



Università degli Studi dell'Aquila
Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali
Zona Industriale Campo di Pile - L'AQUILA - ITALY
Loc. Coppito - L'AQUILA - ITALY; Loc. Monteluco di Roio - L'AQUILA - ITALY

DAL BIOGAS AL BIOMETANO: SISTEMI PSA*

F. MICHELI, K. GALLUCCI, P.U. FOSCOLO

*PSA: Pressure swing adsorption

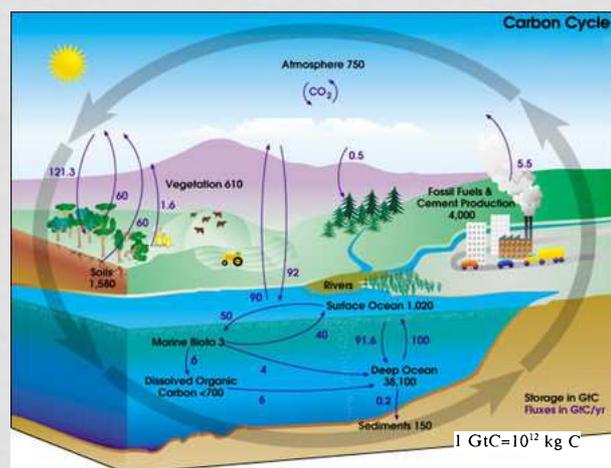
Pescara, 25 giugno 2012
Sala conferenze Regione Abruzzo
Seminario tecnico sul Biometano

PERCHÉ BIOGAS O SNG*

- La CO₂ prodotta dalla combustione del biogas ricavato da biomasse chiude il ciclo dell'anidride carbonica emessa in atmosfera.

- Si impedisce la diffusione nella troposfera del metano emesso naturalmente durante la decomposizione dei rifiuti in discarica: il metano è, infatti, uno dei gas-serra più potenti.

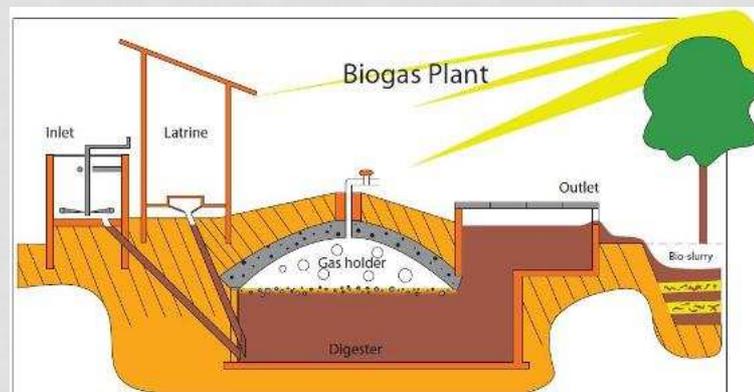
*SNG: gas naturale sintetico



<http://biosproject-earth.blogspot.it/2011/07/il-ciclo-del-carbonio.html>

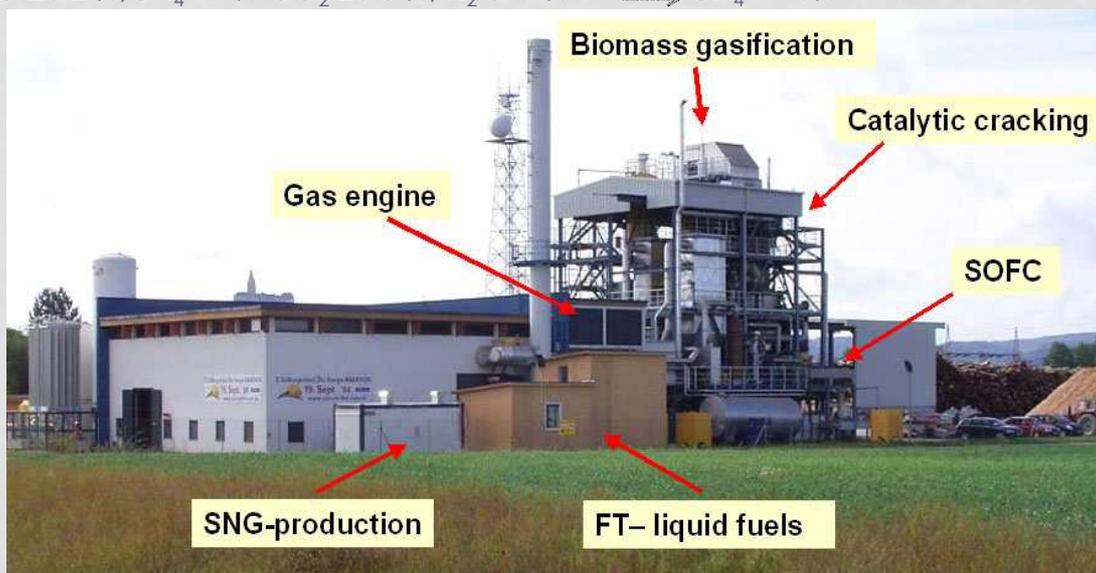
BIOGAS

- Il biogas è una miscela di vari gas ($\text{CH}_4 = 50-70\%$, $\text{CO}_2 = 30-50\%$) prodotto dalla fermentazione batterica in condizioni anaerobiche di residui organici da rifiuto, acque di fognatura, biomassa vegetale ed animale, liquami e deiezioni zootecniche.
- Il gas metano prodotto in questo processo può essere utilizzato per la produzione di energia termica e/o elettrica.



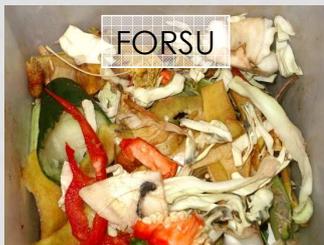
SYNGAS

- Il gas di sintesi (syngas) proviene dalla gasificazione di biomasse, attraverso il suo upgrading è possibile produrre gas naturale sintetico (SNG) $\text{CO } 26.2\%; \text{CH}_4 \text{ } 9.9\% \text{ CO}_2 \text{ } 20.3\%; \text{H}_2 \text{ } 37.7\%$ $\longrightarrow \text{CH}_4 > 95\%$



MATERIE PRIME: BIOGAS

Qualsiasi materia organica costituita da carbonio, azoto, fosforo ed acqua può costituire il substrato di una digestione anaerobica. Le matrici più idonee da un punto di vista biochimico ed economico si dividono in 5 grandi famiglie:



FORSU



Residui agroindustriali



Acque reflue

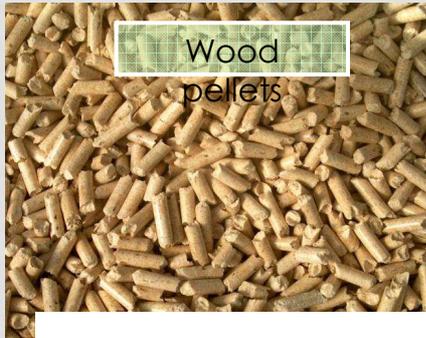


Allevamenti zootecnici



Colture agricole dedicate

MATERIE PRIME: SNG



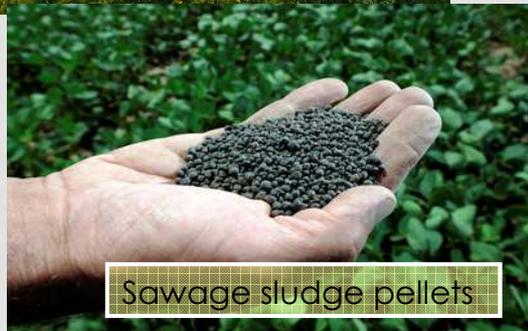
Wood pellets



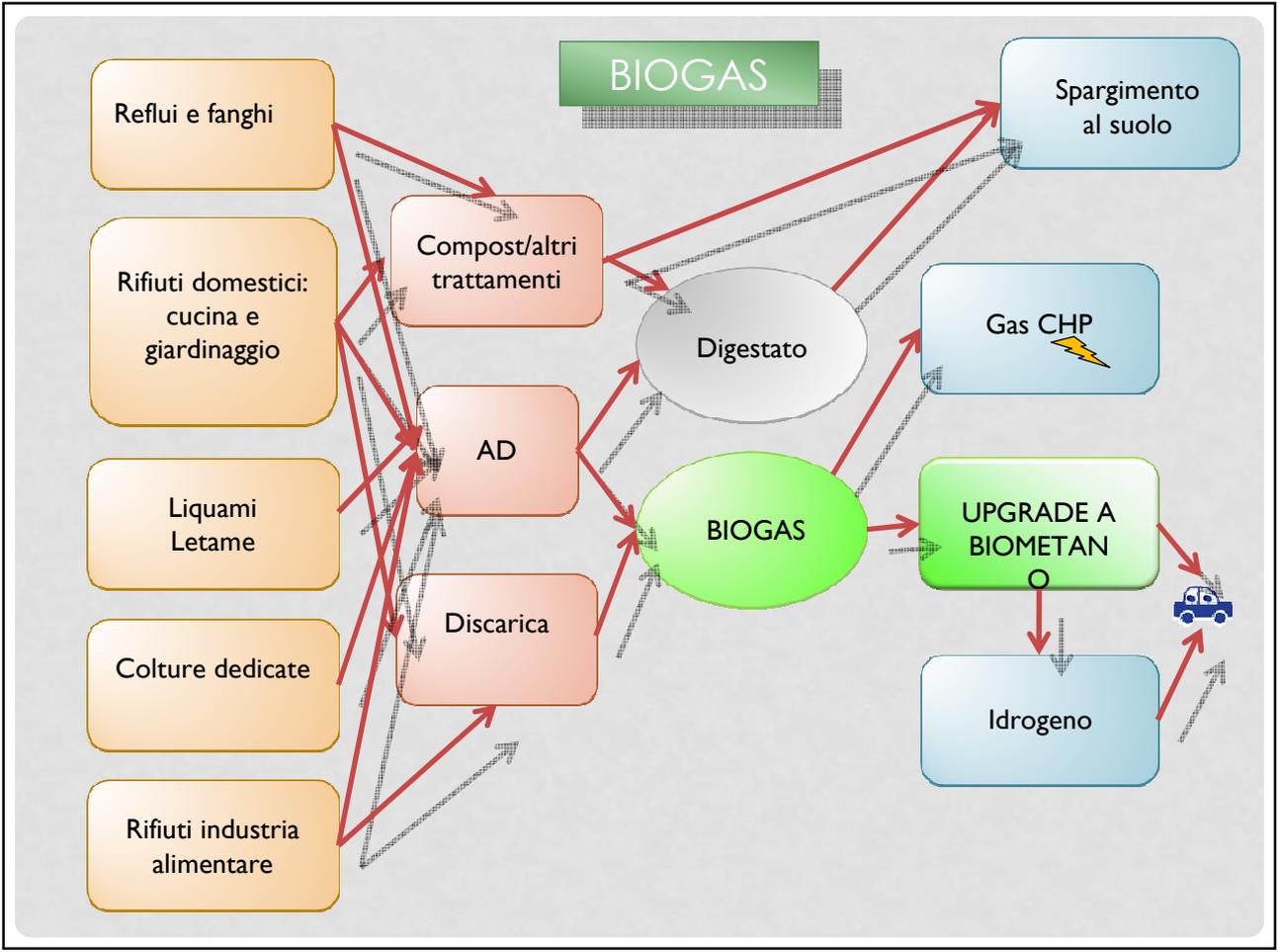
Rape seed grasp



Wood chips



Sawage sludge pellets



ALIMENTAZIONI BIOGAS: RAPPORTI C/N

Deiezioni e materie prime	Rapporto C/N
Papera	8
Umani	8
Pollo	10
Maiale	18
Pecora	19
Vacca	24
Elefante	43
mais	60
riso	70
grano	90
segatura	circa 200

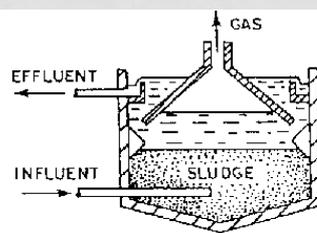
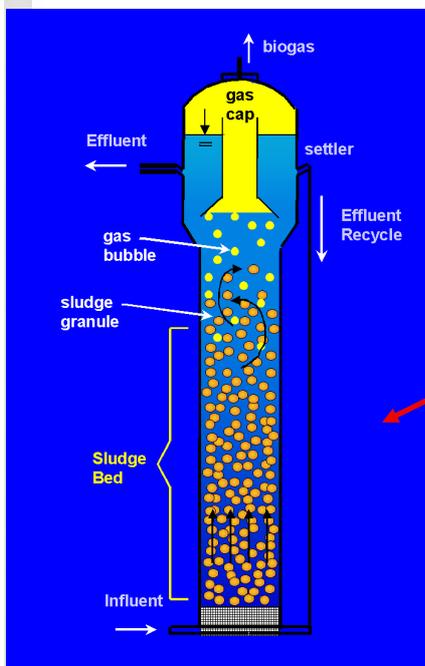
Karki and Dixit (1984) - Biogas Fieldbook

INIBITORI DI BIOGAS

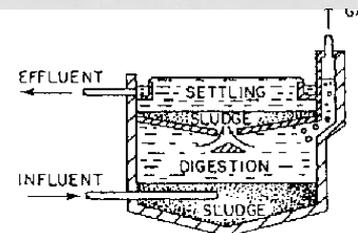
Inibitori	Concentrazioni
Solfato (SO_4^-)	5000 ppm
Cloruro di sodio	40000 ppm
Nitrati	0.05 mg/ml
Rame (Cu^{++})	100 mg/l
Cromo (Cr^{+++})	200 mg/l
Nickel (Ni^{+++})	200-500 mg/l
Sodio (Na^+)	3500-5500 mg/l
Potassio (K^+)	2500-4500 mg/l
Calcio (Ca^{++})	2500-4500 mg/l
Magnesio (Mg^{++})	1000-1500 mg/l
Manganese (Mn^{++})	circa 1500 mg/l

Tecnologia biogas in Cina, BRTC, Cina (1989)

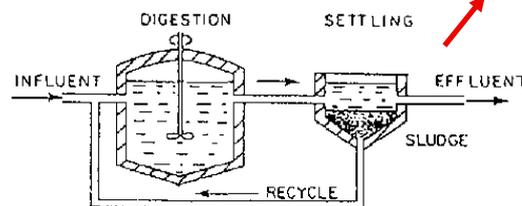
PRODUZIONE DI BIOGAS – DIGESTORI



UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET



ANAEROBIC CLARIGESTER



ANAEROBIC CONTACT PROCESS

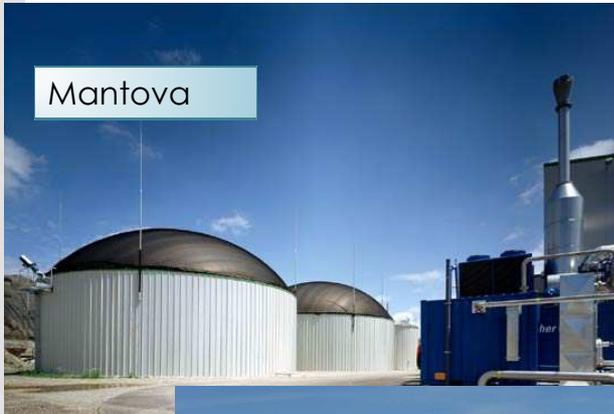
Expanded (fluidized) granular sludge bed – developed by G. Lettinga.

BIOGAS - PICCOLA SCALA : CONDIZIONI OTTIMALI

- Temperatura 35 °C.
- PH dell'alimentazione 6-7.
- Portata d'alimentazione
 - Troppo alta: acidi si accumulano e provocano l'inibizione
 - Troppo bassa: non abbastanza nutrienti
- Tempo di ritenzione - 50-60 giorni.
- Mix di materiali per aumentare rapporto C / N

IMPIANTO DI PRODUZIONE BIOGAS

Mantova



Veneto



Manduria



PRODUZIONE BIOGAS: DIGESTORI INTERRATI

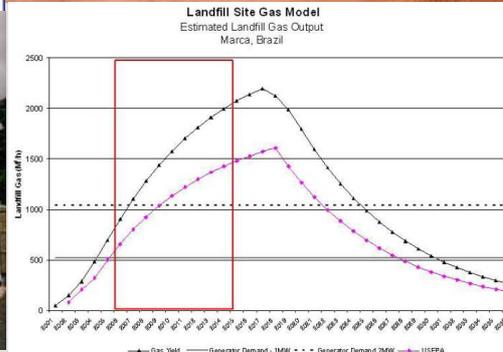


Preparazione del sito+ installazione tubature– Progetto MARCA – Biogas Technology Ltd

PRODUZIONE BIOGAS: DIGESTORI INTERRATI



Flare system



2 MWe

1 MWe

35 yrs

Camino e produzione di energia elettrica- MARCA- Biogas Technology Ltd

COMPOSIZIONE BIOGAS DIGESTORI INTERRATI

Composizione	Range
Metano	35-60%
Anidride carbonica	35-55%
Azoto	0-20%
Ossigeno	0-2.5%
Acido solfidrico	0-1700 ppmv
Alogenuri	NA
Acqua	1-10%
Altri organici	237-14500 ppmv

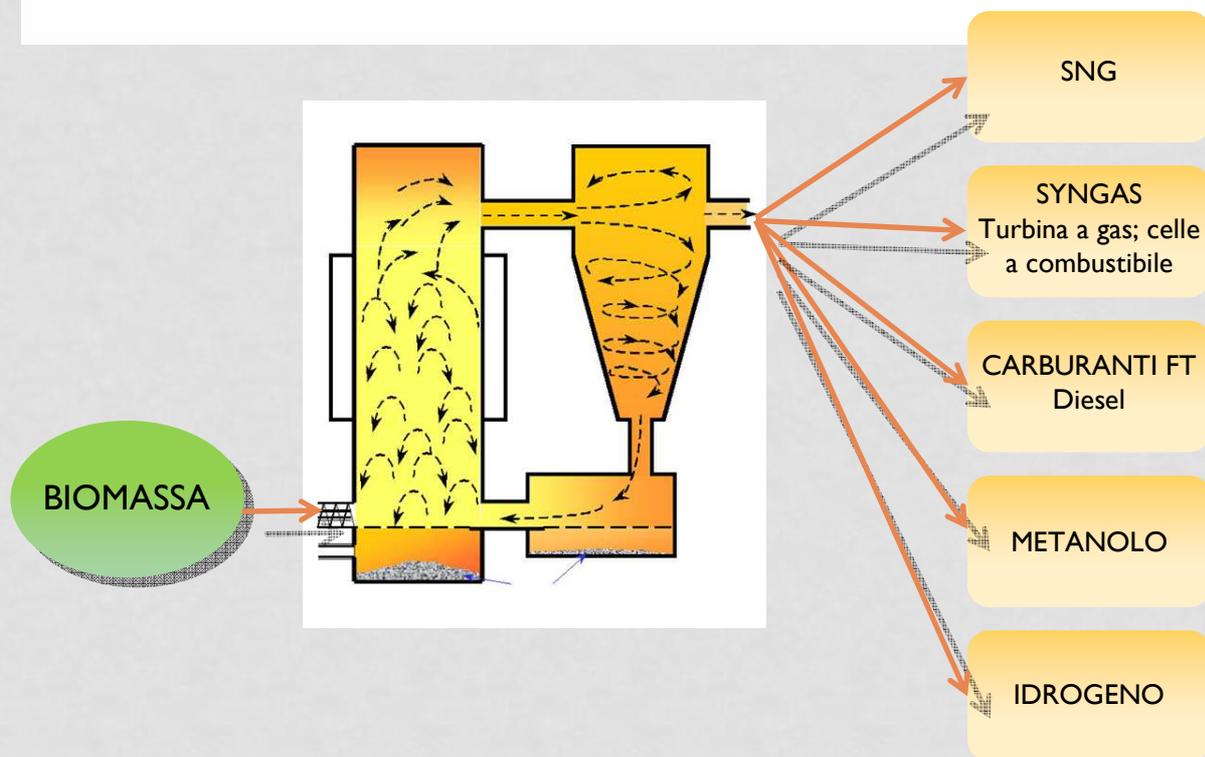
Progetto Gas to energy - California

COMPOSIZIONE DEL BIOGAS

Composizione	Range
Metano	50-70%
Biossido di carbonio	30-40%
Idrogeno	5-10%
Azoto	1-2%
Acqua	0.3%
Acido solfidrico	Tracce

Yadava, L. S. and P. R. Hesse (1981)
FAO/UNDP Regional Project RAS/75/004, Project Field Document No. 10

GASSIFICAZIONE BIOMASSA: USI



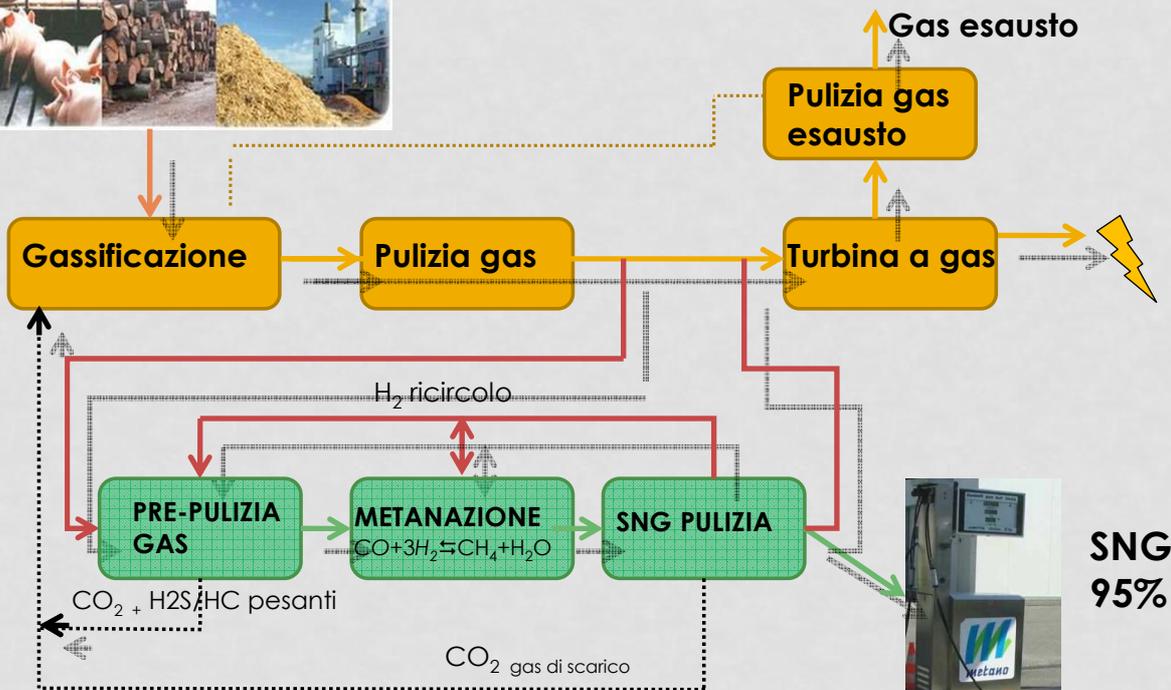
COMPOSIZIONE DEL SYNGAS

Composizione	Range
H ₂	37.7
O ₂	0
N ₂	3.2
CO	26.2
CH ₄	9.9
CO ₂	20.3
etene	2.5
etano	0.2

Esempio di analisi del gas prodotto secco, tramite gas cromatografia. Guessing



METANAZIONE



DEPURAZIONE DEL BIOGAS PER GLI IMPIANTI DI COGENERAZIONE

- Prima dell'utilizzo a fini energetici il biogas prodotto dalla fermentazione ed il syngas dalla gassificazione devono essere sottoposti a opportuni **trattamenti** necessari ad aumentare la percentuale di metano al fine di accrescerne il potere calorifico.
- La scelta dei trattamenti più opportuni dipende sia dalle caratteristiche di partenza del biogas/SNG sia dalle utilizzazioni previste.

TRATTAMENTI DI PURIFICAZIONE DEL BIOGAS e SYNGAS

- **FILTRAZIONE**

- filtro a ghiaia/sabbia dove vengono trattenuti i solidi in sospensione (grassi, schiume..)

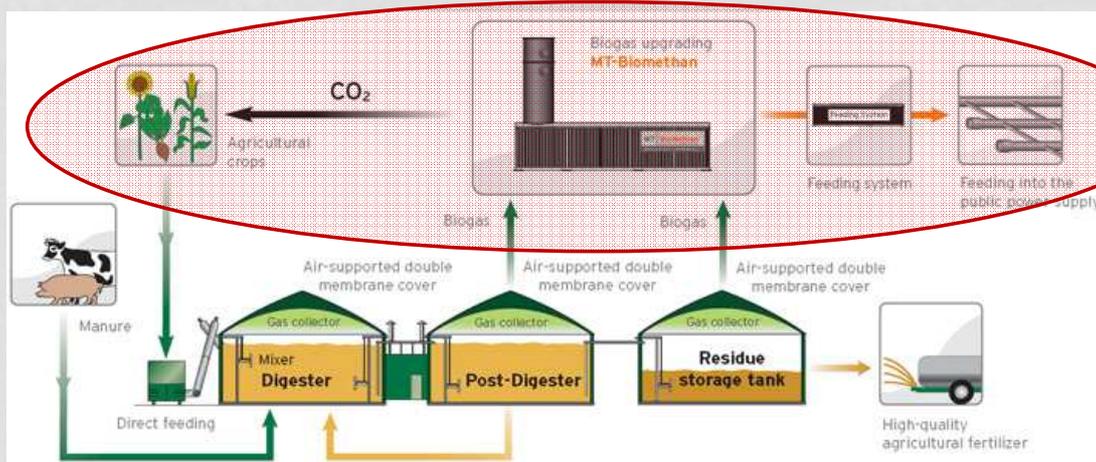
- **DEUMIDIFICAZIONE**

- gruppo frigo e scambiatori con scarico condense

- **DESOLFORAZIONE**

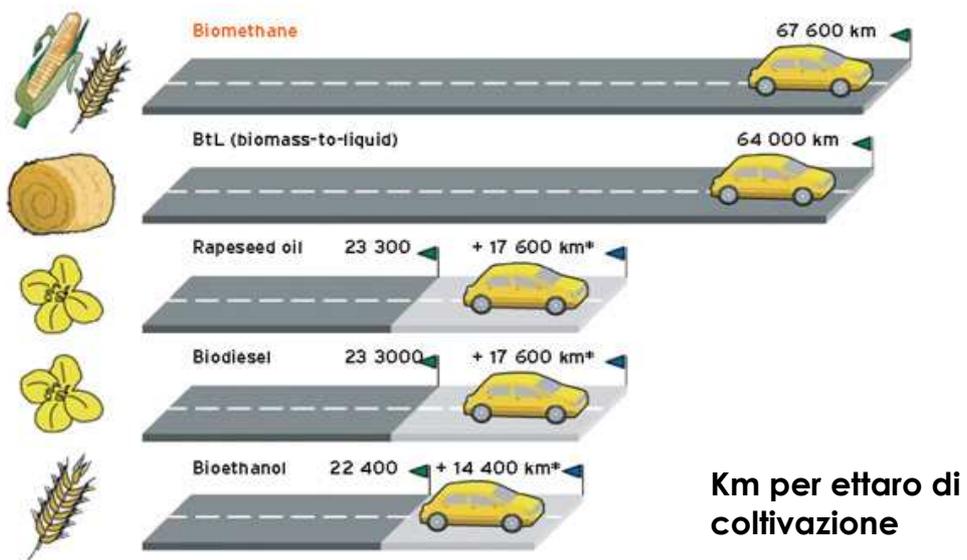
BIOMETANO

- Upgrading del biogas/SNG al 95% di metano



http://www.expo21xx.com/renewable_energy/19431_st3_bioenergy_biofuel/

PERCHÉ IL BIOMETANO



Efficienze combustibili
Motori a benzina: 7,4l per 100Km
Motori Diesel 6,1 lper 100Km

* Biometano da sottoprodotti
(Colza post estrazione dell'olio, paglia...)

FONTE: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe

SISTEMI D'ASSORBIMENTO DELLA CO₂ E SORBENTI UTILIZZATI

Wet scrubbing

TECNOLOGIA:
Assorbimento di CO₂
fisico o chimico

PERDITA IN METANO
Fisico: circa 2-4%
Chimico: circa 0,05-
0,1%

Pressure swing adsorption (PSA)

TECNOLOGIA:
Adsorbimento di
CO₂ su carboni attivi
o setacci molecolari

PERDITA IN METANO
Circa 2-4%

Processi di separazione a membrana

TECNOLOGIA
Separazione di CO₂
tramite membrane
polimeriche con
differenti permeabilità
ai componenti del gas

PERDITA IN METANO
Processo in via di sviluppo.
Se membrana doppio
strato; circa 1-3%

CONFRONTO TECNOLOGIE DI SEPARAZIONE: EFFICIENZA

POTENZA	PROCESSO	AMMINA	SELEXOL	PSA
COMPRESSORE 6/10 bar [kW]		2,3 (100mbar)	28,5/33,1	29,5/34
POMPA 6/10 bar [kW]		5	15	
POMPAGGIO DA VUOTO [kW]				10
REFRIGERATORI [kW]		8	15	
H ₂ O DI RAFFREDDAMENTO [kW]		2	2	0,5
SOMMA [kW]		17,3	60,5/65,1	39,5/44,6
BIOGAS [kWh/Nm ³]		0,069	0,251	0,168

http://www.expo21xx.com/renewable_energy/19431_st3_bioenergy_biofuel/

TECNOLOGIE DI SEPARAZIONE: PERDITE IN METANO

PERDITE	PROCESSO	AMMINA Non in pressione	SELEXOL	PSA
PERDITE IN METANO %		0,03	9,5-18	4-7
VALORE MEDIO %		0,03	13,75	5,5
PERDITA IN POTERE CALORIFICO [kW]		0,5	212,8	85,1
EFFICIENZA CHPS %		35	35	35
PERDITE DI ENERGIA ELETTRICA[kW]		0,2	74,48	29,8
BIOGAS [kWh/Nm ³]		0,001	0,298	0,119

Symposium „INNOGAS“, 27 Ottobre 2006 in Lutherstadt Wittenberg

TECNOLOGIA PSA PER IL BIOGAS

- La Pressure Swing Adsorption ha guadagnato interesse
 - basso consumo energetico
 - bassi costi di investimento
- I requisiti principali perché questa tecnologia sia praticabile sono:
 - sorbente adeguato, selettivo a uno dei due componenti della miscela CO_2/CH_4 senza che l'affinità al componente selezionato sia troppo alto, per non comprometterne la rigenerazione
 - velocità di assorbimento elevata per lavorare con cicli brevi e ad elevata produttività.

Report ENEA RdS/2011/Obiettivo E, Studio della valorizzazione dell'impianto di gassificazione di biomasse a letto fluidizzato internamente ricircolante per la produzione di metano

IMPIANTI BIOMETANO



Impianto Biometano Muehlacker (DE): EUCO® Titan 5,7
Dimensioni impianto: 2.2 MWel or 5.7 MW biometano output (cv netto)
http://schmack-biogas.viessmann.com/sb/en_uk/Referenzen/Biomethananlage_Muehlacker_EUCO_Titan_5_7_MW_Gas.html



Impianto Biometano Muehlacker (DE): EUCO® Titan 11,4
Dimensione impianto: 4,4 MWel or 11,4 MW biometano output (cv netto)
Biogas processato: 2000 m³/h
http://schmack-biogas.viessmann.com/sb/en_uk/Referenzen/Biomethananlage_Muehlacker_EUCO_Titan_5_7_MW_Gas.html



IMPIANTO BIOMETANO WILLINGHSAUSSEN/HESSE

Biogas produzione/anno: 9.1 milioni Nm³

Biometano produzione/anno : 3.5 milioni m³

Riduzione emissioni CO₂ /anno: 13,200 t

<http://www.oekobit-biogas.com/en/the-biogas-experts-your-general-contractor-for-75kw-to-5mw.html>



Janesville, Wisc.

Cornerstone Environmental

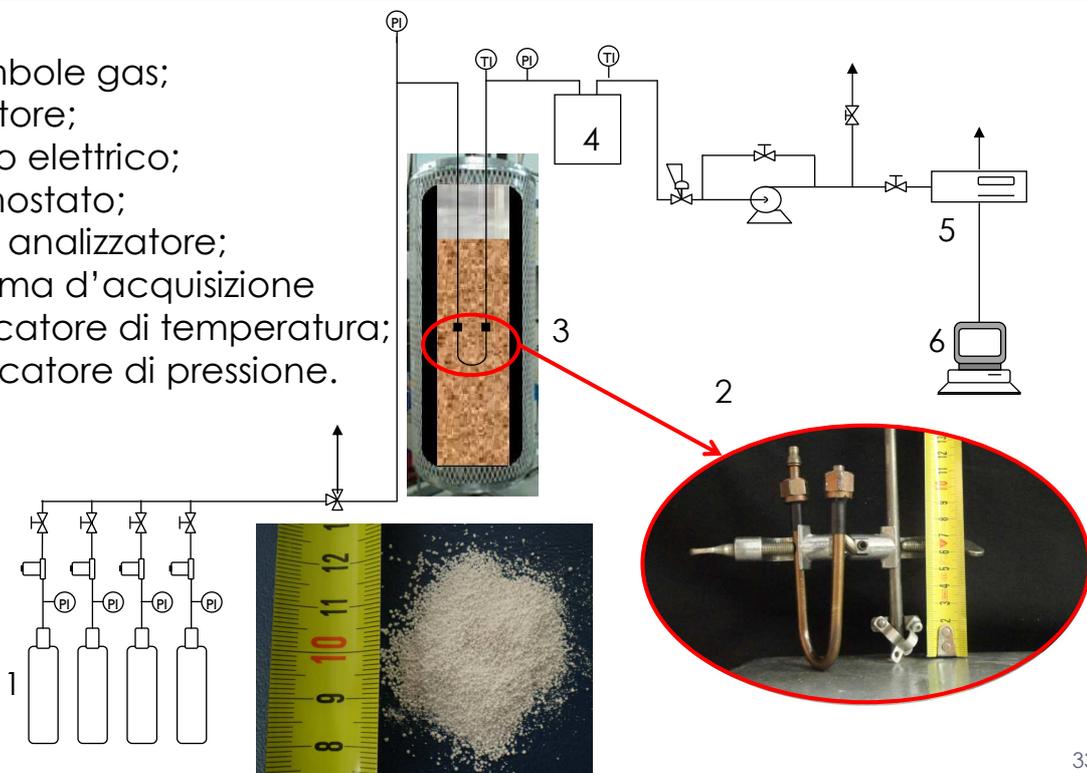
Produzione di metano pari a 250 galloni di benzina equivalenti
da impainto di trattamento acque reflue Janesville, Wisc.

<http://www.fleetsandfuels.com/tag/biomethane/>

FIXED BED MICRO-REACTOR (PSA)

SCHEMA D'IMPIANTO LABORATORIO DI REATTORI CHIMICI UNIVERSITA' DELL'AQUILA

- 1 bombole gas;
- 2 reattore;
- 3 forno elettrico;
- 4 termostato;
- 5 TCD analizzatore;
- 6 sistema d'acquisizione
- TI indicatore di temperatura;
- PI indicatore di pressione.





GRAZIE PER L'ATTENZIONE!

