

PRODUZIONE DI IDROGENO DA BIOMASSE VEGETALI

Francesco Basile*, Ferruccio Trifirò, Simone Albertazzi

* Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Università di Bologna Viale Risorgimento, 4, 40136 Bologna

SOMMARIO

La gassificazione della biomassa vegetale per la produzione di energia o di idrogeno è un settore in continua espansione, essendo la biomassa una fonte rinnovabile e neutra per il bilancio di emissione dell'anidride carbonica nell'atmosfera. Il Värnamo Biomass Gassification Centre (VBGC) in Svezia è un impianto unico nel suo genere e costituisce un importante sito per sviluppare tecnologie innovative per la trasformazione delle biomasse. Attualmente, l'impianto di Värnamo è utilizzato nel progetto CHRISGAS, che prevede lo sviluppo di un processo per la produzione di gas di sintesi ricco in idrogeno, intermedio chiave per la costruzione di una piattaforma multicombustibile. In questo contributo sono descritte le principali modifiche dell'attuale processo, focalizzandosi sulle tecnologie per il gas upgrading e sulle caratteristiche dell'unità di reforming, trattando inoltre le problematiche di stabilità derivate dal dover trasformare una corrente contenente composti solforati, metalli pesanti e sali di metalli alcalini ed alcalini terrosi provenienti dalle biomasse. Sono inoltre brevemente riportati dati di attività catalitica e di stabilità nel tempo ottenuti con un catalizzatore a base di Ni su di un ossido misto MgO-Al₂O₃.

INTRODUZIONE

Senza una sostanziale modifica della logica di produzione e consumo l'attuale utilizzo di combustibili fossili non è sostenibile [1]. Anche in uno scenario ottimistico le riserve provate ed economicamente recuperabili si esauriranno in poco più di 100 anni. La sostituzione dei combustibili fossili sarà, pertanto, necessaria nel lungo termine. Tuttavia, se come oramai accertato le emissioni di CO₂ sono responsabili delle alterazioni climatiche e del generale surriscaldamento del pianeta, la loro sostituzione è desiderabile ed indispensabile anche nel breve periodo. L'attuale popolazione di 6 miliardi di persone consuma energia pari a 12 Gt di carbone equivalente (corrispondenti a circa 13 Gt di carbone fossile, 9 Gt di petrolio o 24 Gt biomassa) per anno. Tuttavia la crescita della popolazione potrebbe portare ad un fabbisogno di 24 Gt all'anno intorno al 2050. Inoltre la presenza del protocollo di Kyoto impone alle nazioni firmatarie di ridurre i livelli di emissione della CO₂, riducendo l'utilizzo di combustibili fossili. Infatti, utilizzando combustibili rinnovabili come le biomasse, si emette nell'atmosfera la stessa quantità di anidride carbonica assorbita dalle piante per crescere. Pertanto, lo scenario energetico del futuro vede nell'energia prodotta dalle biomasse un ambito in forte espansione e di sicuro interesse. Una ulteriore spinta allo sviluppo basato sull'utilizzo delle biomasse viene dalle direttive e dai documenti europei che fissano al 10% la quantità di combustibili prodotte da biomasse vegetali e di recupero. D'altra parte, uno dei principali limiti all'utilizzo delle biomasse, è la loro dispersione su grandi aree [2], soprattutto in caso di recupero di residui domestici ed industriali, che ne rende difficile e discontinua la disponibilità. Ciò determina il limite massimo di produzione di energia degli impianti integrati, da 10 a 100 MWe a seconda della disponibilità del

combustibile. Uno dei punti cruciali nel processo di produzione sia di energia che di idrogeno dalle biomasse vegetali è la formazione di peci durante la gassificazione. Tali peci possono infatti sporcare le apparecchiature a valle, riducendone l'efficienza. Inoltre, è stato osservato che i principali veleni per i catalizzatori di reforming si trovano preferenzialmente raccolti sulla superficie di queste peci. A tal fine sono riportate [3] diverse possibili soluzioni. I metodi primari si applicano direttamente sul gassificatore e consistono nell'adottare condizioni operative (temperatura, pressione, agente gassificante, tempo di residenza, disegno dell'unità [4,5]) tali da ridurre la formazione e/o di usare un catalizzatore efficace nel cracking di questi contaminanti organici. Materiali [6,7] quali la dolomite Ca(Mg, Fe)(CO₃)₂ e l'olivina (Mg, Fe)₂SiO₄, oltre ad essere molto attivi, soddisfano anche i requisiti di resistenza meccanica e di costo per venire utilizzati in un letto fluido. I metodi secondari consistono nel trattenere le peci all'uscita del gassificatore, mediante filtri (che tuttavia devono resistere all'elevata corrosione operata ad alta temperatura dai metalli alcalini), cicloni oppure scrubber (che tuttavia raffreddano il gas prodotto, sottraendo prezioso calore che potrebbe venire recuperato). Tali metodi secondari hanno comunque il grande difetto di trasferire l'inquinante, non di abatterlo.

Il Värnamo Biomass Gassification Centre (figura 1) in Svezia è un impianto unico nel suo genere e costituisce un importante sito per sviluppare tecnologie innovative per la trasformazione delle biomasse. L'idea di base della serie di progetti sviluppati a Värnamo è quella di dimostrare una tecnologia piuttosto che quella di avviare impianti pienamente ottimizzati. Nel 2000 è stato portato a termine un progetto che prevedeva la dimostrazione della completa integrazione tra un impianto di gassificazione ed un impianto a ciclo combinato (IGCC) che utilizzano biomasse come combustibili. Le soluzioni adottate

per il disegno e la costruzione dell'impianto sono flessibili e conservative in modo da potenziare il suo utilizzo come impianto per attività di ricerca e sviluppo. Attualmente l'impianto di Värnamo è utilizzato nel progetto CHRISGAS che rappresenta un ulteriore passo avanti nello sviluppo tecnologie di utilizzo delle biomasse per la produzione di energia in generale e di combustibili per veicoli. CHRISGAS prevede lo sviluppo di un processo per la produzione di gas di sintesi ricco in idrogeno, intermedio chiave per la costruzione di una piattaforma multicomcombustibile. Tale processo è estremamente interessante in quanto permette di effettuare la scelta del combustibile ottenibile dalle biomasse in base alla direzione prevalente del mercato, implementando tecnologie a valle note o in fase avanzata di sviluppo. Infatti, la scelta può orientarsi su benzine attraverso il processo di Fisher Tropsch, su metanolo (MeOH), dimetiletere (DME) o addirittura sulla produzione di idrogeno quando l'utilizzo di idrogeno on board si diffonderà a sufficienza.



Figura 1. Sito e impianto del Värnamo Biomass Gassification Centre.

La produzione di gas di sintesi a prezzi che possano competere sul mercato dei combustibili prodotti da materie prime rinnovabili rende necessaria la modifica dell'impianto in tre aspetti fondamentali: 1) la gassificazione, condotta sotto pressione con aria, deve essere ora effettuata usando ossigeno; 2) il gas cleaning, ed in particolare la filtrazione, devono essere condotte ad alta temperatura prima dell'unità di reforming; 3) il gas upgrading, ed in particolare l'unità di reforming, devono resistere alla presenza di metalli pesanti e sali di metalli alcalini ed alcalini terrosi provenienti dalle biomasse. Pertanto, il tuning delle condizioni operative di queste tre sezioni, effettuato in maniera integrata, è lo step finale del progetto e permetterà l'ottimizzazione e la realizzazione del processo. In questo contributo saranno descritte le principali modifiche dell'attuale processo e verranno prese in esame in particolare le tecnologie per il gas upgrading e le caratteristiche dell'unità di reforming tal quale ed in funzione dell'efficienza della filtrazione.

L'IMPIANTO ESISTENTE

Durante il funzionamento dell'impianto, sono stati provati con successo vari tipi combustibili, sia materiale dedicato (ceppi di legno) che materiale di scarto (segatura, corteccia, paglia, altri residui di lavorazione del legno). I valori maggiori di potere calorifico del gas prodotto, che permettono una migliore combustione e quindi maggiore efficienza della turbina e minori emissioni di ossidi di azoto, sono stati però ottenuti utilizzando il materiale dedicato piuttosto che quello di scarto. La tipica sostanza essicata contiene circa il 49-51% di C, il 6% di H₂ e il 41-43% di ossigeno. Impurezze quali N, S, Cl, ceneri, K, Na e metalli pesanti dipendono fortemente dal combustibile.

Un diagramma semplificato del processo è riportato in figura 2. Le biomasse opportunamente seccate e frantumate sono pressurizzate ad un livello determinato dal rapporto di pressione della turbina e alimentate attraverso un sistema a vite alcuni metri sopra il fondo del gassificatore. La temperatura operativa del gassificatore è di 950-1000°C e la pressione è di approssimativamente 18 atm. Il gassificatore ad aria è un reattore a letto fluido riciclovante ed è costituito dal gassificatore stesso, dal ciclone e dalla condotta di ritorno, il tutto costruito in materiale refrattario, resistente all'elevato stress meccanico dovuto all'abrasione delle particelle del materiale del letto. Tale letto ha lo scopo di mantenere un buon livello di fluidizzazione, in modo da evitare agglomerazioni del combustibile, e di trasportare il calore in cima al gassificatore. Nell'impianto di Värnamo viene utilizzata magnesite (MgO), materiale economico con buone proprietà meccaniche (per resistere all'abrasione) e di conduzione termica. Inoltre, il suo carattere basico impedisce reazioni con i metalli alcalini presenti nelle biomasse.

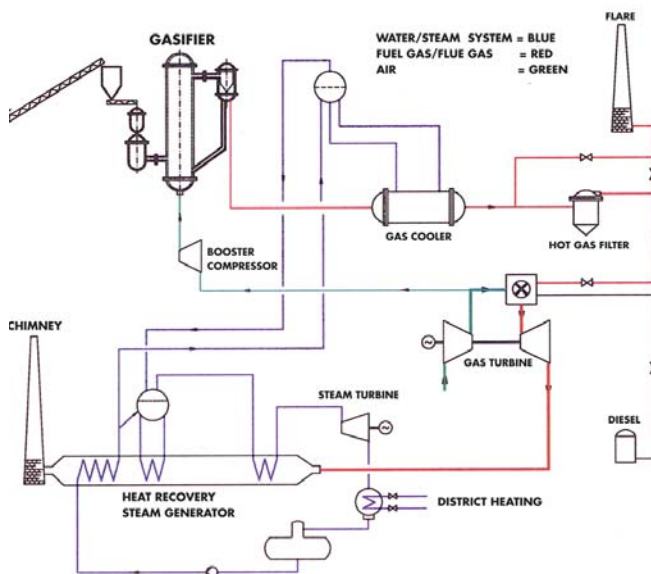


Figura 2. Flow sheet semplificato dell'impianto di gassificazione delle biomasse di Varnamo.

Circa il 10% dell'aria è estratta dalla turbina a gas ulteriormente compressa e quindi iniettata dal fondo del gassificatore. Il combustibile è seccato, pirolizzato e gassificato all'entrata del gassificatore. Il gas prodotto trasporta il materiale del letto (MgO) e il restante materiale carbonizzato (char) in cima al gassificatore e al ciclone, dove la maggior parte del solido è separato dal gas e riimmesso nel gassificatore. Il solido riimmesso in fondo al gassificatore contiene una parte del char che viene bruciato a contatto con l'aria estratta dalla turbina. La combustione mantiene la temperatura necessaria al gassificatore. Dopo il ciclone, il gas prodotto fluisce attraverso uno scambiatore di calore per il raffreddamento ed attraverso un sistema di filtraggio ad alta temperatura. Il sistema di raffreddamento del gas tubolare abbassa la temperatura del gas a 350-400°C. L'unità filtrante (figura 3), costituita da candele metalliche ad elevata resistenza meccanica, trattiene il particolato presente nella corrente gassosa. Inoltre, è stato osservato che la gran parte dei metalli pesanti e di quelli alcalini si trova depositata sul particolato piuttosto che in forma libera. Le ceneri, rimosse dai filtri a candela (per mezzo di pulsi di N₂ in controcorrente) e dal fondo del gassificatore, vengono raffreddate e depressurizzate prima del confinamento. Il gas, privato delle ceneri che possono causare il fouling delle apparecchiature a valle, è bruciato in una camera di combustione ed espanso in una turbina che genera 4.2 MWe di elettricità. La turbina a gas è un'unità industriale Typhoon ABB Alstom Gas Turbine monoalbero. Il sistema di alimentazione di iniezione e di combustione sono stati ridisegnati per lavorare con gas a basso potere calorifico (fino a 5 MJ/nm³). Il gas caldo proveniente dalla turbina è inviato al recupero di calore attraverso un generatore di vapore (HRSG), dove il vapore generato e quello proveniente dal raffreddamento del gas è surriscaldato e quindi alimentato ad una turbina a vapore (40 atm, 455°C), che genera 1.8 MWe. L'impianto è inoltre equipaggiato con un bruciatore a Diesel ed un camino, utilizzati durante lo start up o durante prove sperimentali che potrebbero danneggiare la turbina.

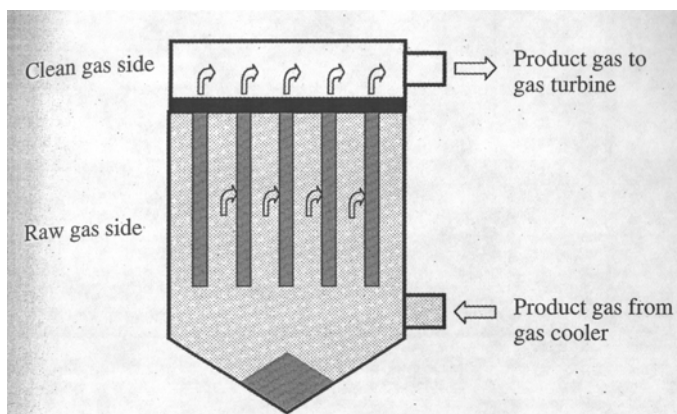


Figura 3. Schema del sistema filtrante ad alta temperatura.

Alcuni dati tecnici dell'impianto di Varnamo

Input di Combustibile: 18 MWe
 Efficienza elettrica netta: 32% (6 MWe)
 Efficienza netta totale: 83% (9 MWe)
 Condizioni di gassificazione: 18 atm / 950 °C
 Pressione del vapore: 40 atm / 455 °C
 Potere calorifico (gas): 5 MJ/m³n

Sistema analitico

Durante il funzionamento dell'impianto di Värnamo, una vasta serie di analisi sono state effettuate sui residui solidi (ceneri), sui combustibili, sulla corrente gassosa in uscita dal gassificatore e su quella emessa nell'atmosfera.

Le analisi in continuo della corrente gassosa in uscita dal gassificatore (Figura 4) sono state effettuate tramite gascromatografia (GC), per la determinazione di H₂, N₂, H₂O, CO, CO₂, metano, etano, etilene, acetilene, benzene, toluene e naftalene, spettroscopia infrarosso (FT-IR), per analizzare le peci e l'ammoniaca, ed infine un sistema a fibra ottica fornito da Opsis (basato sulla spettroscopia IR/UV) ha permesso di identificare ammoniaca, ossidi di azoto, acqua, naftalene, metano e CO e CO₂. I campioni per le analisi in discontinuo della corrente gassosa sono stati raccolti mediante un sistema sequenziale di bottiglie riempite con differenti soluzioni, in modo da assorbire in ognuna una differente sostanza (ammoniaca, HCN, HCl, peci, alcali, H₂S). La quantità di polvere presente è stata determinata gravimetricamente in base alla quantità deposta in un certo tempo in un filtro pesato posto all'uscita del ciclone.

Le analisi in continuo della corrente gassosa in uscita dalla canna fumaria sono state effettuate tramite un analizzatore multicomponente (Mekos MCS100CD), basato sulla spettroscopia infrarosso per determinare N₂O, NO, NO₂, CO, CO₂, SO₂ e O₂. In aggiunta, sono state condotte analisi in discontinuo per la determinazione dei metalli pesanti (ad eccezione del mercurio, sono stati tutti assorbiti in una soluzione di acido nitrico e analizzati tramite spettroscopia al plasma; il mercurio è stato invece assorbito in due soluzioni, una di permanganato di potassio e l'altra di sodio carbonato ed esaminate successivamente tramite fluorescenza atomica), delle diossine (assorbimento e successiva analisi per gascromatografia-gasmassa, GC-MS), degli idrocarburi incombusti (mediante rilevatore ad ionizzazione di fiamma, FID) e della polvere (metodo gravimetrico).

Le analisi della composizione e del contenuto energetico del combustibile e delle ceneri raccolte sono state affidate a laboratori esterni.

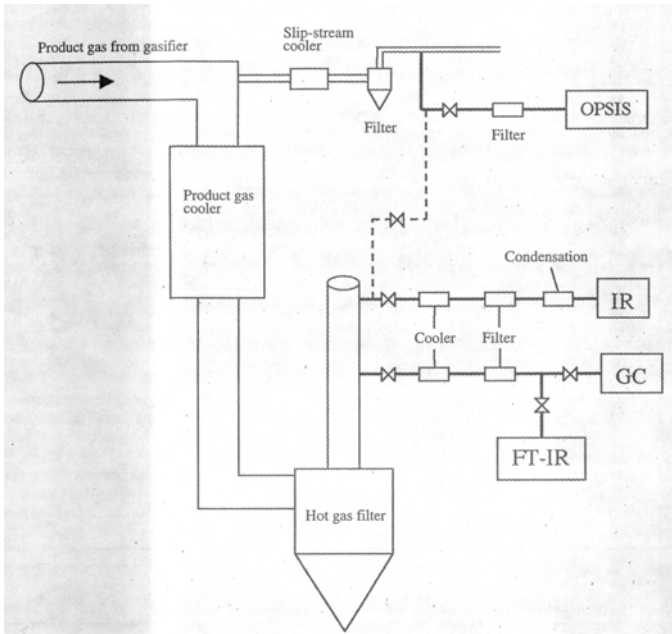


Figura 4. Sistema per l'analisi in continuo della corrente in uscita dal gassificatore.

IL NUOVO IMPIANTO

Come già riportato, le modifiche all'impianto (figura 5) mirano a produrre una miscela di gas di sintesi ricca in idrogeno che possa essere utilizzata come intermedio per i processi a valle che producono combustibili per i trasporti. In particolare metanolo, dimetiletere (DME), benzine sintetiche (GTL) e idrogeno.

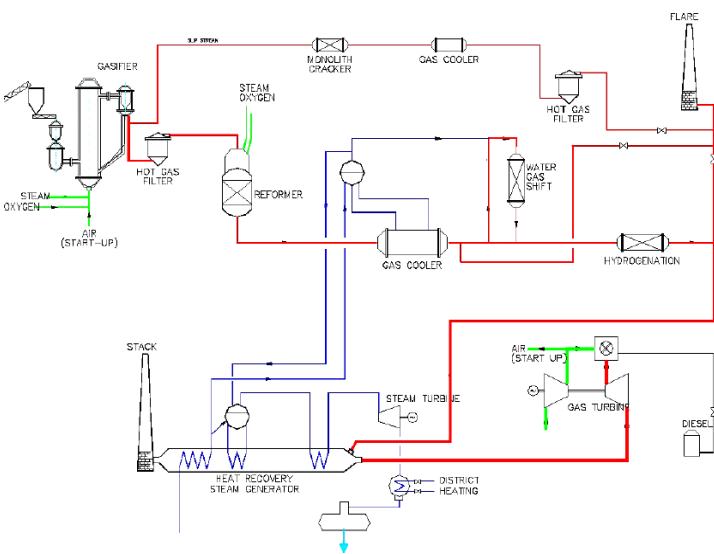
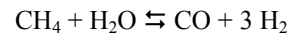
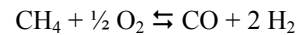


Figura 5. Flow sheet dell'impianto di Värnamo con le modifiche proposte nel processo CHRISGAS.

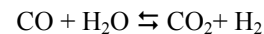
A tale scopo è evidente l'opportunità di lavorare con un gas poco diluito che faciliti la purificazione ed i processi di produzione di combustibili a valle, e quindi la necessità di far operare l'impianto di Värnamo con ossigeno sotto pressione piuttosto che con aria. La modifica impone un aumento delle procedure e dei sistemi di sicurezza del gassificatore soprattutto nella parte di alimentazione delle biomasse. Inoltre l'ottimizzazione del gassificatore con l'alimentazione ad ossigeno sarà uno dei punti importanti del piano di implementazione dell'impianto. La miscela uscente dal gassificatore dopo il ciclone è inviata ad un processo di filtrazione ad alta temperatura (ca 700-750°C) che è in fase di sviluppo nei laboratori di Vaxjo e di Delft. I gas uscenti (soprattutto H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄ ed idrocarburi superiori) dopo filtrazione vengono inviati all'impianto di reforming che aumenta la produzione di idrogeno e CO e riduce drasticamente la presenza di idrocarburi (soprattutto metano) e di pecci. L'affidabilità del processo di steam reforming



è severamente influenzata dalla efficacia del processo di abbattimento delle polveri sottili che possono disattivare il catalizzatore. Pertanto qual ora il processo di gas cleaning non si dimostrasse efficiente, potrebbe essere presa in esame l'ossidazione parziale non catalitica.



I due processi differiscono significativamente per le condizioni in cui sono condotti. Infatti, lo steam reforming, fortemente endotermico ($\Delta H = 206.3 \text{ kJ/mol}$), avviene a temperature comprese fra gli 850 ed i 900°C ma necessita di un apporto di calore dall'esterno. L'ossidazione parziale avviene a temperature superiori ai 1300°C, ma l'esotermicità del processo ($\Delta H = -35.6 \text{ kJ/mol}$) permette alla reazione di autosostenersi. Tuttavia, l'elevato rapporto H₂/CO nello steam reforming permette di avvicinarsi al rapporto ottimale (H₂/CO = 2 mol/mol) richiesto dalle reazioni a valle (Fisher Tropsch, MeOH, DME), al contrario l'ossidazione parziale rende necessario un apporto consistente del processo di water gas shift condotto in un reattore a valle



In virtù di queste considerazioni risulta preferibile sperimentare la fattibilità del processo di steam reforming e la stabilità del catalizzatore utilizzato.

PROCESSO DI STEAM REFORMING

Il processo di steam reforming è attualmente il metodo più utilizzato per la produzione di idrogeno dal gas proveniente dalla pirolisi delle biomasse [8]. Sebbene i catalizzatori a base di metalli nobili (Ru, Rh) siano più attivi del Ni e meno influenzati dalla formazione di coke, essi non vengono utilizzati nelle applicazioni industriali a causa del loro costo [9]. Il principale problema che si deve affrontare in un processo di steam reforming è infatti la formazione di coke, che si deposita preferenzialmente sulla superficie del catalizzatore, disattivandolo. Il meccanismo di formazione di carbone come la strategia per ridurla sono stati ampiamente discussi in letteratura [10,11].

Il processo di steam reforming è stato studiato in un impianto di laboratorio utilizzando catalizzatori a base di Ni di tipo commerciale che prevede la supportazione del Ni su ossidi misti MgO-Al₂O₃. Questi catalizzatori sono utilizzati in impianti di reforming del metano in cui la reazione è condotta con tempi di contatto di 2-4 secondi e con rapporti H₂O/CH₄ variabili da 1.7 a 4, dove l'eccesso di vapore permette di limitare fortemente la formazione di coke. In condizioni ottimali la vita del catalizzatore è di diversi anni ed il processo risulta estremamente affidabile, sebbene aumenti nel tempo il parametro ΔT_{eq} ovvero, la differenza fra la T di uscita e la temperatura di equilibrio calcolata dalle concentrazioni dei gas in uscita. La ragione è sostanzialmente da attribuirsi alla diminuzione della dispersione del Ni ed in particolare all'aumento delle dimensioni delle particelle di Ni che abbassano il turn over number del catalizzatore. Tuttavia, all'interno dei processi di reforming non abbiamo la presenza di polveri né di potenziali veleni (solfati e cloruri di K e Ca, metalli pesanti, H₂S) per il catalizzatore. Lo steam reforming è stato condotto in un impianto di laboratorio alimentando gas naturale e vapore con un tempo di contatto di 4 secondi e con un rapporto molare H₂O/CH₄ 2.5 ad una pressione di 10 atm utilizzando le condizioni del processo di reforming delle biomasse, ovvero con una temperatura di uscita di 860°C. L'impianto di laboratorio riportato in figura 6 prevede l'utilizzo di 10 cc di catalizzatore e l'analisi on line dei gas. Inoltre può operare fino ad una pressione di 20 atm e con la possibilità di variare considerevolmente le condizioni operative per investigare gli effetti delle singole variabili.

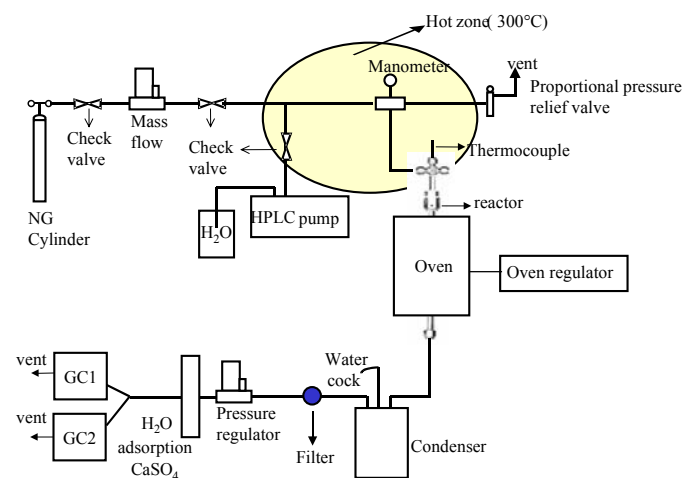


Figura 6. Impianto di laboratorio per lo steam reforming.

I catalizzatori sono stati caratterizzati al fine di studiarne le caratteristiche chimico fisiche della struttura e della fase attiva. A tale scopo sono stati utilizzate tecniche quali diffrazione a raggi X (per la determinazione delle fasi), porosimetria (per misure di area superficiale, volume, dimensione media e distribuzione dei pori del supporto) riduzione in programmata di temperatura (TPR, per analizzare la riducibilità della fase attiva) e termogravimetria (per studiare l'evoluzione termica del precursore del catalizzatore e la deposizione di ceneri nei campioni dopo reazione). In futuro

si eseguiranno misure di chemiassorbimento di H₂, per avere informazioni sulla dispersione della fase attiva e sulla dimensione media delle particelle metalliche. In figura 7 è riportato il diffrattogramma ad ampio angolo di un catalizzatore di reforming a base di Ni su MgO-Al₂O₃ registrato dopo reazione, dove, oltre a quelli tipici del supporto [12], sono visibili riflessi attribuibili alla fase Ni e NiO.

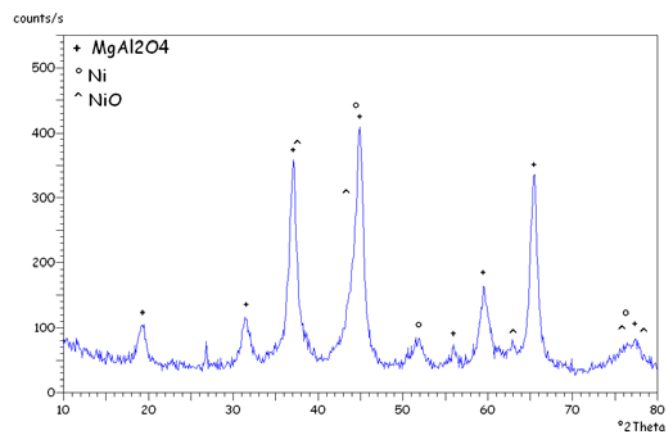


Figura 7. Diffrattogramma RX di un catalizzatore di reforming a base di Ni su MgO-Al₂O₃ registrato dopo reazione.

L'attività catalitica di questo campione in funzione del time-on-stream è riportata in figura 8, dove si osservano alti valori di conversione del metano e selettività in CO ed H₂, mentre la selettività in CO₂ rimane piuttosto bassa. Tali prestazioni sono risultate stabili almeno fino a 14 h di reazione. Questi risultati positivi confermano la bontà della scelta di catalizzatori a base di Ni su supporto MgO-Al₂O₃ nel processo di produzione di idrogeno mediante steam reforming del gas proveniente dalla pirolisi di biomasse.

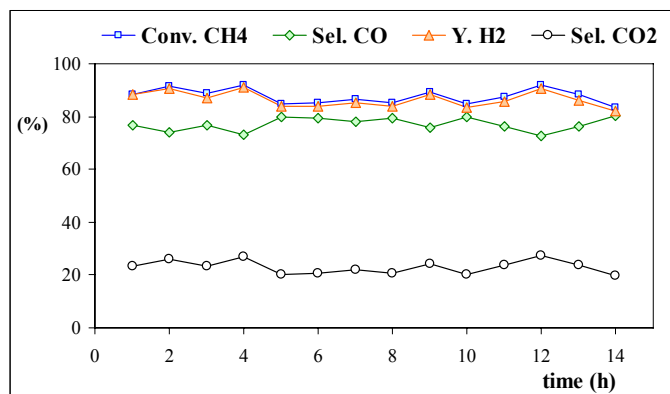


Figura 8. Attività catalitica di un catalizzatore di reforming a base di Ni su MgAl₂O₄ ($V_{cat} = 10$ cc, $P = 10$ atm, $T_{out} = 860^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ s, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2.5$ mol/mol).

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross, Fuel Processing Technology, vol. 73, pp. 155-173, 2001.
- [2] A.V. Bridgwater, Fuel, vol. 74, pp. 631-653, 1995.
- [3] L. Devi, K.J. Ptasiński, F.J.J.G. Janssen, Biomass and Bioenergy, vol. 24, pp. 125-140, 2003.
- [4] R. Zhang, R.C. Brown, A. Suby, K. Cummer, Energy Conversion and Management, vol. 45, pp. 995-1014, 2004.
- [5] A.A.C.M. Beenackers, Renewable Energy, vol. 16, pp.1180-1186, 1999.
- [6] C. Courson, E. Makaga, C. Petit, A. Kiennemann, Catal. Today, vol. 63, pp. 427-437, 2000.
- [7] L. Devi, K.J. Ptasiński, F.J.J.G. Janssen, Fuel Processing Technology, vol. 86, pp. 707-730, 2005.
- [8] D. Wang, D. Montané, E. Chornet, Appl. Catal. A, vol. 143, pp. 245-270, 1996.
- [9] D.L. Trimm, Catal. Today, vol. 37 pp. 233-238, 1997.
- [10] L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, Appl. Catal. A, vol. 201, pp. 225-239, 2000.
- [11] J.R. Rostrup-Nielsen, Catal. Today, vol. 37, pp. 225-232, 1997.
- [12] F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Vaccari, J. Mater. Chem., vol. 12, pp.3296-3303, 2002.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Progetto CHRISGAS della Commissione Europea (contratto n°: SES6-CT-2004-502587) per il supporto finanziario.