

Biomasse lignocellulosiche: dalla combustione alla gassificazione supercritica

Di Mario A. Rosato

L'utilizzo della biomassa è sicuramente uno dei pilastri delle politiche europee per il raggiungimento degli obiettivi di riduzione delle emissioni di gas serra per il 2020. Esistono però due alternative di trasformazione tecnologica della biomassa: il suo utilizzo puramente energetico ed il suo utilizzo come materia prima sostitutiva del petrolio per la produzione di materie plastiche, solventi, lubrificanti ed altri prodotti industriali. In questo articolo passeremo in rassegna le tecnologie attualmente disponibili e le ricerche in corso per consentire lo sfruttamento energetico delle biomasse lignocellulosiche, ritenute le più sostenibili in quanto solitamente si tratta di prodotti di scarto, non in competizione con la produzione alimentare. La scarsa biodegradabilità della lignina, componente per il 25 ÷ 30% delle biomasse legnose, comporta che la sua trasformazione industriale sia quasi esclusivamente limitata ai processi di tipo fisico-chimico. Si definiscono tre livelli di tecnologia di sfruttamento energetico delle biomasse lignocellulosiche, detti di prima, di seconda e di terza generazione, i quali analizzeremo nei successivi paragrafi.

Tecnologia di prima generazione: la combustione

L'uso del fuoco è la tecnologia energetica più antica, controllata dall'uomo da almeno 400.000 anni. L'Italia è uno dei principali consumatori mondiali di legna da ardere, con 27,3 milioni di tonnellate bruciate nel 2013 secondo uno studio della AIEL (Associazione Italiana dell'Energia dal Legno). Secondo il rapporto ISTAT pubblicato a dicembre 2014, il 14,5% delle famiglie italiane utilizza legna, cippato o pellet per riscaldarsi. Stando dunque al suddetto rapporto, l'obiettivo fissato dal PAN (Piano di Azione Nazionale per le energie rinnovabili) per il 2020 relativo alle biomasse solide non solo risulta già raggiunto, bensì addirittura superato. Infatti, assumendo un potere calorifico inferiore pari 3,4 MWh/t per la legna da ardere e di 4,6 MWh/t per i pellet, si può dedurre che, solamente all'interno delle abitazioni italiane, nel 2013 siano state risparmiate almeno 5,8 kTEP (migliaia di tonnellate equivalenti di petrolio) di energia fossile grazie all'impiego di biomasse solide. L'obiettivo per il 2020 corrispondeva invece a 5,254 kTEP, come previsto dal PAN, che teneva in considerazione tutti i possibili ambiti d'impiego – non solo quello residenziale –.

Nonostante il progresso tecnologico nella produzione di stufe e caldaie a biomassa solida, la combustione di quest'ultima continua ad avere un impatto ambientale negativo, rappresentato dall'emissione di materiale particolato fino e di aromatici incombusti. Secondo uno studio condotto in Finlandia, pubblicato dalla ACS (*American Chemical Society*) nella rivista *Energy&Fuels*, la composizione chimica dei fumi varia con le fasi del processo di combustione. Ad ogni aggiunta di combustibile solido (cippato nel caso di studio finlandese) alla camera di combustione, la proporzione di CO e particelle fini nei fumi aumenta vertiginosamente, diminuendo poi man mano che la combustione procede fino ad una nuova aggiunta di cippato. I finlandesi hanno scoperto che la composizione chimica del materiale particolato varia durante il suddetto processo, distinguendosi fino a cinque diverse varietà di molecole, chiamate dagli scopritori con i seguenti nomi: "simil-idrocarburi", "composti organici ossidati di bassa volatilità", "composti organici da biomassa in combustione", "idrocarburi policiclici

aromatici” e “aromatici”. I due ultimi, ritenuti i più dannosi per l’ambiente e la salute, si formano durante la combustione incompleta, cioè nei momenti in cui viene aggiunto del combustibile solido alla camera di combustione, e negli impianti in cui il dosaggio di aria non è correttamente regolato (caminetti e stufe tradizionali a tiraggio naturale).

Tecnologia di seconda generazione: la pirolisi

Il processo di pirolisi o distillazione secca è noto sin dall’antichità e consiste nel sottoporre la biomassa a temperature dell’ordine di 300 – 500 °C, in assenza di ossigeno. Una volta evaporata l’umidità naturale della biomassa, la lignina e la cellulosa si decompongono per effetto della temperatura, formando un *cocktail* di vapori di idrocarburi e gas, la cui composizione va dalle semplici molecole CO e CH₄ fino ai componenti più pesanti, i quali costituiscono due fasi ben distinte: il catrame -composto da idrocarburi leggeri e acqua- e la pece, materia di aspetto bituminoso, composta da idrocarburi a catena lunga insolubili in acqua. La pece e il catrame sono sostanze diverse nelle loro caratteristiche fisico-chimiche,, ma nel gergo tecnico delle biomasse solide vengono accomunate sotto il nome inglese *tar*. Tradizionalmente lo scopo principale della pirolisi era, ed è tuttora in molti paesi del terzo mondo, la produzione di carbone di legna. Nel Centro-Nord dell’Europa e negli USA, sin dal XVIII secolo diventarono comuni i forni per carbonizzazione, nei quali veniva recuperata la frazione più volatile dei gas da pirolisi (metanolo, chiamato anticamente “spirito di legno”, acido acetico, trementina, terpene) e la pece, utilizzata per calafatare le navi di legno. Il resto (CO, CH₄ ed idrocarburi non condensabili) veniva bruciato sul posto per produrre il calore necessario a mantenere la reazione. Nel XX secolo sono stati realizzati impianti in cui la distillazione frazionata dei gas da pirolisi dà come risultato diverse sostanze di valore energetico: metanolo, terpene, butanolo, trementina e via dicendo fino al cosiddetto “bio-olio”. Quest’ultimo è un olio combustibile in apparenza simile al *fuel oil*, ma rispetto agli idrocarburi fossili presenta un grave difetto che ne limita il suo utilizzo: contiene proporzioni variabili di ossigeno, il quale lo rende acido, quindi corrosivo, e di conseguenza ne limita l’utilizzo negli impianti, in particolare nei motori a pistone in alluminio. Per poter utilizzare il bio-olio come sostituto del gasolio dobbiamo sottoporlo ad un processo di idrogenazione, il quale aumenta il costo e la complessità all’impianto, e in parte vanifica il bilancio energetico dell’intero processo.

Il processo di pirolisi offre un minore potenziale energetico, comparato con quello di gassificazione che verrà descritto in seguito, perché circa il 45% della biomassa pirolizzata rimane allo stato solido in forma di carbone. Tale caratteristica presenta un vantaggio ambientale importante: il carbone residuo, chiamato *biochar* nella letteratura scientifica, non è facilmente biodegradabile e quindi non ritorna all’atmosfera sotto forma di CO₂. Aggiungendolo ai terreni agricoli aiuta a migliorarne la capacità di ritenzione idrica e dei nutrienti, costituendo inoltre un *carbon sink*, cioè, diventa carbonio fissato nel terreno in modo permanente, utile a contrastare l’effetto serra. Grazie ad un recente studio, condotto nell’ambito del progetto di ricerca REFERTIL (www.refertil.info), si è riscontrato che il *biochar* di origine vegetale influenza poco l’assorbimento dei nutrienti da parte delle piante, ma quello prodotto con ossa animali, oltre ad essere un ottimo sistema per la sterilizzazione dei rifiuti dei macelli (di classe A, B e C) si è rivelato un ottimo fertilizzante a base di fosforo, da aggiungere al terreno o da mischiare con altri ammendanti.

Un gruppo di ricercatori dell'*Imperial College* di Londra ha studiato come migliorare la qualità del gas da pirolisi per semplificare gli impianti utilizzatori e per favorire l'immobilizzazione di carbonio in forma di *biochar*. L'obiettivo della ricerca era ridurre il contenuto di *tar* nel gas da pirolisi mediante l'azione catalitica di diversi materiali di basso costo, quali sabbia, sabbia mista a calce viva e sabbia mista a dolomite calcinata. Il risultato più importante dello studio è la dimostrazione che non esiste un processo universale di pirolisi: a seconda del tipo di biomassa è necessario aggiustare le temperature di processo. Fra tutti i catalizzatori testati, all'*Imperial College* per ottimizzare la qualità finale del gas, la miscela di sabbia e dolomite calcinata è risultata la migliore, perché lascia un contenuto di *tar* residuo inferiore al 5% della massa iniziale pirolizzata.

Un altro processo, classificato come di seconda generazione, è la produzione di etanolo a partire da sostanze lignocellulosiche. Si tratta di un processo ibrido, in quanto la prima fase consiste in un trattamento fisico-chimico, detto saccarificazione, il quale converte la cellulosa in zuccheri, i quali vengono poi convertiti in etanolo mediante fermentazione ad opera dei lieviti. Rimane comunque una frazione della biomassa -compresa fra il 25 ed il 35% della massa iniziale- costituita da lignina, la quale tradizionalmente veniva bruciata per ricavare l'energia termica necessaria per il processo di saccarificazione, ulteriore fermentazione e distillazione. Attualmente esistono diverse linee di ricerca tendenti a recuperare altri prodotti anche dalla lignina, i quali rientrano nella categoria chiamata "di terza generazione" e verranno illustrati nel paragrafo successivo.

Tecnologie di terza generazione: la gassificazione , il trattamento supercritico e la saccarificazione enzimatica

Un processo simile alla pirolisi si chiama gassificazione, nel quale i gas risultanti dalla decomposizione pirolitica della biomassa vengono fatti reagire con vapore d'acqua surriscaldato.

La miscela gas-vapore viene portata a circa 1000 °C , temperatura alla quale avvengono reazioni chimiche che danno come risultato un gas con basso contenuto di *tar*, chiamato *syngas* o *producer gas*. Il *syngas* è composto prevalentemente da CO , CO₂ e H₂, con piccole percentuali di CH₄ e di altri idrocarburi leggeri. Il *syngas*, ottenuto a partire da biomasse e aria è caratterizzato da un basso PCI (potere calorifico inferiore) ossia compreso fra 4 e 6 MJ/Nm³, e nonostante ciò il basso contenuto di sostanze acide lo rende più interessante del gas ottenuto da pirolisi, in quanto non è corrosivo. L'utilizzo più sostenibile ed energeticamente efficiente del *syngas* è la combustione diretta, più pulita rispetto a quella della biomassa solida, poiché , almeno teoricamente, produce solo CO₂ e vapor d'acqua . La presenza di NOx dipende dalla biomassa: se si utilizzano biomasse lignocellulosiche i fumi conterranno solo piccole percentuali di NOx, la quale si forma per l'elevata temperatura del processo. Nel caso della gassificazione di letame, di pollina e di altre biomasse ad alto contenuto di azoto, è inevitabile la formazione di grandi quantità di NOx; per tali ragioni le "centrali a biomassa" sono state oggetto di proteste indiscriminate da parte di comitati cittadini. Il *syngas* può essere utilizzato in macchine a combustione interna, idealmente nelle turbine a gas, ma più comunemente in motori a pistone specialmente concepiti per la costruzione di piccoli impianti, di potenza in genere inferiore a 200 kW. Un altro utilizzo del *syngas* è la produzione di carburanti liquidi sintetici mediante il processo *Fischer-Tropf*, il quale consiste nel far passare il *syngas* ad alta

temperatura e pressione attraverso un reattore riempito con un catalizzatore metallico, tipicamente ferro, cobalto o rutenio. A seconda della composizione del catalizzatore si ottengono diversi tipi di idrocarburi.

Esistono quattro tecnologie di base per la gassificazione della biomassa:

1. Gassificatori tipo *updraft* o controcorrente, nei quali la biomassa viene caricata dall'alto e l'aria comburente immessa dal basso. Malgrado i processi in controcorrente siano teoricamente i più efficienti, solo il 2,5% dei gassificatori in funzione utilizza questa tecnica, perché nella pratica si riscontra che il *syngas* così prodotto contiene molto catrame.
2. Gassificatori di tipo *downdraft*, nei quali la biomassa e l'aria vengono immessi dall'alto mentre il *syngas* e la cenere vengono separati nel punto più basso. Il *syngas* prodotto con questa tecnologia contiene poco catrame, ma per contro la sua temperatura e contenuto di polveri risultano più elevati rispetto al processo precedente, comportando maggiore complessità dell'impianto per la purificazione del prodotto. Il 75% degli impianti in funzione risponde a questa tipologia costruttiva.
3. Gassificatori a letto fluidizzato. Si tratta di una variante evoluta del sistema *updraft*, richiedente però una granulometria della biomassa ed un controllo della portata molto precisi. Questa tipologia costruttiva è in genere adottata solo in grossi impianti.
4. Gassificatori a letto fluidizzato circolante. Si tratta di una variante del sistema precedente. Entrambe le tipologie a letto fluidizzato costituiscono il 20% del totale degli impianti in funzione.

La lignina, il sottoprodotto principale dell'industria della carta di alta qualità, è un polimero composto da catene cicliche di fenilpropano, sul quale si sono concentrati gli sforzi della ricerca per depolimerizzarlo con lo scopo di ricavare idrocarburi. Un primo approccio, studiato in Giappone, consiste nella reazione della lignina con acqua allo stato supercritico, ovvero ad una pressione e temperatura dei fluidi superiori a quelle che caratterizzano il *punto critico*, uno stato termodinamico nel quale liquido e vapore risultano indifferenziati. Un fluido supercritico è capace di sciogliere alcune sostanze come se fosse un solvente liquido, e di diffondersi attraverso la materia solida come se fosse un gas. Il punto critico dell'acqua corrisponde ad una temperatura di 373,94 °C e 217,7 bar. Al di sopra di tali condizioni di pressione, e temperatura, e in funzione del tempo di reazione, il trattamento supercritico della biomassa può produrre un gas con contenuto di idrogeno superiore a quello del *syngas* convenzionale, e per questo motivo il processo descritto riceve il nome di "gassificazione supercritica". Secondo uno studio condotto in Giappone, variando le condizioni supercritiche si possono pilotare le reazioni di depolimerizzazione della biomassa, arrivando a produrre fino al 49% di idrocarburi liquidi. Un recente studio condotto in Cina dimostra che è possibile depolimerizzare la lignina mediante un trattamento con soluzione di soda caustica (NaOH) in acqua ad alta temperatura e pressione (ma in condizioni subcritiche), ottenendo un bio-olio simile a quello che si otterrebbe mediante pirolisi. Il bio-olio viene poi sottoposto ad un processo di idrogenazione mediante una soluzione di acido ortofosforico (PO₄H₃) in acqua, il cui risultato finale è una conversione del 97% della lignina in idrocarburi. Il vantaggio della soluzione cinese rispetto alla depolimerizzazione supercritica è il minore costo dei reattori e minore input energetico, in quanto la pressione e la temperatura sono decisamente inferiori al punto critico.

Per concludere la nostra panoramica di tecnologie applicate alla biomassa lignocellulosica, non possiamo non menzionare l'etanolo di terza generazione, il cui processo produttivo è radicalmente diverso dai processi di gassificazione descritti finora, perché avviene in condizioni "dolci" cioè a pressione e temperatura quasi ambiente, e ricorrendo alle biotecnologie. Nella produzione di etanolo di terza generazione la saccarificazione della lignina e la cellulosa è il risultato dell'azione di enzimi specifici, detti appunto cellulasi e lignasi (o ligninasi). Detti enzimi vengono estratti da particolari specie di funghi e di batteri mediante processi biotecnologici. Il vantaggio del metodo enzimatico rispetto ai processi di seconda generazione è l'eliminazione degli acidi o alcali forti dalla catena produttiva, rendendo l'ambiente di lavoro più sicuro per i lavoratori e meno inquinante. Comparato con i processi di gassificazione supercritica, i reattori per processi enzimatici risultano più economici proprio perché le pressioni e temperature in gioco sono vicine a quelle dell'ambiente. Per contro, i costi produttivi aumentano rispetto ai processi di seconda generazione perché gli enzimi sono prodotti di alto valore. Gli enzimi agiscono in genere più efficacemente in soluzioni acide, allo stesso modo che i lieviti che fermentano gli zuccheri, per cui una variante del processo di produzione dell'etanolo di terza generazione ancora in fase di ricerca prevede l'aggressione della biomassa mediante enzimi e la fermentazione del *liquore* risultante, entrambe all'interno dello stesso reattore ed in modo quasi simultaneo.