



COMBUSTIBILI “GREEN” DA RIFIUTI ED ENERGIE RINNOVABILI

Questo articolo descrive un processo innovativo per la valorizzazione dei rifiuti solidi con matrice carboniosa. Il processo, applicabile alla frazione indifferenziata e umida come pure a plastiche non riciclabili e a combustibili da rifiuto (CDR), è in grado di produrre combustibili eco-sostenibili attraverso l'uso di energie rinnovabili.

Introduzione

Il problema dello smaltimento dei rifiuti si sta facendo sempre più pressante. Sebbene da anni siano state sviluppate tecnologie per la lavorazione e la valorizzazione dei rifiuti, a oggi è ancora estremamente complicato sfruttare efficacemente tali tecnologie e al tempo stesso ottenere un consenso sociale. Attualmente, infatti, i più comuni metodi di trattamento dei rifiuti soffrono del problema delle emissioni di sostanze nocive nell'ambiente e, per questo, incontrano l'ostilità della popolazione che vive nelle vicinanze dei siti dove dovrebbero sorgere i relativi impianti. Inoltre, molti dei trattamenti dei rifiuti non comportano un significativo guadagno dal punto di vista energetico. In questo articolo viene presentato un processo innovativo di trattamento di rifiuti solidi a matrice carboniosa, con ridotto impatto ambientale ed elevata valorizzazione energetica. In primo luogo, il processo sviluppato non comporta emissioni gassose inquinanti da parte dell'impianto di trattamento, quali, ad esempio, diossine. Il processo consente, inoltre, una piena valorizzazione del rifiuto, producendo combustibili gassosi eco-sostenibili, come idrogeno e/o biometano, il cui valore energetico risulta superiore a qualsiasi combustibile direttamente ricavabile dal rifiuto stesso (ad es. CDR o altri materiali plastici eterogenei non facilmente riciclabili come il plasmix). Infine, il processo consente l'immagazzinamento di energia rinnovabile utilizzando lo stesso rifiuto quale mezzo di stoccaggio dell'e-

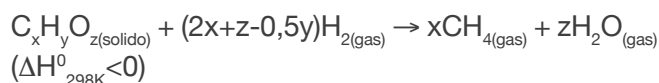
nergia sotto forma di combustibili eco-sostenibili. Nel complesso, il processo permette di recuperare energia da rifiuti parzialmente differenziati (da cui vengono eliminati vetro e metalli) e di produrre, a discrezione, idrogeno e/o biometano. Secondo la normativa italiana, tra le fonti rinnovabili vengono inclusi anche biomasse e rifiuti inorganici e organici; pertanto tali prodotti (H_2 e CH_4) sono da considerarsi come “combustibili verdi”, perché ottenuti con l'utilizzo di una fonte energetica rinnovabile (ad es. energia solare) e rifiuti, senza comportare l'emissione d'inquinanti nell'ambiente.

Descrizione del processo

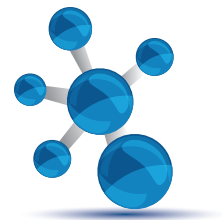
Processi di idrogassificazione

A differenza dei comuni processi di gassificazione e combustione, il processo si basa su uno stadio di “idrogassificazione” (HG) che consiste nel trattare il rifiuto grezzo (anche umido) con idrogeno.

La possibilità di produrre metano attraverso l'idrogassificazione dei rifiuti a matrice carboniosa è nota da tempo. La reazione chimica, a partire da un materiale con formula generica $C_xH_yO_z$ è la seguente:



Il processo è generalmente condotto con eccesso di idrogeno e, quindi, in atmosfera riducente; ciò permette di limitare drasticamente la formazione di

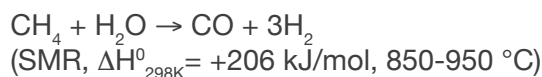


composti tossici, quali ad esempio diossine e furani. Questo trattamento rientra tra i processi “*waste-to-energy*”, in quanto permette la trasformazione di un rifiuto in un combustibile di ampio utilizzo (gas naturale sintetico) che può essere considerato di natura “verde” in quanto ricavato da una biomassa. Il gas prodotto ha caratteristiche molto simili a quelle del gas naturale e, in relazione alle condizioni operative adottate, può essere immesso nella rete del metano direttamente o attraverso semplici ulteriori processi di purificazione.

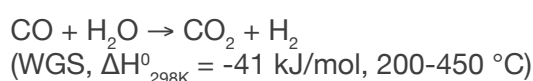
Steam reforming del metano

L'idrogeno necessario per alimentare il processo di idrogassificazione può essere generato all'interno dello stesso processo mediante uno stadio *steam reforming* (SMR) di nuova generazione alimentato mediante energie rinnovabili e senza combustione, quindi ad “emissioni zero”.

Ad oggi la quasi totalità dell'idrogeno prodotto è ottenuta mediante *steam reforming* del metano (generalmente gas naturale) mediante un processo termo-catalitico con catalizzatori a base di nichel, basato sulla seguente reazione chimica:



Il metano alimentato viene pertanto purificato dai contaminanti (possibili disattivanti per i catalizzatori utilizzati) e miscelato con vapor d'acqua prima di entrare nel reattore catalitico. La reazione è molto endotermica ed è comunemente realizzata in grossi forni industriali dove si raggiungono le elevate temperature di processo mediante combustione di combustibili gassosi. La miscela prodotta, costituita da CO e H₂ (gas di sintesi), viene raffreddata e inviata a reattori di *Water-Gas Shift* (WGS) dove si realizza la seguente reazione che consente di convertire il CO in CO₂ e incrementare, così, la produzione di idrogeno:



Nonostante sia il processo di produzione di idrogeno con maggiore diffusione industriale e maggiori

rese di conversione, lo SR soffre del limite dell'elevata endotermicità. A tale riguardo, da diversi anni si sta valutando la possibilità di alimentare il processo di *steam reforming* con calore ad “emissioni zero”, ad esempio attraverso quello derivato da impianti solari o da elettricità prodotta da altre fonti a basso impatto ambientale [1, 2].

Processo integrato

In Fig. 1 è mostrato uno schema semplificato del processo nel caso in cui il trattamento del rifiuto a matrice carboniosa viene interamente destinato alla produzione di idrogeno.

Il metano prodotto nell'idrogassificazione viene pertanto trattato in un processo di reforming termo-catalitico sostenuto con calore proveniente da fonti rinnovabili (*reforming* elettrico oppure *reforming* solare) ottenendo i seguenti prodotti:

- CO₂ in forma concentrata (differentemente da quella ottenuta da combustione) facilmente separabile per essere eventualmente trasportata e riutilizzata;
- idrogeno (H₂) in quantità superiori rispetto a quanto necessario per il processo di idrogassificazione.

Ne deriva, quindi, una produzione “netta” di idrogeno che potrebbe essere immesso in un mercato emergente fortemente promosso dal piano di resilienza, ad es. nel settore della mobilità sostenibile o in processi “*hard to abate*”.

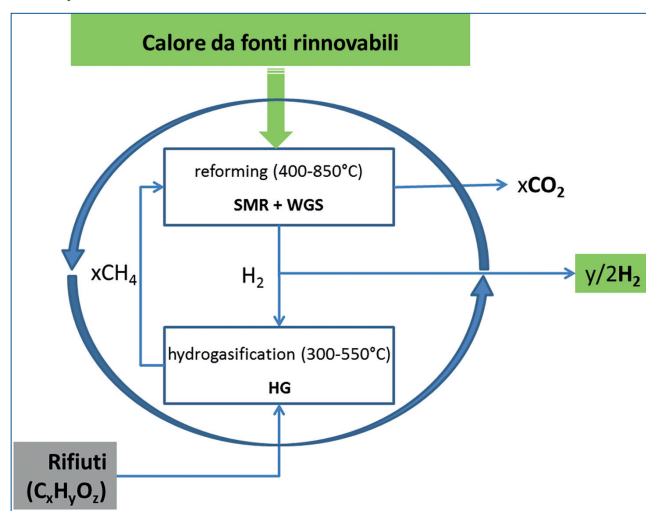


Fig. 1 - Schema semplificato del processo di conversione dei rifiuti in idrogeno

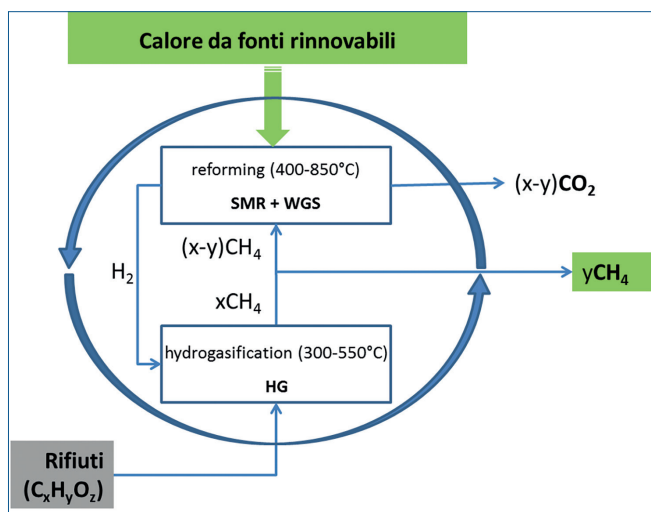


Fig. 2 - Schema semplificato del processo di conversione dei rifiuti in metano

In Fig. 2 è mostrato uno schema dello stesso processo, questa volta destinato alla produzione di metano: in tal caso soltanto una frazione del CH_4 prodotto nell'idrogassificatore verrà inviata al *reforming*, ovvero quella che consente di generare l'idrogeno necessario per sostenere l'idrogassificazione stessa, ottenendo così una produzione "netta" di metano da immettere nell'attuale mercato energetico (rete gas o per autotrazione).

Nelle Fig. 1 e 2 non è indicata l'eventuale aggiunta di acqua, che sarebbe vaporizzata nel processo di *steam reforming* (SMR + WGS), qualora l'umidità già presente del rifiuto fosse insufficiente. Va inoltre precisato che la corrente gassosa ricca in metano prodotta nell'unità HG potrebbe contenere tracce di inquinanti (ad es. acido cloridrico, ammoniac, acido solfidrico ecc.) provenienti da composti clorurati, azotati e solforati presenti nel rifiuto grezzo. Tali impurità verranno abbattute prima che la corrente gassosa arrivi al reattore di *reforming*.

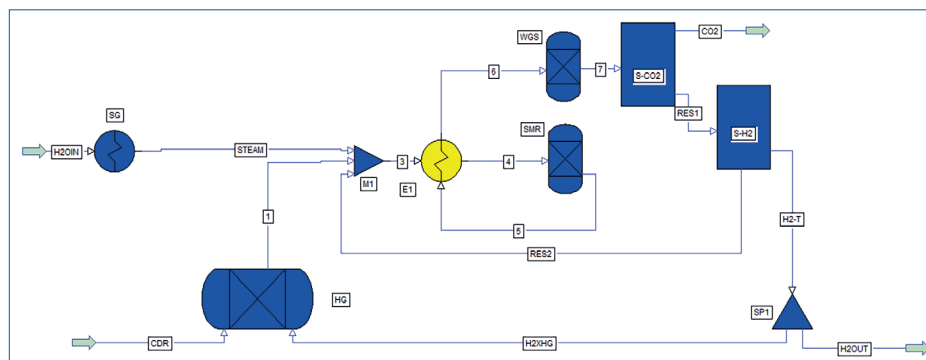


Fig. 3 - Flow sheet del processo

Il problema del processo tradizionale di termovalorizzazione dei CDR deriva dalle limitazioni ad utilizzare materiali esenti da composti clorurati perché questi ultimi nella combustione sono tra i principali responsabili della formazione di diossine; l'utilizzo dell'idrogassificazione a basse temperature (sotto $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e preferibilmente $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) dovrebbe ridurre o eliminare del tutto questo problema [3, 4].

Va evidenziato inoltre che lo stesso impianto potrà essere utilizzato in modo flessibile per ottenere la produzione di solo idrogeno, solo metano, oppure miscele metano/idrogeno a composizione controllata.

Analisi preliminare

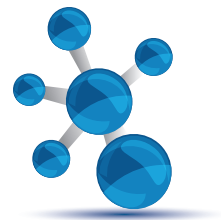
La Fig. 3 mostra il *flow sheet* del processo destinato alla sola produzione di idrogeno. L'analisi è stata effettuata utilizzando il programma di simulazione d'impianto PRO/II™ [5] che permette di determinare le composizioni dei prodotti delle reazioni di idrogassificazione di un ipotetico rifiuto a matrice carboniosa (in questo caso associabile a un CDR) con l'idrogeno, assumendo che vengano raggiunte le condizioni di equilibrio termodinamico.

La composizione tipica del CDR può variare molto in base alla sua provenienza. La Tab. 1 assume una composizione di un CDR che potrebbe derivare da una massa eterogenea nella quale prevale una frazione organica con composti polimerici come polietilene, polipropilene, polietilentereftalato (PET), polivinilcloruro (PVC), polimeri azotati (soprattutto derivati da tessuti, come nylon) e solforati, oltre a sostanze aromatiche.

Dal punto di vista chimico, la complessità e l'eterogeneità del CDR alimentato è stata modellizzata considerando una miscela di composti di riferimento ideali di varia natura, i quali possiedono gli stessi gruppi funzionali presenti genericamente

Composizione elementare	CDR % in peso
C	55,2%
O	37,4%
H	6,5%
N	0,6%
S	0,1%
Cl	0,2%

Tab. 1 - Composizione elementare di CDR secco privo di ceneri (*dry ash free*)



in tali materiali, ovvero catene alifatiche, anelli aromatici e gruppi esterei, tracce di composti organici clorurati, azotati e solforati.

Si assume che il reattore HG operi a 300 °C e 10 bar e che le unità a valle del reattore operino a 10 bar, trascurando le perdite di pressione delle correnti attraverso le varie unità. Inoltre, le prestazioni del reattore HG sono state analizzate secondo criteri di minimizzazione dell'energia libera dell'intero sistema, i cui prodotti, oltre a quelli presenti nel CDR di partenza e all'idrogeno, possono essere CH₄, H₂O, CO, CO₂, HCl, NH₃, H₂S.

La corrente ricca in CH₄ uscente dal reattore HG è miscelata con vapor d'acqua surriscaldato a 250 °C e 10 bar. Alla stessa miscela è, inoltre, aggiunta una corrente gassosa contenente eventuali residui di H₂ non recuperato, oltre a CH₄ e CO non convertiti rispettivamente nei reattori SMR e WGS. In più, si assume che il reattore SMR sia alimentato con una corrente gassosa caratterizzata da un rapporto molare "steam-to-carbon" H₂O/CH₄ pari a 3,0. Infine, è stato stabilito che i reattori SMR e WGS operino a 850 °C/10 bar e 350 °C/10 bar, rispettivamente.

Qualora la corrente in uscita dall'idrogassificatore contenga un tenore eccessivo di potenziali inquinanti o veleni per i catalizzatori dei reattori SMR e WGS (ad es. composti azotati, clorurati, solforati ecc.), si renderà necessaria la presenza di un'unità di purificazione per abbatterne il contenuto. È preferibile che tale unità di purificazione operi a temperature elevate (>200 °C) allo scopo di evitare la condensazione del vapore d'acqua residuo con gli ovvi vantaggi in termini di produttività ed efficienza energetica.

La corrente in uscita dal reattore WGS è inviata ad un'unità di separazione che estrae CO₂ gassosa trasportandola all'esterno dell'impianto; la miscela gassosa purificata da CO₂ è inviata ad un'unità di separazione ed estrazione dell'idrogeno. La corrente residua, composta da H₂ non recuperato, acqua, CH₄ e CO non reagiti, viene fatta ricircolare nel reattore SMR.

Dall'analisi preliminare del *flow sheet* risulta un rapporto ponderale tra CDR alimentato e idrogeno prodotto pari a 10:3 (circa 10 t/giorno di CDR possono produrre 3 t/giorno di H₂).

Nel complesso il processo richiede 30,58 MWh/giorno (=1.274 kW) di potenza da fonte termica rin-

novabile per produrre una quantità di combustibile "pulito" corrispondente ad una potenza di 93,36 MWh/giorno (=3.890 kW) calcolata considerando il potere calorifico (inferiore) dell'H₂. Il processo comporta pertanto un "guadagno netto" superiore al 200% in termini di valorizzazione dell'energia rinnovabile, molto superiore rispetto a quanto ottenibile con i processi di produzione d'idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua.

Il processo presenta un'elevata efficienza energetica. Infatti, considerando un CDR con potere calorifico dell'ordine dei 23-31 MJ/kg, 10 t/giorno corrispondono a un input di potenza termica pari a 2.600-3.600 kW che equivale ad un'efficienza energetica di conversione di "energia rinnovabile + CDR" a "idrogeno" compresa tra l'80% e il 99%. Sebbene si tratti di un'efficienza "teorica" (non tiene conto ad es. dei consumi elettrici e di rendimento reale di alcune unità di processo) i risultati ottenuti sono incoraggianti per futuri sviluppi.

In questa simulazione, solo il 33% dell'H₂ prodotto è riciclato per alimentare il reattore di idrogassificazione, mentre il restante 67% rappresenta la produzione netta di idrogeno.

Lo schema sopra esaminato si riferisce all'applicazione di un processo di *steam reforming* ad elevate temperature, dove plausibilmente l'apporto termico a 850 °C verrebbe fornito per via elettrica e/o termica da fonti preferibilmente rinnovabili. Uno schema di processo in cui il reforming avvenga a bassa temperatura (<600 °C) mediante un reattore a membrana (ad es. tecnologia CoMETHy [1, 2]), porterebbe i seguenti ulteriori vantaggi:

- possibilità di stoccaggio del calore mediante sali fusi per un migliore sfruttamento della fonte (elettrica/termica) rinnovabile;
- produzione di una corrente con maggiore concentrazione in CO₂, quindi con più agevole rimozione e confinamento della CO₂ prodotta mediante l'unità di separazione di CO₂;
- riduzione del calore da fornire al reattore SMR grazie alla sua combinazione con il reattore WGS in un singolo reattore.

Questo processo comporta il grande vantaggio di poter trattare anche rifiuti in forma umida. Una tale possibilità consentirebbe di far operare il reattore HG in modo quasi autotermico (azzeramento del calore da rimuovere) con un più agevole controllo della temperatura e riduzione dei costi d'impianto.

In altre parole, l'H₂O presente nel CDR di partenza potrebbe assorbire il calore di reazione del reattore HG, essere vaporizzata e, quindi, ridurre il carico termico al generatore di vapore oltre a consentire una riduzione dei costi d'impianto per il recupero termico dal reattore HG che potrebbe essere gestito in maniera quasi autotermica. Va, infine, rilevato il vantaggio di ridurre o eliminare i reflui liquidi del processo che spesso costituiscono un serio problema ambientale ed un costo elevato di trattamento.

Potenzialità e capacità produttiva

Al fine di valutare le potenzialità del processo produttivo sviluppato, è stato analizzato il caso di un grosso comune metropolitano come quello di Roma che annualmente produce circa 740 mila t di CDR, equivalenti al 22% dei rifiuti conferiti con una media di circa 2.000 t/giorno. Dall'analisi preliminare del processo descritta nella sezione precedente, da un impianto che tratta circa 10 t/giorno di CDR (produzione media di una comunità di 15 mila abitanti), è teoricamente possibile produrre fino a circa 3 t/giorno ($\approx 1.400 \text{ m}^3/\text{h}$) d'idrogeno. Questa capacità produttiva potrebbe generare idrogeno per alimentare più di 100 autobus urbani [6] e 20 impianti di questo tipo, dislocati nei diversi municipi del Comune di Roma, potrebbero generare idrogeno sufficiente ad alimentare complessivamente 2.000 autobus, ovvero la totalità dei mezzi presenti nella città.

La realizzazione di un impianto di smaltimento di tale capacità (10 t/giorno di CDR trattato con produzione di 3 t/giorno d'idrogeno) potrebbe comportare un investimento dell'ordine dei 6 M€; assumendo un risparmio sullo smaltimento del CDR pari a 200 €/t e un ricavo sulla vendita dell'idrogeno di 2 €/kg, si otterrebbero ricavi netti (entrate meno costi operativi) dell'ordine dei 2 M€/anno. Ne risultano pertanto condizioni finanziarie favorevoli in termini di ritorno dell'investimento.

Poiché nel suo complesso il processo converte un rifiuto in un combustibile pregiato come l'idrogeno, si prevede un impatto positivo in termini di circolarità. Come descritto nella sezione precedente, il processo permette anche di immagazzinare energia rinnovabile nel combustibile prodotto. Ipotizzando, invece, di sostenere il processo con elettricità da rete, caratterizzata da un fattore emissivo medio pari a 435 grammi di CO₂ per kWh prodotto, il processo (che consuma 1.274 kWe) comporta emissioni equi-

valenti di CO₂ pari a circa $4,4 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{H}_2}$ più una produzione diretta di CO₂ (circa $8,3 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{H}_2}$) derivante dalla conversione del CDR e facilmente separabile. Tali caratteristiche rendono il processo di produzione d'idrogeno vantaggioso rispetto ai processi di elettrolisi in termini di emissioni di CO₂ qualora il processo fosse alimentato con elettricità da rete elettrica anche nella prospettiva di una significativa riduzione del fattore emissivo medio della rete elettrica.

Prospettive future

L'indice TRL (*Technology Readiness Level*) [7] del processo complessivo descritto in tale articolo dipende dal TRL di diverse tecnologie. Pertanto le prospettive future devono considerare lo sviluppo del TRL dei differenti singoli stadi:

- a) *idrogassificazione dei rifiuti* (TRL 4) - Allo scopo di progettare un reattore pilota per dimostrazioni in scala e ambiente rappresentativo di applicazioni industriali (TRL 6-7), sono in corso studi con l'obiettivo di massimizzare le rese in metano e al tempo stesso azzerare la formazione di composti nocivi [3, 8]. Tuttavia, altri test saranno necessari per definire le condizioni operative (temperatura, pressione, eccesso d'idrogeno ecc.), il sistema catalitico e validare la stabilità del reattore per tempi prolungati (almeno 3.000 ore). Sarà importante studiare in queste prove l'attività del sistema catalitico che può utilizzare catalizzatori commerciali a base di nichel supportato su allumina; altre formulazioni specifiche consistono di Ni su ceria oppure Pt-Ni su supporto di ceria/silice;
- b) *steam reforming alimentato con fonti rinnovabili* (TRL 5) - Nell'ambito del progetto CoMETHy [1, 2] lo *steam reforming* del metano a 550 °C è stato già sperimentato su scala pilota utilizzando calore proveniente da fonte solare (termica) oppure elettrica, utilizzando sali fusi come fluido termovettore e mezzo di stoccaggio del calore. In considerazione dello scenario applicativo, potrebbero essere valutate anche soluzioni differenti, come quella del *reforming* elettrico a temperature più elevate (anche oltre i 750 °C) che, operando in condizioni più vicine al processo tradizionale, non richiederà l'applicazione di membrane o catalizzatori speciali. In futuro sarà necessario ottimizzare l'interfaccia tra il processo chimico e i generatori elettrici;



c) *unità di separazione* (TRL 3-7) - Il processo descritto necessita di unità di separazione di componenti della corrente gassosa:

- 1) abbattimento di tracce di contaminanti (HCl, NH₃, H₂S, ecc.) del metano prodotto nell'idrogassificazione;
- 2) separazione della CO₂ prodotta nel reformer (SMR + WGS).

Per effettuare tali operazioni esistono già tecnologie mature (ad es. setacci molecolari, "pressure swing adsorption" o PSA, ecc. con TRL_≥7). Tuttavia, sarà opportuno esplorare soluzioni innovative (attualmente da TRL 3-4) che possano migliorare l'efficienza dell'intero processo, tra cui la possibilità di effettuare le operazioni di abbattimento contaminanti e separazione di CO₂ a temperature elevate (≥200 °C): queste soluzioni potranno comprendere, ad esempio, l'utilizzo di membrane (per la rimozione di CO₂) oppure di materiali adsorbenti che operano a temperature elevate e che possono rigenerarsi (ad es. per semplice rilascio di pressione);

d) *integrazione di sistema* (TRL 2) - L'ENEA ha già sviluppato e analizzato uno schema di processo completo che vede l'integrazione di tutte le unità previste, tra cui l'idrogassificazione e i reattori di SMR+WGS. È stata inoltre studiata l'integrazione termica tra le diverse unità del processo [9]. Lo schema sviluppato andrà ulteriormente analizzato alla luce dei risultati sperimentali sulle varie operazioni di cui sopra, per poi consentire il design di un impianto dimostrativo su scala pilota (TRL 7).

Conclusioni

In questo articolo è stato presentato un processo innovativo di trattamento di rifiuti solidi con matrice carboniosa, che consente di valorizzare i rifiuti anche indifferenziati e umidi (tra cui plastiche non riciclabili, plasmix, CDR, ecc.) fino al punto di ottenere combustibili eco-sostenibili e al tempo stesso vettori di energie rinnovabili.

A differenza dei comuni processi di gassificazione e combustione, il processo si basa sull'integrazione di un reattore di idrogassificazione con unità di *steam reforming* di nuova generazione (senza combustione). Nel suo complesso il processo richiede la combinazione di diverse tecnologie caratterizzate, ad oggi, da un diverso grado di maturazione; per-

tanto attività di ricerca, sviluppo e dimostrazione su scala pilota saranno necessarie per la messa a punto del processo integrato.

L'analisi del processo dimostra le sue potenzialità quando applicato su larga scala, ad esempio, in contesti urbani dove la stessa gestione dei rifiuti rappresenta una criticità ma potrebbe al tempo stesso determinare un'opportunità per la sostenibilità energetica, ad es. nel settore della mobilità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Giaconia *et al.*, *Planet Hydrogen*, 2021, **1**, 82, <https://www.eai.enea.it/archivio/pianeta-idrogeno.html>
- [2] A. Giaconia *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, **45**, 33088.
- [3] S. Tosti *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 21470, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.117>
- [4] S. Tosti *et al.*, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2017, **4**(8), <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2017.99.8.18>
- [5] AVEVA™ PRO/II™ Simulation 2020 software, <https://www.aveva.com/en/products/pro-ii-simulation>
- [6] <https://www.h2-suedtiroel.com/it/il-centro-idrogeno-di-bolzano>
- [7] https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/other/wp/2018-2020/annexes/h2020-wp1820-annex-g-trl_en.pdf
- [8] S. Tosti *et al.*, "Process for the production of methane from refuse-derived fuel", European Patent Grant EP 3434753, 4 agosto 2021.
- [9] A. Giaconia *et al.*, "Processo e impianto di trattamento dei rifiuti a matrice carboniosa" Domanda di brevetto n. IT102021000018125, 9 luglio 2021.

"Green" Fuels from Wastes and Renewable Energy

This paper presents a new process for the valorization of carbon-rich solid wastes, which can be applied to Refuse Derived Fuels, mixed wastes, non-recyclable plastics, etc. The process allows production of sustainable fuels by the use of renewable energy sources.