

# Attualità

## LE ALTERNATIVE AL METANO CHE ARRIVA CON I GASDOTTI DALL'ESTERO. Nota 4 - Produzione di biometano per pirogassificazione di rifiuti legnosi e idrogenazione del biogas così ottenuto

**Carlo Giavarini<sup>a</sup>, Massimiliano Livi<sup>b</sup>, Ferruccio Trifirò**

<sup>a</sup>Esperto del Consiglio Superiore dei Lavori Pubblici (LLPP)

per il gas naturale e gli idrocarburi

<sup>b</sup>Project Manager Graziella Green Power, Arezzo (IT)

*La presente nota è dedicata agli impianti, dimostrativi e pilota, di pirogassificazione di rifiuti legnosi e organici per la produzione di syngas e successiva sua purificazione e idrogenazione a biometano, realizzati in Europa e in Italia. Due impianti dimostrativi sono stati costruiti uno a Göteborg (Svezia) e un altro ad Alkmaar (Olanda); due impianti pilota sono stati realizzati uno alla Casaccia (Roma) e l'altro a Saint-Fons (Francia), rispettivamente. Nel mondo esistono solo impianti dimostrativi e pilota, a causa dell'alto costo della purificazione del syngas prodotto, purificazione necessaria per eliminare i residui (polveri e tar) e permettere la sua idrogenazione a biometano. È recente la notizia che il primo impianto industriale al mondo sarà realizzato a Le Havre (Francia) dall'azienda italiana NextChem, entro il 2025.*

### Premessa

In alcune note precedenti sono state analizzate le possibili alternative al metano che arriva dall'estero con i gasdotti; ciò tramite:

- 1) la realizzazione in Italia di rigassificatori del GNL che arriva via nave [1];
- 2) la produzione di biometano per digestione anaerobica di rifiuti organici e successiva purificazione del biogas ottenuto [2];
- 3) lo stoccaggio di metano in strutture geologiche sotterranee, onde conservare il metano nei periodi nei quali è meno usato [3].

In questa nota si esaminerà la produzione di syngas per pirogassificazione di rifiuti lignocellulosici e organici solidi, e successiva idrogenazione a biometano. Questa rivista si è occupata a più riprese della pirogassificazione a syngas di biomasse lignocellulosiche, ma mai è stata esaminata la produzione di biometano. Non ci risulta che esistano impianti industriali in Italia e nel mondo: sono noti solo impianti dimostrativi. Riportiamo nel seguito i titoli degli articoli pubblicati su questa rivista, per dare un'idea dell'utilizzo attuale del biogas ottenuto per pirogassificazione: "Gas di sintesi da pirolisi e gassificazione di biomasse lignocellulosiche" [4]; "Chi ha paura della gassificazione di biomasse" [5]; "Gassificazione di legna vergine per la produzione di energia elettrica e calore" [6]; "Pirogassificazione di biomasse per produrre energia" [7]. Nell'ultimo articolo citato sono state riportate notizie su alcuni tra gli impianti di pirogassificazione di residui legnosi provenienti da scarti della lavorazione forestale, costruiti in Italia negli ultimi anni per produrre energia elettrica e calore da utilizzare *in situ*. Inoltre, a seguito della costruzione di un impianto di pirogassificazione di rifiuti legnosi, utilizzato per produrre energia e calore per la cittadina di Varnamo (Svezia) [8], uno degli Autori di

quest'articolo ha partecipato nel passato a un progetto europeo per realizzare la purificazione del syngas ottenuto [9, 10]. Lo scopo era quello di ottenere un gas di sintesi da utilizzare per produrre *in situ* dimetiletere (carburante per motori diesel), tecnologia alternativa a quella di cui si parla in questa nota: bastava cambiare il catalizzatore di idrogenazione, per ottenere biometano; il problema maggiore era, infatti, la purificazione del syngas. I titoli dei due lavori relativi al progetto e che sono significativi per il contenuto di quest'articolo sono i seguenti: "Pt-Rh/MgAl(O) catalyst for the upgrading of biomass generated synthesis gas" [9] e "Production of Syngas by biomass gasification: the Crisgas project" [10].

### **Tecnologie di pirogassificazione per produrre biogas e sua trasformazione in biometano**

Il processo di pirogassificazione può essere suddiviso in quattro fasi: essiccamento della carica, pirolisi, ossidazione/riduzione (gassificazione) e purificazione parziale. La pirolisi è un trattamento della biomassa, fra 650-750 °C in assenza di ossigeno, con tempi di contatto inferiori al secondo; si produce un gas contenente CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub> (ca. 85%), un liquido (ca. 5%) e un solido (ca. 5-10%). La gassificazione è l'ossidazione fra 1000 e 1300 °C, in difetto di ossigeno, del bio-olio e del catrame ottenuto nella fase di pirolisi. La parziale purificazione del syngas consiste nell'eliminazione di alcuni sottoprodotti, come polveri (carbonella vegetale o biochar), ceneri e catrami. Il biogas ottenuto viene inviato a un motore a combustione interna (più raramente a una turbina) per produrre energia. Il calore prodotto dal motore a combustione interna viene utilizzato sia per essiccare la biomassa, sia per fornire calore ad altre utenze (teleriscaldamento); anche il calore derivante dal raffreddamento del processo, nonostante sia a temperatura più bassa può essere recuperato ed utilizzato per essiccare altra biomassa.

Tra i coprodotti del syngas ci sono tracce di CH<sub>4</sub> e di altri idrocarburi, paraffinici e aromatici, a seconda della tecnologia e della materia prima utilizzata; altri composti, come NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl, sostanze organiche e impurezze varie devono essere eliminati prima dell'idrogenazione a biometano. Inoltre, le impurezze di natura organica devono essere trasformate in CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. La produzione del syngas non diffonde alcuna emissione in atmosfera e non produce rifiuti liquidi pericolosi. Il syngas ottenuto viene utilizzato oggi in vari impianti in Italia e in Europa, per la produzione di energia elettrica e calore. Il syngas purificato potrebbe essere utilizzato anche in camere di combustione, in sostituzione di una quota parte del metano (es.: laterizi). Esiste in Italia, come si dirà, un impianto pilota per la purificazione del syngas e la sua idrogenazione a biometano.

### **La produzione di biometano**

La produzione di biometano per idrogenazione avviene previa purificazione del syngas, per eliminare le impurezze che disattiverrebbero il catalizzatore di idrogenazione, e anche per trasformare i residui organici a syngas. In seguito, sono descritti tre impianti realizzati in Europa e un impianto pilota italiano basato su tecnologie diverse dalle precedenti.

### **La produzione di biometano a Göteborg**

A Göteborg (Svezia) è stato realizzato il primo impianto dimostrativo per la produzione di syngas per pirogassificazione di biomasse lignocellulosiche e idrogenazione successiva del biogas ottenuto. L'impianto, denominato "Gobigas", è entrato in funzione nel dicembre 2014, con la produzione di 20 mW/h di biometano (2200 Nm<sup>3</sup>/h) [11, 12]. Il processo, piuttosto articolato e complesso, è riportato nelle Fig. 1 e 2, dove sono mostrate, rispettivamente, la produzione di biogas dalla biomassa e la idrogenazione del biogas a biometano; i numeri sugli schemi definiscono le varie sezioni dell'impianto.

In Fig. 1 sono presenti le seguenti sezioni:

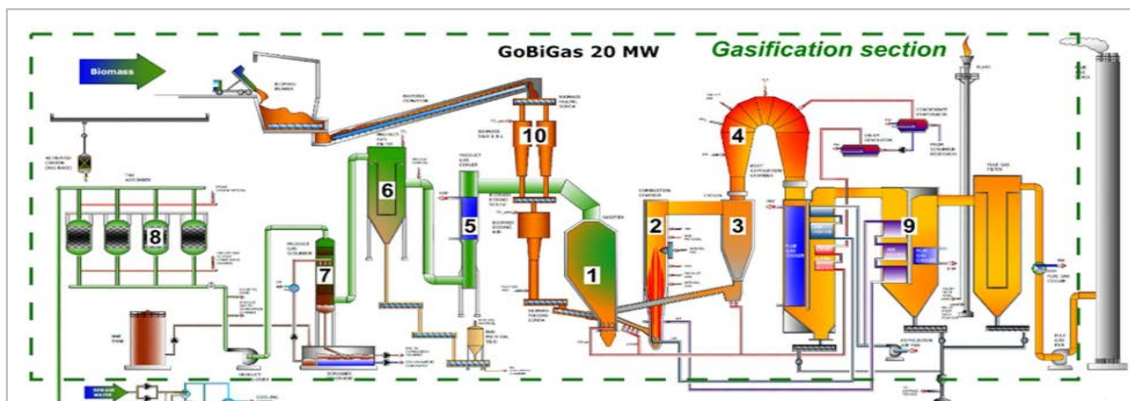


Fig. 1 - Gobigas: sezione di pirogassificazione della biomassa

- 1) reattore a letto fluido dove entra la biomassa (scarti di bosco o di altri processi dell'industria del legname) e l'acqua, e avviene la pirolisi a syngas e catrame;
- 2) reattore a letto fluido, alimentato da catrame e aria, dove avviene la gassificazione per produrre CO<sub>2</sub> e il calore necessario al primo letto di pirolisi;
- 3) ciclone per eliminare la maggior parte del catrame e delle ceneri;
- 4) post-combustore per ossidare completamente il gas che esce dal gassificatore;
- 5) impianto di raffreddamento del syngas a 160-230 °C;
- 6) filtro a maniche per eliminare le polveri più fini;
- 7) scrubber con estere metilico di colza (RME) per rimuovere completamente gli aromatici pesanti;
- 8) diversi impianti di adsorbimento con carboni attivi, per eliminare benzene e toluene;
- 9) impianto di depurazione dei fumi;
- 10) tramogge di carico.

In Fig. 2 sono presenti le seguenti sezioni:

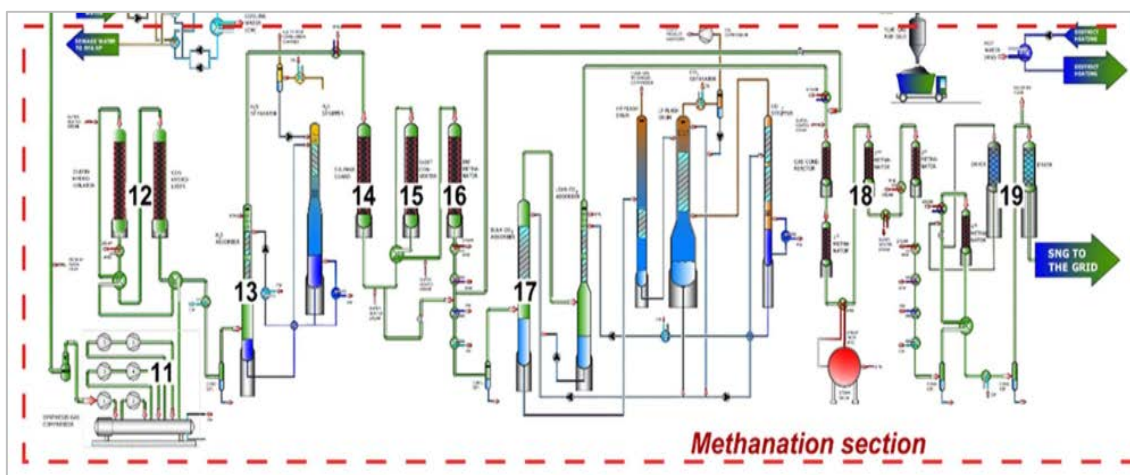


Fig. 2 - Gobigas: sezione di produzione di biometano

- 11) compressori per inviare il syngas alla produzione di biometano. Il syngas prodotto dopo tutti questi passaggi ha la seguente composizione media: H<sub>2</sub> (38,30%), CO<sub>2</sub> (21,40%), CO (20,82%), CH<sub>4</sub> (9,87%), CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> (2,36%);
- 12) idrogenazione di olefine e di COS per eliminare lo zolfo, produrre H<sub>2</sub>S ed eliminare eventuali tracce di cloruri;
- 13) scrubber per eliminare H<sub>2</sub>S e una parte di CO<sub>2</sub> con una soluzione di ammina;
- 14) letto adsorbente per rimuovere tutte le tracce di H<sub>2</sub>S non rimosse nell'impianto precedente;

- 15) reattore di trasformazione del CO a CO<sub>2</sub> con acqua, per aumentare la quantità di H<sub>2</sub> da utilizzare a valle;
- 16) reattore di pre-metanazione, che funge da reformer per gli idrocarburi più pesanti del metano onde trasformarli in CO e H<sub>2</sub>, e anche per trasformare una parte del CO e della CO<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub>;
- 17) impianto di eliminazione di CO<sub>2</sub> per assorbimento su una soluzione di ammina;
- 18) reattore catalitico di metanazione per trasformare CO e CO<sub>2</sub> a metano;
- 19) essiccatore per eliminare l'acqua dal biometano, prima dell'immissione nella rete del gas naturale.

La composizione finale volumetrica del syngas è la seguente: CH<sub>4</sub>>94%, N<sub>2</sub><3,5%, CO<sub>2</sub><2,5%, H<sub>2</sub><2%, CO<0,1%, NH<sub>3</sub><20 ppm.

### La produzione di biometano ad Alkmaar

Ad Alkmaar (Olanda) nel 2015 è stato inaugurato un impianto di produzione di biometano da 2,6 milioni di m<sup>3</sup>/anno, denominato Bio-SNG, mediante pirogassificazione di rifiuti legnosi e successiva idrogenazione del syngas ottenuto; un primo impianto dimostrativo era andato in marcia nel 2008 e un precedente pilota nel 2004. L'impianto del 2015 (Fig. 3) è stato realizzato con diverse tecnologie, che hanno il nome dato dalle aziende che le avevano sviluppate [12, 13]. La tecnologia



Fig. 3 - Schema del processo di Alkmaar

“Milena”, si basa sulla pirogassificazione della biomassa legnosa con vapore e ossigeno in un solo reattore, dove le reazioni di pirolisi e di gassificazione sono però separate (Fig. 4). Questa tecnologia ha il vantaggio di separare lo scarico dei fumi di combustione dal biogas, che così non viene diluito con l'azoto dell'aria e con la CO<sub>2</sub> della combustione. Il calore al reattore di gassificazione viene trasportato dal reattore di combustione, che utilizza il catrame; questo viene trasferito nella zona di gassificazione del reattore, dopo la separazione del biogas. Il biogas ottenuto ha la seguente composizione media: CO (34%), CO<sub>2</sub> (17%), CH<sub>4</sub> (15%), H<sub>2</sub> (24%), CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> (5%), BTX (1%), N<sub>2</sub> (3%), C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S (1%).

La tecnologia “Olga” consiste nella separazione del catrame dal biogas mediante raffreddamento, filtrazione e ossidazione parziale; il catrame, dopo il raffreddamento, viene rimosso e riciclato nel reattore di combustione.

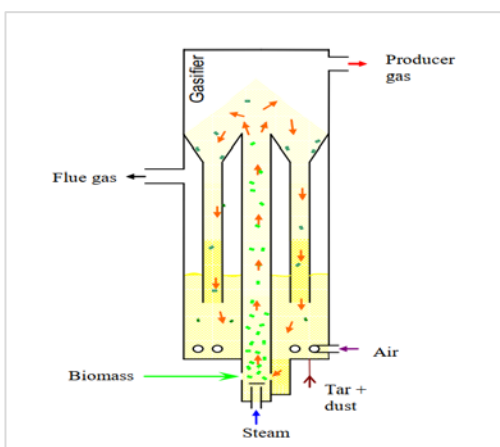


Fig. 4 - Impianto di Alkmaar: schema del pirogassificatore (tecnologia Milena)

La tecnologia “ESME” [14], che realizza l’ulteriore purificazione del syngas e la idrogenazione di CO e CO<sub>2</sub> a metano, avviene tramite i seguenti passaggi: idro-desolforazione a 300 °C per produrre H<sub>2</sub>S e idrocarburi; uso di un adsorbente per eliminare H<sub>2</sub>S e HCl (per proteggere il catalizzatore di metanazione); pre-reforming a 500-600 °C, per trasformare gli alcani superiori in metano e syngas, con catalizzatore a base di nichel; eliminazione dell’85% di CO<sub>2</sub> tramite uno scrubber con ammina; metanazione del syngas purificato e dell’eccedenza di CO<sub>2</sub>; eliminazione dell’acqua per congelamento. Sulla carta, questo processo sembra più semplice di quello svedese.

### La produzione di biometano alla Casaccia (Roma)

Un impianto sperimentale di produzione di biometano per pirogassificazione e idrogenazione è stato realizzato alla Casaccia (Roma) da ENEA nel 2018. Trattasi di un pilota, integrato con la tecnologia “Power to Gas” per produrre idrogeno mediante elettrolisi dell’acqua; ciò per aumentare l’idrogenazione di CO e CO<sub>2</sub> a metano. Il biometano prodotto è detto SNG (Gas Naturale Sostituito) e l’impianto è stato denominato “Gessica” [15, 16].

L’impianto comprende le seguenti sezioni (Fig. 5): un reattore di pirolisi a letto fisso, a corrente ascensionale, che utilizza pellet di legno e svolge una prima depurazione del gas; uno scrubber con biodiesel per eliminare le ulteriori tracce di catrame; un combustore del catrame, che produce l’energia per il reattore di pirolisi; altri sistemi di depurazione del biogas, come uno scrubber con H<sub>2</sub>O; reattori di idrogenazione di CO e CO<sub>2</sub> a biometano (Bio-SNG); un impianto elettrolitico di produzione dell’idrogeno per i reattori di idrogenazione. Il prodotto finale contiene il 97% di CH<sub>4</sub>.

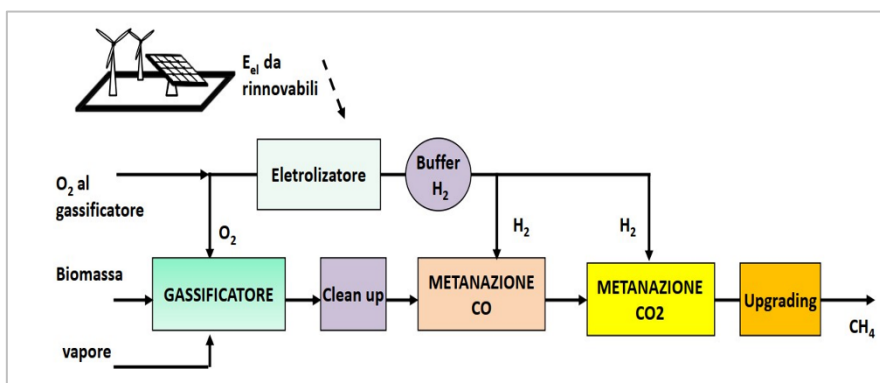


Fig. 5 - Schema a blocchi dell'impianto presso la Casaccia (Roma)

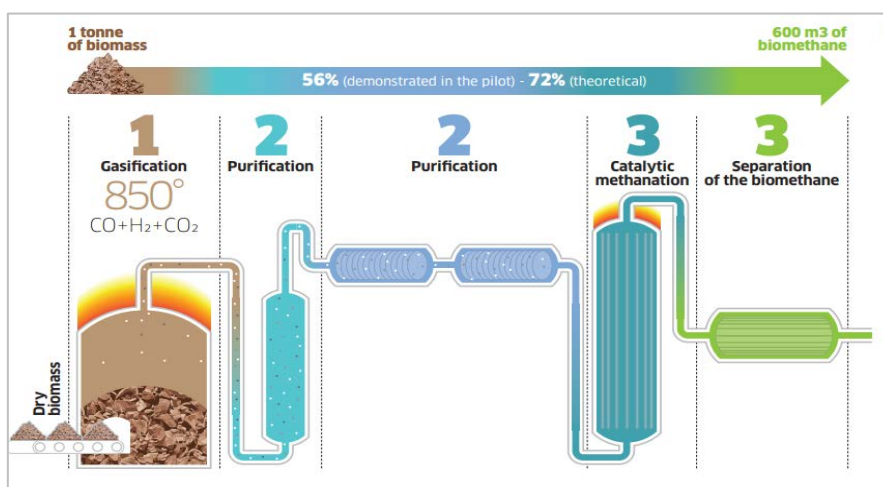


Fig. 6 - Schema del processo di Saint-Fons



### **La produzione di biometano a Saint-Fons**

Un impianto pilota di produzione di biometano per pirogassificazione di rifiuti lignocellulosici e anche di rifiuti agro-alimentari solidi (Fig. 6) è stato realizzato nel gennaio 2018 a Saint-Fons (presso Lione, in Francia) da parte dell'azienda Engie, con la tecnologia "Gaya" [17, 18]. I rifiuti trattati sono stati raccolti in un raggio di 50-70 km da Saint-Fons. L'impianto produce il 55-75% di metano e il 20-45% di CO<sub>2</sub>. La separazione di CO<sub>2</sub> viene fatta con membrane, dopo la sintesi di metano.

### **Conclusioni**

Attualmente, solo una quota minore del biometano nel mondo è ottenuta dalla pirogassificazione di biomasse legnose e successiva idrogenazione, mentre il 90% è ottenuto dall'upgrading del biogas ottenuto dalla digestione anaerobica di rifiuti organici (agricoli, animali, organici urbani, sottoprodotti delle industrie agricole). Il biogas ottenuto per gassificazione di rifiuti legnosi è essenzialmente utilizzato per produrre energia elettrica e calore. Il problema maggiore della produzione, da esso, di biometano è costituito dagli alti costi di purificazione del biogas; ciò è facilmente intuibile osservando la complessità dell'impianto svedese di Göteborg, che è stato descritto in maggiore dettaglio. L'aumento attuale del prezzo del metano, se persistente, potrebbe rendere interessante anche questa tecnologia di produzione. È confortante un recente annuncio del 18 luglio 2022: l'azienda italiana NextChem, attiva nel settore della *green chemistry* e della transizione energetica e controllata dal gruppo italiano Maire Tecnimont, costruirà entro il 2025 presso il porto di Le Havre (Francia) il primo impianto industriale al mondo di produzione di biometano per pirogassificazione, utilizzando la tecnologia "Gaya", con la produzione annua di 15,4 milioni di m<sup>3</sup> di biometano [19]; il relativo impianto pilota era stato realizzato, come sopra visto, a Saint-Fons.

### **Bibliografia**

- [1] C. Giavarini, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2022, **9**(2),4.
- [2] C. Giavarini, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2022, **9**(3), 4.
- [3] C. Giavarini, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2022, **9**(4), 4.
- [4] S. Albertazzi, F. Basile, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2006, **88**(1), 64.
- [5] M. Livi, *La Chimica e l'Industria Web*, 2014, marzo-aprile.
- [6] M. Livi, I. Magrini, *La Chimica e l'Industria*, 2016, **98**(2), 46.
- [7] M. Livi, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria online*, 2021, **5**(4), 52.
- [8] K. Ståhl, M. Neergaard, *Biomass and Bioenergy*, 1998, **15**(3), 205.
- [9] S. Albertazzi, F. Basile *et al.*, *Energy & Fuel*, 2009, **23**(1), 573.
- [10] F. Trifirò, M. Sanati *et al.*, CIGR Section VI International Symposium on Food and Agricultural Products: Processing and Innovations, Napoli, 24-26 settembre 2007.
- [11] [The GoBiGas Project Demonstration of the Production of Biomethane from Biomass via Gasification Göteborg Energi - In English \(goteborgenergi.se\)](https://www.goteborgenergi.se)
- [12] H. Thunman, C. Gustavsson *et al.*, *Energy Science and Engineering*, 2019, **7**(1), 217.
- [13] [ECN Wood to biomethane demonstration project in The Netherlands](https://www.ecn.nl/en/wood-to-biomethane-demonstration-project-in-the-netherlands)
- [14] [Gasification plant soon to be built in Alkmaar the Netherlands European Biogas](https://www.ecn.nl/en/gasification-plant-soon-to-be-built-in-alkmaar-the-netherlands-european-biogas)
- [15] [P. Deiana \*et al.\*, Modellazione dell'impianto Gessica per la produzione di SNG integrato con la tecnologia power to gas](https://www.ecn.nl/en/p-deiana-et-al-modellazione-dellimpianto-gessica-per-la-produzione-di-sng-integrato-con-la-tecnologia-power-to-gas)
- [16] [P. Deiana \*et al.\*, Attività sperimentale di produzione di SNG](https://www.ecn.nl/en/p-deiana-et-al-attivita-sperimentale-di-produzione-di-sng)
- [17] [Gaya \(projetgaya.com\)](https://www.projetgaya.com)
- [18] [Biomethane, a green energy | Gaya \(projetgaya.com\)](https://www.projetgaya.com)
- [19] [Biometano da scarti del legno: in Francia il primo progetto commerciale al mondo | Materia Rinnovabile | Renewable Matter](https://www.renewablematter.com/en/2022/07/18/biometano-da-scarti-del-legno-in-francia-il-primo-progetto-commerciale-al-mondo/)