dirette sulle proprietà fisiche della struttura. La cellulosa è insolubile, bianca, può essere idrolizzata da acidi minerali, specie a caldo, per dar luogo a prodotti di complessità molecolare via via decrescente. L'idrolisi può essere spinta sino all'ottenimento della sola struttura glucosio. La cellulosa può essere attaccata da alcuni tipi di batteri; gli enzimi che la idrolizzano sono detti cellulasi;
- **Emicellulosa**, altro polimero amorfo del pentosio costituito cioè da cinque zuccheri (xylosio, arabinosio, galattosio, glucosio e mannosio) in proporzioni dipendenti dal tipo di biomassa. L'emicellulosa è insolubile o difficilmente solubile in acqua, non ha proprietà riducenti e può essere trasformata in zucchero da particolari enzimi. La percentuale in peso rispetto alla biomassa può raggiungere il 30% e comunque tale valore è suscettibile di grandi variazioni se si passa da una biomassa lignocellulosica arbustiva *hardwood* ad una *softwood* o a strutture erbacee;

- **Lignina**, un fenilpropene ovvero una sostanza collante che lega insieme cellulosa ed emicellulosa, può arrivare a costituire il 20% in peso della biomassa;
- **Lipidi**, grassi vegetali in genere.

Il pretrattamento è una fase propedeutica all'idrolisi e provoca la rottura cellulare della biomassa. I principali metodi sono classificabili in:

- metodi meccanici;
- metodi termomeccanici, che accoppiano ai metodi meccanici l'impiego di vapore d'acqua;
- metodi chimici, che, mediante, l'impiego di acidi o soluzioni alcaline, producono il rigonfiamento del materiale dissolvendone alcuni costituenti;
- metodi biologici, con enzimi che degradano la lignina e la emicellulosa.

La tabella 4 mostra i costi del pretrattamento [10,11] in \$USA (2001) per m³ di etanolo prodotto, differenziandoli per tipologia di biomassa di partenza. Risulta chiaro come il processo più conveniente sia quello della steam-explosion, un processo termo-meccanico che accoppia l'estrusione della biomassa con trattamento al vapore di acqua per pressioni e temperature ipercritiche.

Tabella 4. Costi totali di conversione sino al pretrattamento

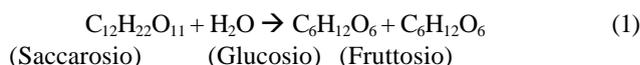
Pretrattamento	Hardwood	Softwood	Recuperi agricoli	Recuperi agroindustriali
Acido	24	-	99	737
Alcalino	-	-	660	184
Ossidazione	-	1624	2158	1671
Organosol	264	-	6124	340
Steam Explosion	63	97	62	118

Alla fase di pretrattamento segue l'idrolisi, volta a scindere i costituenti della biomassa e, successivamente, a separare la lignina dalla cellulosa ed a trattare l'emicellulosa, condotta per via acida oppure enzimatica. Un aspetto importante che deve essere risolto consiste nel recupero della frazione emicellulosica dai residui dell'idrolisi, ciò in quanto l'emicellulosa può essere ulteriormente idrolizzata tramite metodo acido o enzimatico. Solitamente si predilige l'idrolisi enzimatica, per alcuni aspetti più semplice di quello per la cellulosa stante la più elevata degradabilità della molecola ma allo stesso tempo più complessa stante l'eterogeneità della stessa. Dato che molta parte dell'emicellulosa viene depolimerizzata durante il pretrattamento, la produttività complessiva dipende molto da quanto efficacemente si riesca a recuperare la frazione solubile dopo il pretrattamento. Difatti l'attività enzimatica è inibita dai prodotti finali di reazione, come avviene per l'endoglucanasi e per la cellobiosi, e le molecole di enzima disattivo possono restare adsorbite sulla cellulosa diminuendo l'efficacia delle restanti attive e diminuendo la concentrazione del substrato effettivamente disponibile per la reazione.

4.2. BIOMASSE AMIDACEE E SACCARIFERE

Le biomasse **amidacee** di interesse energetico, derivano dalle coltivazioni cerealicole e da coltivazioni alimentari quali: grano, mais, orzo, triticale, sorgo da granella, patata, riso. L'amido è un polisaccaride che rappresenta la riserva alimentare delle piante, costituito da una parte insolubile nell'acqua, l'amilosio, ed una parte solubile la amilopectina. Le biomasse amidacee presentano un basso contenuto di acqua, sono pertanto di facile conservazione e trasporto. La patata è una pianta alimentare, in essa l'amido è contenuto nell'organo sotterraneo di riproduzione, il tubero.

Le biomasse **saccarifere** impiegate per uso energetico sono la barbabietola da zucchero e la canna da zucchero. La canna da zucchero cresce nei climi tropicali e subtropicali, come nel caso del Brasile, mentre la barbabietola cresce in climi temperati e quindi è l'unica specie coltivabile in Italia [12]. La barbabietola è una pianta biennale: lo zucchero è immagazzinato nella radice nel primo anno dedicato alla crescita. Lo zucchero cui si fa riferimento è il saccarosio, un disaccaride in forma solida costituito dall'unione di una molecola di glucosio e da una di fruttosio mediante l'eliminazione di una molecola di acqua (1):



In contesti particolari è possibile recuperare biomassa saccarifera anche da residui di frutta. Le biomasse saccarifere sono quelle più vicine al processo fermentativo, giacché la loro struttura è quella zuccherina che, previo stadio di leggero pretrattamento, può essere resa idonea per il processo di produzione di etanolo. Tra le specie di interesse si menzionano la canna da zucchero, la barbabietola da zucchero, il sottoprodotto della la-

vorazione degli zuccherifici, la melassa, i residui della frutta ed il sorgo zuccherino.

La **canna da zucchero** è della famiglia delle graminacee, è una grande erba perenne il cui rizoma mette fusti alti fino a 3 m: quando questi ultimi sono maturi vengono tagliati, sfogliati e macinati per estrarne il succo, che contiene lo zucchero.

La **barbabietola** è un'erba biennale della famiglia delle Chenopodiacee, con fusto alto alcuni dm. Tra le varie specie di barbabietola, quella da zucchero contiene il più elevato contenuto di questo: è una coltura che richiede terreni profondi e profondamente lavorati, buone concimazioni ed è potassofila. Alla raccolta le radici prima di essere inviate agli zuccherifici devono essere liberate dalle foglie e dal colletto, queste parti unitamente alla polpa residua dell'estrazione dello zucchero possono essere inviate all'alimentazione del bestiame. La percentuale di saccarosio può oltrepassare il 20% in peso. La resa italiana media è di oltre 400 q/ha di radici contenenti il 16% di zucchero, che corrisponde a 65 q/ha di zucchero prodotto. Sono frequenti rese più elevate o per maggiore produzione di radici o per più elevato contenuto di saccarosio.

La **melassa** è un sottoprodotto della lavorazione delle barbabietole e delle canne da zucchero, costituito da sciroppo impuro, che malgrado l'elevato tenore di saccarosio, non può dare luogo a cristallizzazione. La melassa di barbabietole è un liquido denso, colorato di bruno, contenente circa il 50% di saccarosio, il 20% di acqua, il 15% di sostanze azotate ed il 15% di sali inorganici. La melassa di canna da zucchero è solitamente impiegata per la fabbricazione del rum per via fermentativa.

La preparazione della biomassa saccarifera avviene per semplice diluizione in acqua, una volta sfibrata e macinata; successivamente la soluzione viene inviata ad un estrattore solido-liquido alimentato con acqua calda. All'uscita dell'estrattore la soluzione zuccherina viene separata dal corpo, detto polpa esausta o **bagassa**, il cui impiego è molto interessante da un punto di vista mangimistico ed energetico. Per la produzione fermentativa di etanolo sono state valutate nel corso del tempo svariate specie di biomasse: succo estratto dalla canna da zucchero, dalla barbabietola da zucchero, dalla melassa di barbabietola, da frutta fresca o secca, dal sorgo zuccherino, dal siero e dal latte scremato. Si è dimostrato che nessuno di questi materiali di partenza può competere economicamente con la melassa: per esempio, nel caso dei residui della frutta il processo è costoso stante la necessità di rimuovere la maggior parte dell'acqua contenuta in questi.

I risultati delle ricerche sulla possibilità di impiego energetico delle piantagioni di biomasse saccarifere [13], condotto al Battelle Columbus Laboratories, mostrano come la specie da prediligere sia la canna da zucchero: è contraddistinta da una resa elevata ed il suo succo è direttamente fermentabile ad etanolo. D'altronde la canna da zucchero ed i suoi prodotti sono sovente impiegati anche nel campo alimentare e l'applicazione di questi in conversioni chimiche o in recuperi energetici sembrerebbe ancora sottovalutare il potenziale insito nella biomassa.

4.3 FERMENTAZIONE E PRODUZIONE DI ETANOLO, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

La fermentazione è il processo che converte il substrato saccarifero, presente nella soluzione, in etanolo secondo la generica reazione (2):



Il reattore in cui avviene la reazione è detto fermentatore. La configurazione impiantistica varia a seconda del tipo di biomassa da processare. In particolare i parametri chimico fisici del processo possono giocare a favore o a sfavore dell'attività del microrganismo dedicato alla fermentazione. Ai lieviti e ai batteri appartengono diverse specie, ciascuna aventi le proprie caratteristiche ottimali di impiego. Il lievito è una sostanza costituita da microrganismi di un'unica o di diverse specie (Ficomyceti, Eumyceti, Saccaromiceti), che nel loro metabolismo danno luogo ad enzimi capaci di produrre fenomeni fermentativi vari. Ad esempio come lievito viene usualmente impiegato il *Saccharomyces cerevisiae* che, in condizioni anaerobiche e a temperatura di 30°C, consente la produzione di etanolo (in soluzione diluita con acqua sino al 90% in vol.) con tempi dell'ordine dei giorni. Si possono impiegare anche i batteri, come lo *Zymomonas mobilis*, anche se la validazione sperimentale suscita ancora qualche riserva rispetto ai lieviti. Il tenore di glucosio presente nel substrato e di etanolo prodotto durante la fermentazione, può inibire il microrganismo: questo è un problema che contraddistingue i reattori di tipo discontinuo, nei quali si processa la soluzione zuccherina sino alla produzione massima di etanolo e solo allora si separano i reagenti dai prodotti. Nei reattori di tipo continuo, contraddistinti invece da una continua miscelazione, i prodotti risultano più facilmente separabili: la produttività di etanolo si attesta però a valori comunque bassi, causa la necessità di mantenere al minimo la concentrazione del prodotto e causa la ridotta velocità di accrescimento delle cellule, dovuta alla bassa concentrazione del substrato in continuo movimento all'interno del reattore. In alcune configurazioni di fermentatori è stata prevista l'estrazione dell'etanolo all'atto della generazione, mediante una separazione liquido-liquido tramite solvente organico. Nel sistema così de-

scritto si riesce ad innalzare la produttività perché si riescono a processare melasse con elevato contenuto di zucchero, sino al 50%. L'aspetto fondamentale risiede poi nel processo di concentrazione dell'etanolo. La soluzione acquosa deve attestarsi al 98,5% di etanolo. Solitamente si adotta, con diseconomie spesso limitanti, il processo di distillazione, ma anche processi come separazione a membrana, estrazioni supercritiche, ecc. Al continuo svilupparsi delle tecnologie legate al processo di concentrazione è affidato il conseguimento, nel futuro, di un costo competitivo dell'intero processo di produzione dell'etanolo. Un'altra metodologia fermentativa, impiegata con particolare successo per i substrati di derivazione lignocellulosica, è la SSF: l'acronimo sta per Fermentazione e Saccarificazione Simultanea, ovvero in un unico reattore convivono i processi di idrolisi e di produzione dell'etanolo. Tale espediente tecnologico permette di ridurre la quantità degli zuccheri presenti evitando accumuli di substrato, responsabili dell'inibizione degli enzimi. Inoltre la presenza di etanolo nel reattore sventa l'attacco della soluzione da parte di microrganismi indesiderati. Presso il Dipartimento di Biotecnologia e Tecnologia Chimica del Centro Tecnologico de Minas Gerais [14], in Brasile, si è dimostrata l'efficacia dell'uso combinato dell'acido peracetico con trattamento alcalino di NaOH nella fase di pretrattamento delle biomasse di origine lignocellulosica, con beneficio sulla digeribilità enzimatica nell'idrolisi e con aumenti nella resa in etanolo nella successiva fase fermentativa. Lo studio è stato condotto su un reattore SSF impiegando come biomassa di partenza sia la canna da zucchero che il pioppo. Le rese di etanolo sono state del 92,8% per la canna da zucchero e del 91,9% per il pioppo (rispetto al valore teorico) usando un pretrattamento con soluzione al 6% di NaOH e al 15% di acido peracetico ed impiegando come microrganismo lo *Zymomonas mobilis* CP4/pZB5. Tale coltura, selezionata al NREL, ha la capacità di impiegare lo xylosio alla stessa maniera del glucosio, e ciò è importante perché l'acido peracetico non riesce a degradare la parte emicellulotica. L'etanolo prodotto può essere convertito in idrogeno tramite processi di steam reforming e reforming autotermico, nei quali, al solito, gioca un ruolo importante la scelta del catalizzatore che impedisce le reazioni di deidratazione dell'alcol e riduce la produzione di acetaldeide e di acido acetico [15].

5. PRODUZIONE DI METANOLO, BIOH₂

Il metanolo è un combustibile ed un vettore ottenuto nell'industria chimica dalla sintesi di CO, CO₂ e H₂, e dal quale è possibile ricavare nuovamente H₂. In particolare entrambi i due vettori menzionati trovano diretto impiego nei sistemi con celle a combustibile e gli sforzi sono tutt'oggi concentrati a rendere unico il sistema metanolo-idrogeno-cella a combustibile [16]. In realtà sono allo studio molti processi che derivano sia il metanolo che l'idrogeno da biomassa lignocellulosica con prestazioni e costi noti. Sembra fattibile laddove la biomassa è prodotta da colture limitrofe all'impianto, abbattendo così i costi di produzione che incidono sino al 30% sul costo totale del processo. Ad esempio il processo Hynol [17] accoppia l'impiego di biomasse (residui di segheria) con gas naturale per incrementare l'efficienza di conversione delle biomasse stesse. Il processo consiste in due fasi principali:

- idrogenazione della biomassa per la produzione del metano;
- reazione endotermica del metano con vapore per produrre idrogeno e monossido di carbonio e successivamente il metanolo.

Inizialmente la biomassa viene introdotta nel reattore di idropirolisi (HPR) in presenza di idrogeno ricircolato. In questo stadio avviene la conversione della biomassa in metano, monossido di carbonio e anidride carbonica. Il metano prodotto nell'HPR viene convertito, nel reattore di pirolisi a vapore, in monossido di carbonio e idrogeno, che vengono raffreddati e introdotti nel reattore di sintesi del metanolo (MSR). Le frazioni di metano e idrogeno che non hanno partecipato alle reazioni vengono inviate nuovamente all'HPR.

Il gas uscente dal gassificatore HPR segue i seguenti stadi:

- rimozione dei metalli alcalini;
- controllo e rimozione del tar;
- filtraggio.

6. BATTERI FOTOSINTETICI, MICROALGHE E CIANOBATTERI

Gli organismi produttori di idrogeno possono essere suddivisi in quattro gruppi: *anaerobi eterotrofi*, *anaerobi facoltativi eterotrofi*, *specie Desulfovibrio* e *fotosintetici*. Questi ultimi manifestano un'apprezzabile produzione di idrogeno connessa al processo di fotosintesi che è il processo mediante il quale gli organismi vegetali sfruttano l'energia luminosa assorbita per attivare le reazioni chimiche da cui ricavano i mezzi di sostentamento [18]. In una fase intermedia della fotosintesi si ha la produzione di ioni idrogeno: per avere la produzione di idrogeno è quindi necessario avere un catalizzatore che realizzi la riduzione dei protoni che si sono generati ad idrogeno molecolare. Esistono degli organismi appartenenti a due distinte classi (alghe e batteri) contenenti enzimi, cioè catalizzatori biologici, adatti a raggiungere tale scopo. L'idrogeno viene prodotto in

modo differente dai diversi microrganismi fotosintetici: per fotolisi dell'acqua da alghe e cianobatteri, per ossidazione di acido solfidrico dai solfobatteri e da alcune specie di cianobatteri, per fotodissimilazione ossidativa di composti organici dai rodobatteri. Il processo di fotolisi dell'acqua risulterebbe molto attraente per la possibilità di realizzare un ciclo chiuso acqua-idrogeno-acqua nella conversione di energia, tuttavia, rispetto ai microrganismi che realizzano tale processo, i **batteri fotosintetici anaerobici** presentano i vantaggi di una maggior velocità di produzione, della presenza di anidride carbonica quale unico inquinante gassoso dell'idrogeno prodotto e della possibilità di utilizzare reflui organici come substrato. A questo punto si affianca nuovamente al problema energetico quello dell'impatto con l'ambiente ma, questa volta, in senso positivo grazie alla scoperta di tecnologie che risultano al tempo stesso energetiche e depurative. Queste tecnologie, quali ad esempio la digestione anaerobica dei reflui da parte di certe specie di batteri che sviluppano metano, sono nate con lo scopo di ridurre le sostanze organiche del refluo che consumano ossigeno: dopo il trattamento il refluo residuo ha un contenuto in carbonio organico ed elementi eutrofizzanti inferiore ai limiti fissati dalle vigenti norme di legge; soltanto di recente, a causa delle crescenti necessità, ci si è preoccupati di approfondire l'aspetto energetico per sfruttare quelle reazioni che avverrebbero comunque in natura in modo non controllato. Il processo avviene in reattori chiusi ed anaerobi poiché la fotosintesi batterica avviene, contrariamente a quella clorofilliana tipica degli organismi vegetali, in assenza di ossigeno. Secondo il substrato usato può essere opportuno un pretrattamento meccanico o chimico. Le condizioni interne relative a temperatura ed acidità devono essere mantenute entro i limiti imposti dalla specie batterica utilizzata e quanto più vicine possibile ai valori ottimi per la produzione di idrogeno.

Oltre ad acqua depurata e combustibile, un processo di questo tipo può consentire il recupero dei fanghi: questi fanghi possono essere utilizzati in agricoltura come concimi o come substrati per particolari coltivazioni o anche, se opportunamente trattati, per l'alimentazione animale. Nel caso che il refluo trattato abbia ancora un COD (Chemical Oxygen Demand: quantità di ossigeno necessaria all'ossidazione completa del refluo) superiore al limite fissato dalla legge, può essere utilizzato, senza ulteriori trattamenti, per la fertirrigazione del terreno.

La scoperta della produzione di idrogeno mediante fotosintesi batterica risale al 1949, ma soltanto negli ultimi 20 anni la tecnologia depurativa ha messo in luce la capacità di tali organismi di produrre idrogeno a partire da reflui. Sono perciò disponibili dati sperimentali ottenuti in condizioni controllate oppure ottenuti in impianti di depurazione.

7. BIOMASSE OLEOSE.

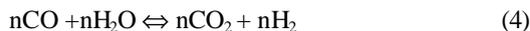
Le biomasse oleaginose possono costituire il supporto di base per un processo di produzione di idrogeno a partire dall'olio da esse estratto tramite macinazione in fini fibre dei semi o dei frutti (alle volte chiamati impropriamente semi), successivo riscaldamento e spremitura meccanica o trattamento con solvente. L'olio estraibile da diverse specie di biomassa presenta una struttura chimica sovente costituita da gliceridi di acidi grassi non saturi (palmitico, linoico, linolinico, oleico, erucico). Il recupero degli acidi grassi può avvenire anche a partire dal grasso animale o dall'olio esausto di cucina. Il coprodotto della spremitura delle biomasse oleaginose è sostanza organica impiegata come mangime. Tra le specie di biomasse attualmente impiegate, sia allo stadio sperimentale che commerciale, si annoverano: Colza, Girasole, Lino, Palma, Soia, Ricino, Noce di cocco, Gusci di noccioline, Cardo e Olive. Dopo la raccolta delle biomasse oleose i semi vengono filtrati, essiccati a 60°C per alcune ore e poi stoccati in un sito al coperto vicino il luogo di estrazione dell'olio. Successivamente i semi vengono poi frantumati utilizzando ad esempio le macchine tipiche di una torrefazione; l'olio viene estratto con il solvente e successivamente pesato (la resa viene stimata come percentuale sulla base a secco). Gli oli vegetali presentano un PCI approssimativamente pari al 90% di quello che compete al Diesel, ma l'ostacolo che impedisce l'impiego diretto del bio-olio nei MCI consiste nell'alta viscosità, circa pari a dieci volte quella del diesel. Allo scopo di una ulteriore esaltazione delle caratteristiche chimico fisiche, sia nella stabilità nel tempo che verso una maggiore compatibilità nell'uso, ad esempio in autotrazione, si può ricorrere al processo termochimico di trans-esterificazione in cui si ottiene, tra l'altro, un importante coprodotto, il glicerolo. La trans-esterificazione è un processo chimico di scambio degli esteri metilico con i gruppi gliceridi del bio-olio, il risultato è un estere metilico (biodiesel) più stabile e idoneo per l'impiego del bio-olio nei MCI.

7.1. BIO IDROGENO DAL BIO-OLIO DI COLTURE OLEAGINOSE.

L'olio vegetale presenta un basso grado di ossigenazione che permette di perseguire processi di reforming, consentendo la produzione di idrogeno secondo la generica reazione (3):



Successivamente si fa seguire il reforming ad una reazione di shift (4), che permette di ridurre la percentuale del CO presente nel gas ottenuto:



In un'esperienza condotta su olio di girasole [19] è stato eseguito il reforming catalitico con vapore come agente riformante, impiegando al contempo catalizzatori al nichel con le tipiche condizioni operative del reforming della nafta. La percentuale di idrogeno ottenuta nel gas oscilla tra il 72 e l'87% della resa stechiometrica, in funzione del rapporto vapore/carbonio adottato nella prova e della temperatura della catalisi. Al di sopra dei 650°C le reazioni di cracking termico degli idrocarburi coesistono con il processo di reforming, mentre ad alte temperature i prodotti del cracking sono quelli convertiti dalle reazioni di steam reforming in idrogeno.

8. DIGESTIONE ANAEROBICA, BIOGAS DA DISCARICA CONTROLLATA E DALLA ZOOTECCIA.

La **discarica controllata** rappresenta già da molti anni il sistema di smaltimento più largamente utilizzato, anche se solo in tempi recenti è stato adeguatamente valorizzato anche in Italia, soprattutto in termini di recupero energetico. La discarica controllata può essere facilmente schematizzata come una vasca dalle pareti perfettamente impermeabili in cui vengono disposti i rifiuti opportunamente compattati; le acque rilasciate dai rifiuti, sommate alle acque piovane di infiltrazione, costituiscono il percolato che, intercettato da un'ideale rete di tubi microfessurati, è raccolto ed allontanato dal corpo della discarica. Tra i rifiuti depositati, trovano modo di proliferare microrganismi anaerobi responsabili dell'instaurarsi di un processo fermentativo che trasformerà la materia organica biodegradabile in una miscela gassosa costituita prevalentemente da CO₂ e CH₄, dando origine al biogas (landfill gas - LFG). Quest'ultimo deve essere captato, allontanato dal corpo della discarica, convogliato ad idoneo impianto di trattamento per essere, infine, utilizzato per produrre energia elettrica e/o termica [20]. La digestione anaerobica della **sostanza organica** contenuta nei liquami bovini e suini è un processo biologico [21], operato da vari ceppi batterici in successione, in particolare attivato da microrganismi produttori di metano (metano-batteri) o di idrogeno (idrogeno-batteri). Durante il processo si ha quindi la trasformazione della sostanza organica in composti intermedi, quali acido acetico, anidride carbonica e idrogeno, i quali vengono successivamente utilizzati dai batteri metanigeni per produrre metano. Pertanto la sostanza organica viene dissimilata e viene prodotto un biogas composto da metano (50÷70%), anidride carbonica (fino al 30%), azoto e tracce di altre specie. Le percentuali dei componenti variano a seconda delle condizioni in cui il processo si verifica. A fine processo il gas ottenuto presenta un PCI di circa 23.000 kJ/Nm³. Il fango residuo è prevalentemente costituito da azoto mineralizzato, potassio e fosforo che possono essere impiegati come fertilizzanti. Dal suo stesso nome si deduce che la digestione anaerobica deve avvenire in assenza di ossigeno, per cui il processo deve aver luogo in un reattore biologico chiuso. Il serbatoio chiuso rappresenta un costo aggiuntivo, ma facilita la raccolta del gas prodotto e permette, nel caso di utilizzo in loco, di evitare la fase di separazione del combustibile (metano) dalle altre specie: ciò non sarebbe possibile con un processo aerobico a causa del pericolo connesso alla presenza dell'ossigeno.

Se l'assenza di ossigeno è un vincolo stretto, esistono altri parametri che, pur meno rigidi, devono comunque essere tenuti sotto controllo, primo fra tutti la temperatura. Infatti una temperatura favorevole al processo comporta sicuramente un incremento della attività batterica e quindi della produttività. L'assenza di ossigeno ed una temperatura compresa tra 30 e 40 °C rendono inoltre l'ambiente del reattore selettivo nei confronti di altri ceppi batterici che potrebbero innescare processi alternativi ed antagonisti a quelli desiderati. I microrganismi anaerobi hanno basse velocità di crescita e basse velocità di reazione e quindi, non ostante l'attenzione dedicata al mantenimento di condizioni ottimali, il processo presenta tempi lunghi, se confrontati con altri processi biologici. Con una temperatura di 35÷37 °C, il tempo di permanenza medio del substrato organico nel reattore è di 20 giorni. Come dimostrato con attività sperimentali, la curva di produzione del biogas segue la curva della temperatura dei liquami e la differenza tra resa invernale ed estiva può essere anche di un fattore 10. Ad esempio, nel caso dei suini, per ogni 100 kg di bestie, le produzioni di gas metano si attestano a circa 15 m³/anno (cioè circa 25 Nm³/anno di biogas): controllando la temperatura in modo da avere produzioni pressoché costanti nell'arco dell'anno la produttività può salire a circa 21 Nm³/anno di metano.

8.1. BIOH₂ DAL BIOGAS

Il biogas ottenuto da processi di digestione anaerobica sia nel corso dei giorni, come per le deiezioni animali, o negli anni, come avviene per le discariche controllate, può essere convertito in idrogeno per alimentare ad esempio sistemi di produzione energetici basati sulle celle a combustibile [20]. Il principale problema risiede

nell'apparato di depurazione del gas prodotto, difatti sebbene i due casi menzionati differiscano leggermente nel rapporto volumetrico tra le frazioni CO₂ e CH₄ sono sempre presenti d'altronde i composti solforati. Tale problema è più sentito marcatamente per il biogas da deiezioni in cui il carico organico a monte del processo è sicuramente ingente. Le tecnologie di depurazione sono comunque ben note e risultano funzione del livello depurativo da raggiungere e dal costo che si può imputare a tale sezione. In definitiva una volta ridotti in tracce tali composti si può passare all'impiego diretto del biogas oppure, mediante steam reforming, alla produzione di idrogeno cui competono le caratteristiche e le prestazioni operative illustrate nella presente memoria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.A.V.V. *Hydrogen*, Encyclopedia of chemical technology, Vol.13, pagg.852-874 (2000).
- [2] La Malfa, Chiricosta, Saija. *Idrogeno e sviluppo sostenibile: analisi delle barriere tecnico-economiche*. ATI International Symposium, Energy and Environment. Pagg.339-347 (2002).
- [3] Willer Bordon, *Intervento orale del Ministro dell'Ambiente*. Solar Expo, Verona.(2000).
- [4] Pettenella Davide, *Stato dell'Arte sulla Generazione di Energia dalle Biomasse Legnose,attività ANPA anno 2000*. (2001).
- [5] Dott.Paolo Amirante, *Trattamento e sfruttamento dei sottoprodotti*. Firenze. (1999).
- [6] S.P.Ciconardi, A.Perna,G.Spazzafumo, F.Tunzio *Valutazioni preliminari sulla possibilità di impiego di biomasse in sistemi energetici con celle a combustibile ad alta temperatura*, X Convegno Sergio Stecco.Genova. Pagg.239-247. (2001).
- [7] S.Rapagnà, N.Jand, C.Courson, C.Petit,A.Kiennemann,P.U. *Foscolo.Nickel based Catalysts in the steam gasification of biomass*.1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain. (2000).
- [8] W.Schmitz,J.Karl,D.Hein *Allothermal fluidised bed gasification-possibilities for the implementation of the heat input in fluidised beds*,1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain (2000).
- [9] L. Conti, G.Scano,S.Mascia.*Biocombustibili da pirolisi di biomasse: produzione, caratteristiche ed applicazioni*. I Convegno Nazionale sulla Valorizzazione energetica ed industriale delle biomasse lignocellulosiche. Trisaia.(1997).
- [10] Garcia, French, Czernik, Chornet *Hydrogen production by steam reforming of bio-oils using commercial and laboratory catalysts*. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain (2000).
- [11] G.D.Lopez Chornet *Lignocellulosic biomass as a substrate for ethanol elaboration: technical and economic feasibility*. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain (2000).
- [12] G.Grassi Chornet *Bioenergy complex for commercial production of bioethanol towards large potential markets*. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain (2000).
- [13] Orecchini, Arroyo, Santiangeli, Zuccai, Naso *Utilizzi degli scarti della canna da zucchero per la produzione di idrogeno in Perù*.X Convegno, Tecnologie e sistemi energetici complessi, Genova (2001).
- [14] Teixeira, Linden, Herbert, Schroeder. Chornet *Simultaneous saccharification and co-fermentation (SSCF) of alkaline/peracetic acid pretreated lignocellulosic biomass for ethanol fuel production*.1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain (2000).
- [15] Marino, Boveri, Jobbagy, Baronetti, Laborde. *Hydrogen production from steam reforming of bioethanol*. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain (2000).
- [16] Faaij, Hamelinck, Larson, Kreutz *Production of methanol and hydrogen from biomass via advanced conversion concepts-preliminary results*.1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain. Pagg.683-686. (2000).
- [17] Sethi, Chaudhry, Unnasch *Methanol production from biomass using the hynol process* .Atti della Quarta Conferenza Mondiale A growth opportunity in green energy and value-added products. Pagg.833-837. (2000)
- [18] G.Spazzafumo *Appunti dalle lezioni del Corso di Macchine e sistemi energetici speciali*. Università degli Studi di Cassino. (2002).
- [19] M.Marquevich, R.Coll, D. Montanè. Chornet *Hydrogen Production by steam reforming of sunflower oil*. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain.Pagg.1749-1752.(2000).
- [20] P.U.Ciccarelli. *L'impiego del biogas di scarica in sistemi di produzione con celle a combustibile*". Tesi di Laurea in Ingegneria Meccanica presso l'Università degli Studi di Cassino Cassino.(2002).
- [21] G.Spazzafumo. *Appunti dalle lezioni del Corso di Macchine e sistemi energetici speciali*. Università degli Studi di Cassino. (2002).

