



Digestori anaerobici per la produzione di biogas

Antonio Vita, Massimiliano Lo Faro, Massimo Laganà,
Maurizio Minutoli, Lidia Pino, Antonino Salvatore Aricò
CNR - Istituto di Tecnologie Avanzate
per l'Energia "Nicola Giordano"
Messina
antonio.vita@itae.cnr.it

BIOGAS: UN'OPPORTUNITÀ PER LE SOFC

Il biogas è uno tra i più diffusi combustibili rinnovabili. Attualmente è utilizzato per la produzione di energia elettrica e calore con sistemi tradizionali; un utilizzo alternativo e più sostenibile è possibile tramite l'impiego di celle a combustibile ad ossido solido (SOFC).

L'incremento della domanda di energia legata soprattutto alla crescente richiesta dei Paesi economicamente emergenti e la necessità di soddisfare tale domanda in un'ottica di sviluppo sostenibile, richiedono di supportare possibili strategie che consentano un uso più razionale delle fonti primarie disponibili e di sviluppare tecnologie e sistemi di conversione dell'energia ad alta efficienza e basso impatto ambientale. La comunità scientifica internazionale, infatti, è sostanzialmente d'accordo con L'EEA (European Environmental Agency) nel ritenere che la produzione dell'energia (principalmente ottenuta dall'utilizzo di combustibili fossili) rappresenta l'80% delle emissioni totali di gas serra e che quindi i cambiamenti climatici globali registrati negli ultimi decenni siano legati anche all'aumento della concentrazione di questi gas in atmosfera. È evidente, dunque, la necessità di sviluppare un insieme di misure, volte ad un incremento dell'efficienza sia nella produzione che nell'uso dell'energia, ad un incremento dell'uso di fonti rinnovabili e ad un impiego sostenibile delle fonti fossili, capaci di assicurare consistenti riduzioni nella produzione di gas serra.

Negli ultimi anni, gli interventi in materia di politica energetica e ambientale della Comunità Europea (CE) sono stati finalizzati all'aumento dell'integrazione delle risorse rinnovabili con il preesistente sistema energetico europeo [1-3]. In particolare, alcuni strumenti legislativi, hanno trasformato il biogas in uno tra i più diffusi combustibili rinnovabili prodotto da biomasse di diversa provenienza settoriale (zootecnico, agro-industriale, rifiuti organici).

In Italia la normativa sugli incentivi all'autoproduzione di energia elettrica da fonti rinnovabili (certificati verdi) ha suscitato un rinnovato interesse verso gli impianti di biogas. Attualmente, da un recente censimento effettuato dal CRPA (Centro Ricerche Produzioni Animali), gli impianti di biogas in Italia sono 672 di cui 76 in costruzione, le categorie di impianti sono di diverso tipo e trattano varie tipologie di substrati: effluenti zootecnici, scarti organici, colture energetiche (273), fanghi di depurazione civile (121), FORSU-Frazione Organica del Rifiuto Solido Urbano (14), reflui agro-industriali (32), biogas da discariche RU (232) [4]. La composizione del biogas dipende dal substrato di provenienza ma fondamentalmente è costituito da 50-75% (CH₄), 25-45% (CO₂), 2-7% (H₂O) a 20-40 °C, circa 2% (N₂), meno dell'1% (H₂ e H₂S) e tracce di O₂, NH₃, alogenuri e silossani [5-7].

Le modalità di utilizzo del biogas dipendono dalla tipologia dei processi di purificazione scelti per eliminare totalmente o parzialmente le impurezze. Se non viene fatta alcuna purificazione il biogas appena prodotto può essere utilizzato per la produzione di calore usando caldaie presenti nel sito di produzione; se il processo di purificazione è di intensità media l'uso può essere finalizzato alla cogenerazione di energia elettrica e calore in motori a combustione interna o in turbine a gas; se invece le impurezze vengono completamente eliminate, il metano puro potrebbe essere utilizzato come combustibile per veicoli a gas, per la produzione di sostanze chimiche o semplicemente potrebbe essere immesso nella rete di gas e quindi mescolato con il gas naturale di origine fossile.

In Fig. 1 viene riportato un esempio di ciclo e utilizzo del biogas. Una delle problematiche legate alle risorse di biogas è la loro natura locale. Per esempio, residui municipali o di fattorie di media grandezza si traducono in piccole produzioni di potenza che vanno da 5 a 100 kWe. Questo significa che specialmente per le sorgenti più piccole, l'uso di motori a combustione interna o di microturbine comporta una bassa efficienza elettrica (18-25%) ed elevati livelli di rumore e manutenzione [8-10]. Un altro aspetto da considerare è l'impatto ambientale legato al trattamento del biogas in motori tradizionali, infatti, la quantità di gas dannosi per l'ambiente (VOCs, NOx, CO, SO_x) rimane elevata.

Negli ultimi anni un'attenzione particolare è stata focalizzata sull'uso dei combustibili derivati dalle biomasse in celle a combustibile in combinazione con processi di pre-reforming [11-14] (Fig. 2). L'uso delle celle a combustibile in questo settore per applicazioni stazionarie sembra essere veramente promettente per l'elevata efficienza dei sistemi installati, la drastica riduzione delle emissioni inquinanti, l'assenza di parti in movimento e quindi un basso livello di rumore e per la modularità che permette di installare sistemi di differente potenza senza significative variazioni di efficienza, consentendo di soddisfare quella parte del mercato che richiede installazioni che vanno da 5 kW a 100 kW di potenza per le quali le turbine mostrano una bassa efficienza e i motori a combustione interna sia una bassa efficienza che un elevato inquinamento chimico e acustico.

La scelta delle celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFCs) tra le possibili tipologie di celle a combustibile è legata non solo ai vantaggi sopra indicati ma anche al fatto che le relativamente elevate temperature di lavoro (600-1000 °C) consentono l'integrazione termica dello stack con tutti gli step di conversione (reforming) e purificazione (abbattimento di H₂S, NH₃, alogenuri e silossani ecc.) del biogas,

necessari per aumentare l'efficienza e la durata del sistema (avvelenamento dei catalizzatori per la formazione di carbonio e la presenza di zolfo). Inoltre parte del calore e dell'elettricità prodotta può essere utilizzata per il digestore, in questo modo si possono raggiungere efficienze (CHP) comprese tra l'80 e il 90% [15].

Noto che l'efficienza e la durata del sistema può essere migliorata se si prevengono fenomeni di avvelenamento da zolfo (anche in piccole quantità 2-10 ppm) e da carbone che disattivano facilmente i catalizzatori anodici tradizionali (Ni/YSZ) [16] determinando, quindi, una riduzione graduale delle prestazioni dello stack. Lo zolfo infatti si adsorbe fortemente sulla superficie del Ni e quindi blocca i siti attivi della reazione di ossidazione del combustibile. Le attuali tecnologie di purificazione del biogas utilizzano ossidi di ferro, carboni attivi impregnati con H₃PO₄, H₂SO₄, KI ecc. per ridurre il contenuto di H₂S da 200 a 10 ppm; per contenuti di partenza maggiori (1.000-15.000 ppm) sono necessari ulteriori passaggi di purificazione che utilizzano sistemi biotecnologici. Tuttavia abbattimenti dello zolfo a livelli inferiori a 5-10 ppm non sono facilmente ottenibili, pertanto non si risolvono i problemi di avvelenamento tipici dei materiali anodici di composizione tradizionale. Tali problemi possono essere superati sviluppando materiali con struttura perovskitica più resistenti allo zolfo con composizioni tipo LSCM (La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{1-x}Mn_xO₃) [17]. Lo sviluppo, invece, di materiali resistenti alla deposizione di carbone tipo Ni-Cu/CGO [18] e/o l'utilizzo di processi di reforming possono aiutare a ridurre ai minimi termini i problemi di disattivazione del catalizzatore anodico.

I tradizionali processi di reforming per la trasformazione del biogas in syngas sono il dry reforming (DR), lo steam reforming (SR) e l'ossida-

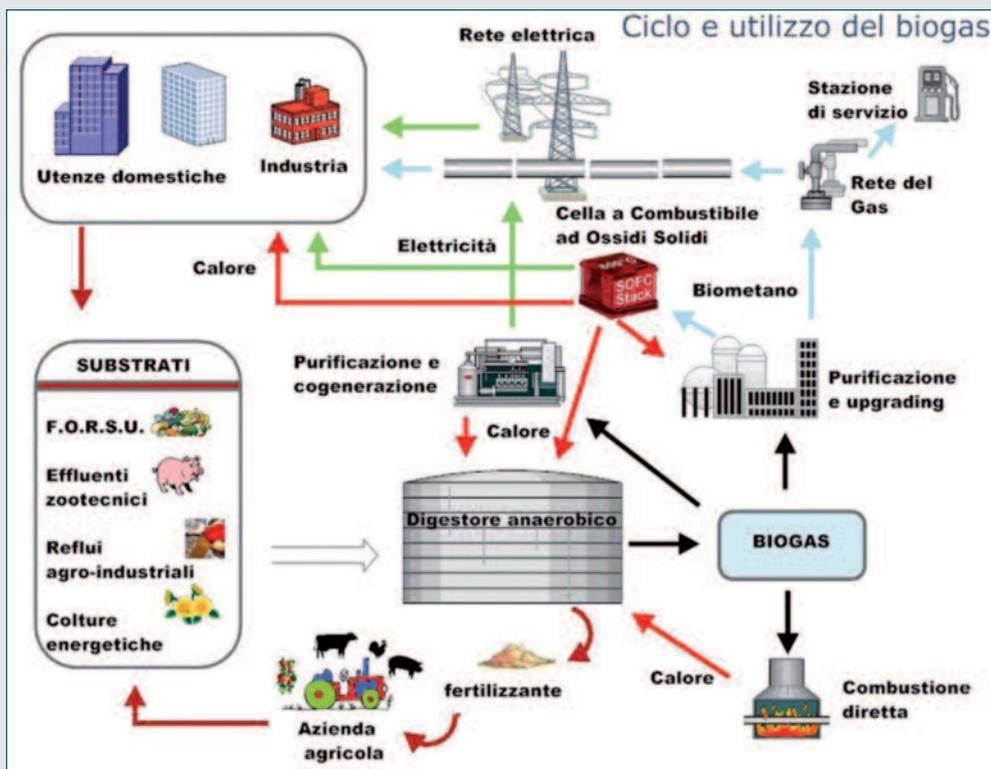


Fig. 1 - Ciclo e utilizzo del biogas

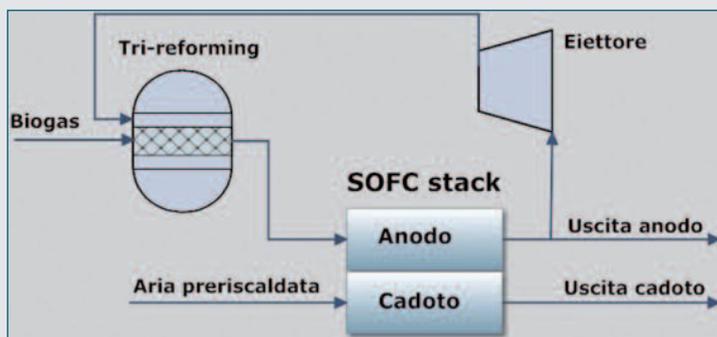


Fig. 2 - Illustrazione schematica di una SOFC in combinazione con il tri-reforming esterno del biogas

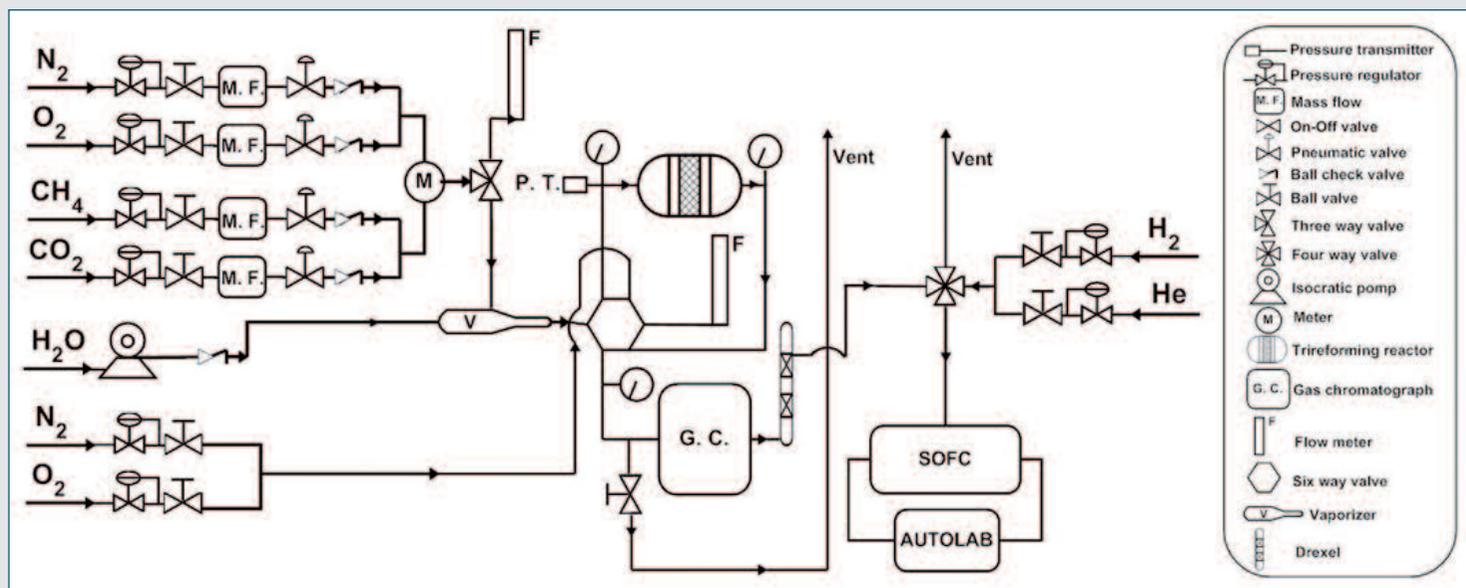


Fig. 3 - "Flowchart" dell'impianto in microscala per la caratterizzazione catalitica ed elettrocatalitica

zione parziale (POX). Ognuno di questi processi presenta diversi problemi legati principalmente alle severe condizioni operative che contribuiscono alla disattivazione del catalizzatore mediante deposizione di coke e/o sinterizzazione della fase metallica e del supporto [19-21].

Recentemente è stato proposto un nuovo processo catalitico chiamato tri-reforming (TRM) per la diretta produzione di syngas con un opportuno rapporto H_2/CO usando la CO_2 , proveniente da impianti di produzione di energia elettrica, in combinazione con il metano o il gas naturale [22]. Il processo è caratterizzato da una combinazione dei processi di DR, SR e POX del metano in uno step singolo; la presenza del vapore acqueo promuove le reazioni di SR e di Shift, riducendo il problema della deposizione del carbone presente per il DR, mentre l'ossigeno compensa le reazioni endotermiche consentendo un bilancio neutro, dal punto di vista termico, dell'intero processo. La combinazione di O_2 e H_2O , oltre ad comportare un risparmio energetico (in confronto ai metodi di DR, SR e POX), consente di aggiustare facilmente il rapporto H_2/CO in modo tale da massimizzare l'efficienza della SOFC integrata. Anche se il processo di tri-reforming è stato applicato soltanto a gas di scarto di impianti per la produzione di energia elettrica da metano o da carbone, il metodo è anche applicabile a quei sistemi in cui coesistono due o tre gas e quindi può essere utilizzato con successo per la trasformazione del biogas in syngas. I catalizzatori da utilizzare nel tri-reforming del biogas devono essere capaci di convertire efficientemente la CO_2 e il CH_4 in presenza di O_2 e H_2O . I catalizzatori da utilizzare nel tri-reforming del biogas devono essere capaci di convertire efficientemente la CO_2 e il CH_4 in presenza di O_2 e H_2O . I dati disponibili in letteratura, sia sul sistema di tri-reforming che, in particolar modo, su catalizzatori da impiegare nel tri-reforming del biogas, sono ancora limitati a pochi lavori scientifici, tuttavia, in generale, appropriati catalizzatori per i processi di reforming direttamente coinvolti nel tri-reforming sono generalmente metalli di transizione supportati su ossidi con conducibilità ionica; i metalli nobili (Pt, Rh,

Ru, Pd) sono più attivi ed hanno anche una minore propensione a formare carbone rispetto ai metalli di transizione non nobili (Ni, Co, Fe) ma sono più costosi. Catalizzatori basati su metalli non nobili, specialmente il nichel, hanno mostrato una buona attività e selettività per il reforming del metano con la CO_2 , tuttavia tendono a disattivarsi a causa della formazione di carbone.

L'uso di basse concentrazioni di siti di Lewis, come ZrO_2 , MgO e La_2O_3 [23, 24] e la presenza di forti interazioni metallo/supporto (CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2) accoppiate con proprietà di accumulo di O_2 possono promuovere l'adsorbimento della CO_2 sulla superficie dei catalizzatori aumentandone la conversione e minimizzando la formazione di carbone [25-28].

Sezione sperimentale: preparazione dei materiali, set-up dell'impianto e test di attività catalitica ed elettrocatalitica

La parte sperimentale di questo lavoro è stata caratterizzata principalmente dalla realizzazione e dall'ottimizzazione di un sistema analitico in microscala capace di consentire il test contemporaneo di un catalizzatore e un elettrocatalizzatore, riducendo i tempi e i costi dell'analisi. Il "flowchart" dell'impianto, che è principalmente suddiviso in una sezione di caratterizzazione catalitica ed in una di caratterizzazione elettrochimica, è riportato in Fig. 3. Il catalizzatore (1,75 wt.% Ni/ CeO_2) utilizzato per la produzione di syngas dal tri-reforming del biogas (miscela simulata: $CH_4=60%$, $CO_2=40%$) è stato preparato con il metodo della combustione; i dettagli sul metodo di sintesi sono riportati in lavori precedenti [27, 28]. Il catalizzatore ha inoltre già mostrato una promettente attività catalitica nel reforming ossidativo del propano connessa con importanti proprietà chimico-fisiche, come elevata dispersione e stabilità (forti interazioni metallo-supporto) della fase attiva metallica [28]. La polvere catalitica, prima dei test di attività, viene pelletizzata, setacciata (200-600 μm) e ridotta a 450 °C con un flusso al

5% di H₂ in N₂. Il processo di trireforming è stato condotto e studiato nella sezione trireforming del sistema in microscala utilizzando un reattore in quarzo a letto fisso dal diametro interno di 6 mm. I reagenti e i prodotti sono stati analizzati utilizzando un gascromatografo, contemporaneamente sono state monitorate le temperature all'inizio e alla fine del letto catalitico. Le prove di attività catalitica, finalizzate ad ottenere informazioni sulle performance del catalizzatore (conversione di CH₄ e CO₂), sono state effettuate a temperature e GHSV (velocità spaziale oraria del gas) costanti (800 °C, 15.000 h⁻¹) mentre i rapporti molari O₂/CH₄ e H₂O/CH₄ sono stati volutamente variati in modo tale da diminuire la conversione del CH₄ per inviare alla sezione SOFC dell'impianto un syngas con composizioni diverse, consentendo di testare la cella in presenza di quantità crescenti di CH₄.

La cella elettrochimica usata in questo studio ha una struttura planare ad anodo supportato e può essere considerata come uno standard di riferimento [29]. Il design è di tipo convenzionale (button cell, 2 cm² di aria attiva), l'anodo è a base di Ni/YSZ (Zr_{0,92}Y_{0,08}O₂); la membrana elettrolitica è costituita da YSZ (Zr_{0,92}Y_{0,08}O₂) con uno spessore di 10 μm, una CGO con spessore di 8 μm (Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-δ}) viene usata come "buffer layer", la cella viene completata da un catodo a base di LSFCE (La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O₃). Due griglie d'oro inerti sono state usate come collettori di corrente su entrambi i lati. Studi precedenti hanno dimostrato che questi collettori di corrente non influenzano in modo significativo la densità di potenza [30]. Infine, la cella è stata montata su un tubo di allumina e quarzo sigillato con adesivo (AREMCO).

Le prestazioni elettrochimiche della SOFC sono state studiate alimentando l'anodo (precedentemente condizionato in H₂ a 800 °C) con il syngas anidro prodotto dal processo di trireforming del biogas. Le polarizzazioni elettrochimiche e le misure di impedenza sono state effettuate a 800 °C utilizzando un Autolab PGSTAT30. Le misure di impedenza sono state eseguite nella gamma di frequenza da 10 mHz a 1 MHz, con un'ampiezza di tensione applicata di 10 mV rms.

In Tab. 1 viene riportata la composizione media del syngas ottenuto dal processo di trireforming del biogas simulato variando i rapporti molari O₂/CH₄ e H₂O/CH₄; vengono anche riportate le performance in termini di conversione del CH₄ e della CO₂. I dati mostrano che la conversione del CH₄ aumenta

con un incremento della quantità di ossigeno; parallelamente, la conversione di CO₂ diminuisce. Tale andamento è simile per tutti i rapporti H₂O/CH₄ studiati, confermando che l'ossigeno promuove la conversione di CH₄ ma ha un effetto limitante sulla conversione della CO₂. A contenuti

maggiori di O₂, infatti, i valori della conversione di CO₂ ottenuti possono essere attribuiti a due principali contributi: la CO₂ prodotta nella combustione esotermica del CH₄ e la CO₂ consumata dalla reazione endotermica di dry reforming. L'aggiunta di H₂O, invece, favorisce lo steam reforming del metano e riduce la conversione della CO₂. Infatti, il CH₄ reagisce più facilmente con H₂O prima che con la CO₂, quindi il reforming dell'anidride carbonica potrebbe essere progressivamente inibito al crescere della quantità di H₂O presente nella miscela di reazione. Inoltre, l'H₂O aggiunta può facilitare la reazione di shift, contribuendo ad aumentare il rapporto molare H₂/CO. Il syngas prodotto nella sezione di trireforming dell'impianto viene immediatamente inviato a temperatura ambiente e in condizioni anidre alla sezione SOFC; le condizioni iniziali di processo sono state scelte in modo da massimizzare la conversione del CH₄ soprattutto per evitare la rottura della cella in seguito alla possibile formazione di depositi carboniosi; successivamente la conversione del CH₄ è stata volutamente diminuita consentendo di testare la cella in presenza di un syngas contenente quantità crescenti di CH₄.

La Fig. 4 mostra la variazione della densità di corrente della cella ad una tensione fissa (0,8 V) al variare della composizione del syngas, evidenziando come il sistema analitico realizzato sia funzionale e flessibile. Ovviamente le migliori performance per la cella si ottengono in condizioni di alimentazione in H₂, infatti la densità di corrente diminuisce di circa 20% non appena la SOFC viene alimentata con il syngas prodotto dal trireforming del biogas. Inoltre le prestazioni della cella peggiorano al diminuire della conversione del CH₄. Non si osservano effetti particolari legati all'aumento della concentrazione di H₂ e CO, mentre il comportamento della cella sembra fortemente influenzato dalla presenza di CH₄ nella miscela del syngas: infatti una significativa perdita di attività viene evidenziata in corrispondenza di una conversione del CH₄ pari al 96%.

Conclusioni

L'utilizzo del biogas da biomasse sta crescendo grazie alla fase economico-energetica congiunturale e agli incentivi messi in campo dalle autorità governative. In questo studio, oltre ad una panoramica sulle problematiche di questo biocombustibile e in relazione ad un utilizzo

Tab. 1 - Performance del catalizzatore (1,75 wt.% Ni/CeO₂) durante il trireforming del biogas (T=800 °C, GHSV=15.000 h⁻¹)

N. prova	Reagenti/rapporti molari				Composizione del syngas inviato alla SOFC					Performance catalitiche		
	CH ₄ /CO ₂	O ₂ /CH ₄	H ₂ O/CH ₄	%CH ₄	%H ₂ O	%CO ₂	%H ₂	%CO	%N ₂	Conv. CH ₄	Conv. CO ₂	H ₂ /CO
1	1,5	0,1	0,7	0,12	8,06	4,81	51,89	32,85	2,25	99,45	67,60	1,58
2	1,5	0,08	0,7	0,13	7,62	4,43	52,24	33,35	2,22	99,41	70,06	1,56
3	1,5	0,05	0,7	0,14	6,86	3,84	53,19	33,75	2,21	99,37	74,29	1,57
4	1,5	0,1	0,5	0,18	6,28	3,38	52,30	35,61	2,23	99,19	78,33	1,47
5	1,5	0,08	0,5	0,19	5,39	3,07	52,87	36,21	2,25	99,16	80,55	1,46
6	1,5	0,05	0,5	0,20	4,64	2,50	53,22	37,20	2,22	99,12	84,25	1,43
7	1,5	0,1	0,3	0,25	2,84	1,81	53,22	39,37	2,51	99,00	88,95	1,35
8	1,5	0,08	0,3	0,60	2,71	1,63	53,08	39,44	2,53	97,59	90,25	1,35
9	1,5	0,05	0,3	0,97	1,89	0,64	54,32	39,79	2,47	96,00	95,89	1,36

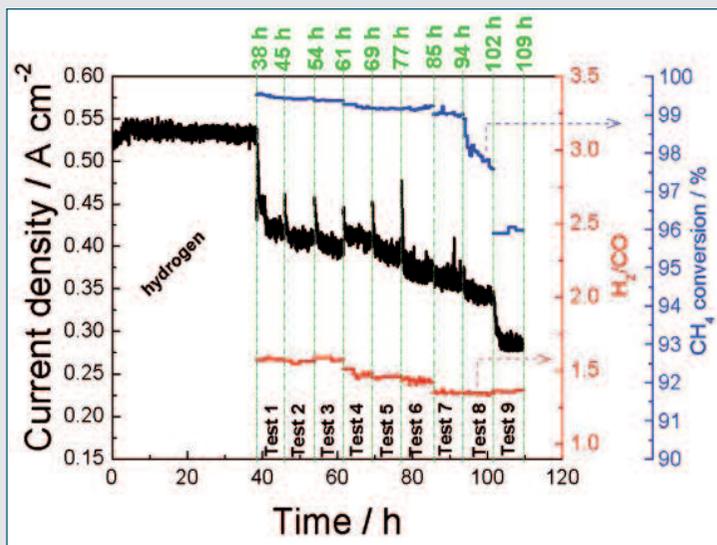


Fig. 4 - Variazione della densità di corrente della cella a 0,8 V al variare della composizione del syngas

alternativo e più sostenibile del biogas, è stata anche fatta una valutazione sperimentale delle performance di una cella SOFC standard, in combinazione con un sistema esterno di trireforming del biogas, sviluppando e utilizzando un impianto analitico che consente il test contemporaneo del catalizzatore di trireforming e della cella SOFC alimentata dal syngas prodotto dallo stesso catalizzatore in modo tale da ridurre i tempi e i costi delle analisi programmate. I risultati sperimentali ottenuti, oltre a mostrare la flessibilità dell'impianto realizzato, evidenziano e confermano che la cella standard utilizzata può tollerare syngas con concentrazioni diverse di H_2 , CO , CH_4 e CO_2 , senza aggiungere H_2O . Tuttavia, le performance della SOFC diminuiscono all'aumentare del metano non reagito nel syngas alimentato. Questo comportamento, probabilmente connesso con l'avvelenamento dei siti attivi dell'anodo della cella per formazione di carbone, conferma la necessità di sviluppare materiali anodici più avanzati resistenti alla deposizione di carbone e di alimentare l'anodo con vapore acqueo in modo da contrastare la formazione di carbone attraverso un reforming interno alla cella.

Bibliografia

- [1] C. Tricase, M. Lombardi, *Renewable Energy*, 2009, **34**, 477.
- [2] M. Benito *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2007, **169**, 177.
- [3] R. Toonssen *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2009, **194**, 456.
- [4] S. Piccinini, CRPA SpA, Reggio Emilia, Convegno Internazionale "Agroenergie per lo sviluppo sostenibile", 25 maggio 2010.
- [5] S. Farhad *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 1146.
- [6] Energy from biomass: basic principles, G.S. technologies and processes, M.K.W. Edelmann, H. Hartmann (Eds.), Leipzig, 2001.
- [7] S. Rasi *et al.*, *Energy*, 2007, **32**, 1375.
- [8] J.B. Holm-Nielsen *et al.*, *Bioresource Technology*, 2009, **100**, 5478.
- [9] J. Van herle *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2004, **127**, 300.
- [10] M. Pöschl *et al.*, *Applied Energy*, 2010, **87**, 3305.
- [11] J. Xuan *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, **13**, 1301.
- [12] S. Thyberg Naumann, C. Myrén, *Journal of Power Sources*, 1995, **56**, 45.
- [13] S. Vasileiadis, Z. Ziaka-Vasileiadou, *Chemical Engineering Science*, 2004, **59**, 4853.
- [14] P. Piroonlerkgul *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2008, **140**, 341.
- [15] S. Farhad *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 1446.
- [16] A. Hagen *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 7271.
- [17] S. Zha *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 1844.
- [18] G. Bonura *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **121**, 135.
- [19] L. Pino *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **243**, 135.
- [20] A. Vita *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 9810.
- [21] A.D. Ballarini *et al.*, *Catalysis Today*, 2005, **107**, 481.
- [22] C. Song, W. Pan, *Catalysis Today*, 2004, **98**, 463.
- [23] K. Tomishige *et al.*, *Journal of Catalysis*, 1999, **181**, 91.
- [24] V.A. Tsiapourari, X. Verykios, *Journal of Catalysis*, 1999, **187**, 85.
- [25] T. Huang *et al.*, *Applied Catalysis A*, 1998, **174**, 199.
- [26] J. Wang *et al.*, *Applied Catalysis A*, 2001, **218**, 69.
- [27] L. Pino *et al.*, *Applied Catalysis*, 2006, **306**, 68.
- [28] L. Pino *et al.*, *Catalysis Letters*, 2008, **122**, 121.
- [29] D. Montinaro *et al.*, *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 2093.
- [30] M. Lo Faro *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 5280.

ABSTRACT

Biogas: an Opportunity for the SOFCs

The biogas is one of the most known and widespread renewable fuels, obtained from a variety of biomasses, such as degradation of urban and industrial waste, landfills, co-digestion of zootechnical effluents, agricultural waste and energy crops. At present, the biogas is mainly used to produce electricity and heat by cogeneration systems, internal combustion engines (ICE) and gas turbines represent the most employed technology. An alternative and more sustainable use of biogas to produce energy is possible through the utilization of solid oxide fuel cells (SOFC).