Processi termochimici per produrre bioidrogeno da residui agroindustriali

La crescente necessità di ridurre le emissioni di gas serra e promuovere fonti energetiche sostenibili favorisce lo sviluppo di tecnologie innovative per la produzione di idrogeno rinnovabile. Tra queste, i processi termochimici applicati ai residui agroindustriali costituiscono una soluzione sostenibile e complementare all'elettrolisi, in grado di valorizzare biomasse di scarto e contribuire alla transizione verso l'economia circolare. Questo articolo presenta le attività di ricerca condotte da ENEA per la produzione di bioidrogeno attraverso la gassificazione di biomasse residuali integrata con sistemi avanzati di separazione dell'idrogeno con membrane a base di Palladio. Gli studi sperimentali, condotti su scala pilota e pre-pilota, hanno permesso di ottimizzare i parametri operativi e dimostrare la fattibilità tecnica dell'intero processo, ottenendo idrogeno ad alta purezza ed efficienza. I risultati evidenziano il potenziale di questa filiera per lo sviluppo di sistemi decentrati e scalabili di produzione di idrogeno rinnovabile, con applicazioni concrete nel contesto della decarbonizzazione industriale e della valorizzazione energetica delle biomasse residuali.

DOI 10.12910/EAI2025-051

di Nadia Cerone, Luca Contuzzi Divisione Bioenergia, Bioraffineria e Chimica verde - Laboratorio Tecnologie, Processi e Impianti per la Valorizzazione di Biomasse, Residui e Rifiuti - ENEA

La transizione energetica globale, orientata alla riduzione delle emissioni climalteranti e alla sicurezza degli approvvigionamenti, ha attribuito all'idrogeno un ruolo sempre più centrale quale vettore energetico strategico per uno sviluppo sostenibile. Grazie alla sua elevata densità energetica per unità di massa e alla possibilità di essere utilizzato senza generare emissioni dirette di carbonio, l'idrogeno rappresenta un'alternativa pulita ai combustibili fossili, con potenzialità di impiego nei settori più difficili da decarbonizzare, quali il trasporto pesante, l'industria ad alta intensità energetica e la generazione elettrica.
La costruzione di un mix energetico basato sulla complementarità di diverse soluzioni tecnologiche rappresenta l'unica via percorribile per un processo di decarbonizzazione sostenibile. In questo contesto, i processi termochimici per la produzione di bioidrogeno da residui dell'agroindustria si affermano come una via di particolare interesse scientifico e industriale. Essi non solo consentono di valorizzare i residui agricoli ed industriali, ma contribuiscono anche a risolvere problemi di gestione dei rifiuti, promuovendo un'economia circolare e, soprattutto, non competono con la filiera alimentare.
Tra le diverse tecnologie termochimiche, la gassificazione si distingue per la sua versatilità, permettendo la conversione di un'ampia gamma di biomasse in syngas. Questo processo avviene a temperature elevate (tipicamente 800–1000 °C) in presenza di un agente gassificante controllato (aria, ossigeno, vapore o miscele di essi). Il syngas risultante è una miscela composta principalmente da idrogeno (H_2), monossido di carbonio (CO), anidride carbonica (CO_2), metano (CH_4) e una minore quantità di idrocarburi aromatici ed ossigenati. L'ottimizzazione delle condizioni operative della gassificazione è fondamentale per massimizzare la resa in H_2, il rapporto H_2/CO e per la riduzione delle molecole organiche condensabili (tar), parametri critici per la successiva fase di upgrading del syngas.

L'integrazione della gassificazione: un passaggio cruciale

L'integrazione della gassificazione con sistemi avanzati di separazione rappresenta un passaggio cruciale per la produzione di bioidrogeno ad alta purezza, rendendo il processo competitivo e coerente con le esigenze dei settori industriali emergenti. In questo ambito, le membrane metalliche a base di palladio (Pd) si

configurano come una delle tecnologie più promettenti per la separazione dell'idrogeno. Realizzate tipicamente in lega Pd-Ag, al fine di migliorarne la stabilità meccanica, la permeabilità e la resistenza all'avvelenamento da specie come CO, H_2S o composti aromatici, queste membrane sono in grado di operare a temperature elevate (300-600 °C) e in un intervallo di pressione di 4-8 bar, garantendo un'elevata selettività nei confronti dell'idrogeno che permette di raggiungere livelli di purezza superiori al 99,99%.
Un ulteriore avanzamento è rappresentato dai reattori a membrana catalitici (Catalytic Membrane Reactors, CMR), che integrano la reazione di shift del gas d'acqua ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$) con la separazione simultanea dell'idrogeno attraverso la membrana. Questa configurazione consente di rimuovere l'idrogeno man mano che si forma, spostando l'equilibrio della reazione in favore della conversione e superando così i limiti imposti dalla termodinamica in sistemi tradizionali. Il risultato è un processo più compatto ed efficiente, che consente la produzione diretta di idrogeno ad alta purezza da syngas ottenuto da biomassa, riducendo al contempo i costi e la complessità impiantistica.
L'integrazione della gassificazione e dei CMR a membrane metalliche offre pertanto una traiettoria tecnologica altamente promettente per lo sviluppo di sistemi decentralizzati e scalabili di produzione di idrogeno rinnovabile. Questa sinergia è particolarmente rilevante nell'ottica della decarbonizzazione dei settori industriali e della promozione di un'economia circolare, contribuendo alla diffusione di vettori energetici puliti e alla riduzione delle emissioni nette di gas serra.

Attività di ricerca e sviluppo in ENEA

Le attività di ricerca sviluppate da ENEA rappresentano un contributo rilevante allo sviluppo di tecnologie innovative per la produzione sostenibile di bioidrogeno, con un approccio integrato che coniuga processi termochimici di gassificazione e sistemi avanzati per la separazione selettiva dell'idrogeno. Il lavoro si è concentrato, in particolare, nell'ottimizzazione delle condizioni operative di un gassificatore a letto fisso in controcorrente da 200 kWth, con una capacità di trattamento compresa tra 20 e 30 kg/h di scarti dell'agro-industria quali gusci di mandorle e nocciole. Questa configurazione ha permesso di esplorare in dettaglio l'effetto di parametri chiave, come i rapporti di equivalenza (ER) tra ossigeno e biomassa e tra vapore e biomassa, sulla qualità del syngas, le rese di processo e l'efficienza energetica.
Le sperimentazioni hanno evidenziato l'importanza di una regolazione precisa dell'ER per ottimizzare il contenuto di idrogeno e il rapporto H_2/CO, oltre che del tempo di residenza del syngas nel letto del reattore, parametro fondamentale per ridurre la produzione di tar. Le sperimentazioni effettuate hanno infatti dimostrato che il contenuto di tar diminuisce di circa il 10% per ogni secondo di permanenza nel letto reattivo. Inoltre, i risultati hanno mostrato il significativo effetto dell'aggiunta di vapore sulla concentrazione di idrogeno nel syngas che aumenta grazie alle reazioni di water gas e water gas shift entrambe favorite dalla presenza del vapore, sia nel caso di gassificazione con aria che con ossigeno come agenti gassificanti e per tutte le biomasse utilizzate.
Parallelamente, **una seconda linea di ricerca ha riguardato lo sviluppo e la sperimentazione di reattori a mem-**



Figura 1: Impianto PRAGA (uP dRAft GAsification) presso il Centro Ricerche ENEA Trisaia



Figura 2: Gusci di mandorle



Figura 3: Gusci di nocciole

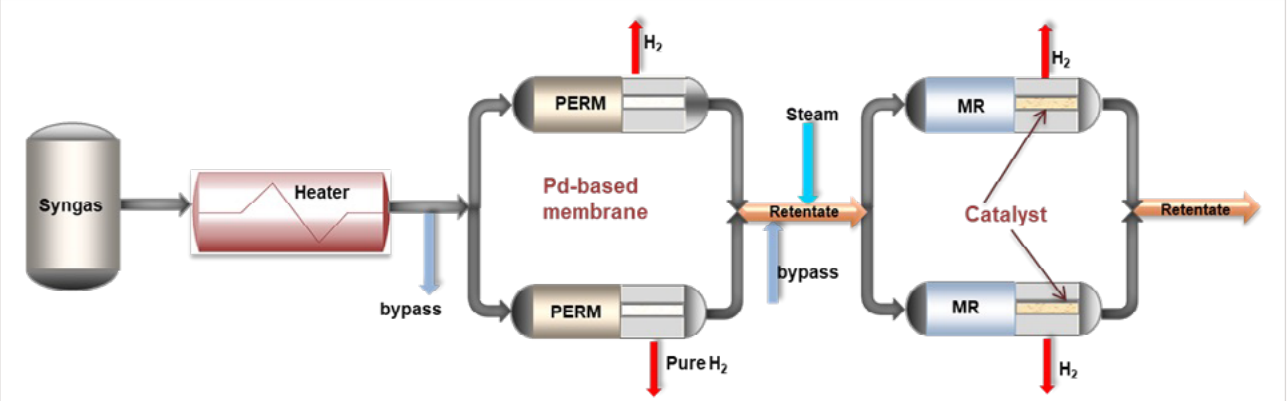


Fig.4 – Separazione dell'idrogeno

brana catalitici (CMR) per la conversione e la separazione simultanea dell'idrogeno (fig.4). Questi sistemi, basati su membrane metalliche in lega Pd-Ag, sono stati sperimentati a scala pre-pilota (capacità: 0,25 Nm^3/h di syngas) in condizioni operative comprese tra 300 e 350 °C e pressioni di esercizio tra 4 e 8 bar. I CMR permettono di combinare in un'unica unità la reazione di water-gas shift (WGS) e la rimozione in situ dell'idrogeno prodotto, sfruttando la selettività della membrana per spostare l'equilibrio della reazione e migliorare l'efficienza complessiva del processo. Questa integrazione consente di ottenere, in un solo stadio, elevate conversioni di CO in CO_2 e H_2, nonché un flusso continuo di idrogeno con purezze superiori al 99%, riducendo il numero di unità di processo necessarie rispetto agli schemi convenzionali. I risultati sperimentali hanno confermato con successo il potenziale dlla tecnologia. A titolo di esempio, da 1 kg di gusci di mandorla si possono ot¬tenere 2.4 m^3 di syngas da una gas¬sificazione in controcorrente con aria e vapore come agenti gassificanti e da questi 1 m^3 of H_2 ultrapuro usando 0.105 m^2 di membrana al palladio. Le prove sperimentali condotte in diverse configurazioni e condizioni operative hanno dimostrato l'affidabilità e le prestazioni delle membrane Pd-Ag anche in presenza di concentrazioni significative di CO, confermandone la stabilità chimica e la robustezza nel tempo. **Le attività condotte da ENEA costituiscono dunque una solida base scientifica e tecnologica per la validazione e la futura industrializzazione di sistemi integrati per la produzione di bioidrogeno**.

Progetti e conclusioni

Gli sviluppi descritti nelle sezioni precedenti sono stati ottenuti da ENEA in collaborazione con partner nazionali e internazionali, nell'ambito di diversi progetti, tra cui:

- **HY-TRACTOR – "Trattore agricolo a celle a combustibile alimentato a idrogeno" (Industria 2015)**
- **AMBITION "Advanced biofuel production with energy system integration" (H2020)**
- **BRISKI and II "Biofuels Research Infrastructure for Sharing Knowledge" (H2020)**
- **RISENERGY "Accelerating Euro¬pe's Green Energy Transformation through Innovation and Collabora¬tion" (HE)**.

Il Technology Readiness Level (TRL) della gassificazione di biomassa per la produzione di idrogeno è attualmente stimato tra 5 e 7, in base alla metodologia di valutazione adottata. Sebbene i sottoprocessi principali coinvolti nel ciclo di conversione siano tecnologicamente maturi, è ancora necessario dimostrarne l'integrazione e il funzionamento continuo su scala rilevante per raggiungere livelli TRL più elevati.

I progetti citati hanno contribuito significativamente all'avanzamento dell'integrazione tra i diversi processi, testando con successo l'intera filiera, dai residui agricoli fino alla produzione di idrogeno, e raggiungendo un TRL pari a 6.

La produzione di bioidrogeno tramite processi termochimici applicati a residui agro-industriali si conferma una strategia efficace e sostenibile per la valorizzazione della biomassa e il supporto alla transizione energetica. Le attività di ricerca condotte da ENEA hanno dimostrato la fattibilità tecnica e l'efficienza del processo di gassificazione e dei sistemi avanzati di separazione dell'idrogeno mediante membrane a base di palladio, ottenendo risultati promettenti in termini di purezza, resa e selettività dell'idrogeno prodotto. Un controllo accurato dei parametri operativi, come il rapporto aria/biomassa e l'aggiunta di vapore, risulta essenziale per ottimizzare la qualità del syngas e

ridurre la formazione di catrami.
Inoltre, l'impiego di reattori catalitici a membrana ha permesso di superare i limiti termodinamici convenzionali, migliorando l'efficienza complessiva del processo. Tuttavia, sono necessari ulteriori sforzi di ricerca per approfondire la stabilità a lungo termine di catalizzatori e membrane su scala pre-pilota e pilota, al fine di validare l'efficacia dell'intero processo.

Questi risultati aprono la strada allo sviluppo di impianti modulari e scalabili, adatti a contesti decentralizzati, che possono contribuire in modo significativo alla decarbonizzazione del settore industriale e alla promozione di un'economia circolare basata sul riutilizzo dei rifiuti organici.
La tecnologia rappresenta quindi una valida alternativa per la produzione di idrogeno rinnovabile, con potenziali applicazioni in diversi settori energetici e industriali, a supporto della diffusione di soluzioni pulite e sostenibili per il futuro scenario energetico.

per info: nadia.cerone@enea.it

Riferimenti bibliografici

1. Gasification of Agroresidues for Syngas Production, Nadia Cerone and Francesco Zimbardi, Energies 2018, 11, 1280; doi:10.3390/en11051280
2. Pre-pilot scale study of hydrogen production from biomass syngas via water-gas shift in Pd–Ag catalytic membrane reactor and dedicated hydrogen permeation unit, Nadia Cerone, Francesco Zimbardi, Luca Contuzzi, Silvano Tosti , Laura Fabbiano, Giuseppe Domenico Zito, Onofrio Carnevale, Vito Valerio, International Journal of Hydrogen Energy Volume 95, 18 December 2024, Pages 1204-1214, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.139
3. Biomass gasification for hydrogen production, Joakim Lundgren, Berend Vreugdenhil, Yadi Ganjkhanlou, Robert Baldwin, IEA Bioenergy, February 2025
4. Effects of Oxygen and Steam Equivalence Ratios on Updraft Gasification of Biomass, Nadia Cerone and Francesco Zimbardi, Energies 2021, 14(9), 2675; https://doi.org/10.3390/en14092675
5. Multiparametric Study of Water–Gas Shift and Hydrogen Separation Performance in Membrane Reactors Fed with Biomass-Derived Syngas, Hydrogen 2025, 6(1), 6; Nadia Cerone, Luca Contuzzi, Carmine Florio, Giuseppe Domenico Zito, Laura Fabbiano and Francesco Zimbardi https://doi.org/10.3390/hydrogen6010006