DAL BIOGAS AL BIOMETANO
TECNOLOGIE DI UPGRADING

ELABORATO DA

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

www.thvt.at

VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (AUSTRIA),
Institute of Chemical Engineering
Research Divison Thermal Process Engineering and Simulation

NELL'AMBITO DEL PROGETTO EUROPEO:

BIO-METHANE REGIONS

Promotion of bio-methane and its market development through local and regional partnerships
A project under the Intelligent Energy – Europe programme

Contract Number: IEE/10/130
Deliverable Reference: Task 3.1.1
Delivery Date: May 2012

Supported by INTELLIGENT ENERGY EUROPE

La responsabilità dei contenuti di questo documento è degli autori. Non rappresenta l'opinione della Comunità Europea. La Commissione Europea non è responsabile per gli usi che possono essere fatti delle informazioni qui contenute.

Indice

1. Introduzione e presentazione ... 3

2. Biogas grezzo: tecnologie di desolforazione ... 4

2.1. Desolforazione in-situ: precipitazione del solfuro ... 5

2.2. Desolforazione biologica: scrubbing biologico ... 5

2.3. Scrubbing Chimico con ossidazione ... 7

2.4. Adsorbimento su ossidi di metallo o carbone attivo ... 8

3. Tecnologie di upgrading del biogas e produzione di biometano ... 8

3.1. Absorbimento ... 8

3.1.1. . Absorbimento fisico: scrubbing ad acqua pressurizzata ... 9

3.1.2. Absorbimento fisico con composti organici ... 10

3.1.3. Absorbimento chimico: scrubbing con ammine ... 10

3.2. Adsorbimento: Pressure swing adsorpion(PSA) ... 11

3.3. Tecnologia a membrana: Gaspermeation ... 12

3.4. Confronto tra diverse tecnologie di upgrading del biogas ... 14

3.5. La rimozione delle tracce di componenti: acqua, ammoniaca, silossani, particolato ... 16

4. La rimozione del metano dall'gas di scarico ... 16

5. Fonti ... 18

1. Introduzione e presentazione

L'upgrading del biogas e la produzione di biometano è oggi un processo di separazione di gas. Diverse tecnologie differenti per produrre un flusso di biometano di qualità sufficiente per essere utilizzato come carburante per autotrazione o da iniettare nella rete del gas naturale sono già disponibili in commercio ed hanno dimostrato di essere tecnicamente ed economicamente fattibili. Tuttavia, si stanno ancora studiando modi per ottimizzare e sviluppare ulteriormente queste tecnologie come anche nuove tecnologie nel campo della purificazione del biogas. Tutte le tecnologie presentano vantaggi e svantaggi specifici e ciò dimostra che nessuna tecnologia è la soluzione ottimale per le varie tipologie di upgrading del biogas. La scelta della tecnologia economicamente ottimale è fortemente condizionata della qualità e quantità dei biogas grezzo per l'upgrading, la qualità di biometano desiderata e l'utilizzazione finale di questo gas, il funzionamento dell'impianto di digestione anaerobica ed i tipi e la continuità dei substrati utilizzati così come le circostanze specifiche presso l' impianto. Questa scelta deve essere fatta dal progettista e dall' operatore e la presente relazione vuole fungere da linea guida di supporto durante la fase di progettazione di un nuovo sito produttivo di biometano.

Come menzionato prima, l'upgrading del biogas è un compito di separazione di gas che termina con un flusso di gas ricco di metano, con determinate specifiche tecniche. A seconda della composizione grezza del biogas questo processo comprende la separazione di anidride carbonica (e quindi aumentando il potere calorifico e l'indice di Wobbe), l'essiccamento del gas, la rimozione delle sostanze in tracce come ossigeno, azoto, idrogeno solforato, ammoniaca o silossani nonché la compressione ad una pressione necessaria per l'utilizzo successivo del gas. Inoltre, attività come l' odorizzazione (se iniettato in una rete del gas naturale locale a bassa pressione) o la regolazione del potere calorifico tramite dosaggio di propano. Per una breve panoramica sulla separazione ed i flussi di gas coinvolto si riporta in figura 1 un diagramma di flusso di base di upgrading di biogas.

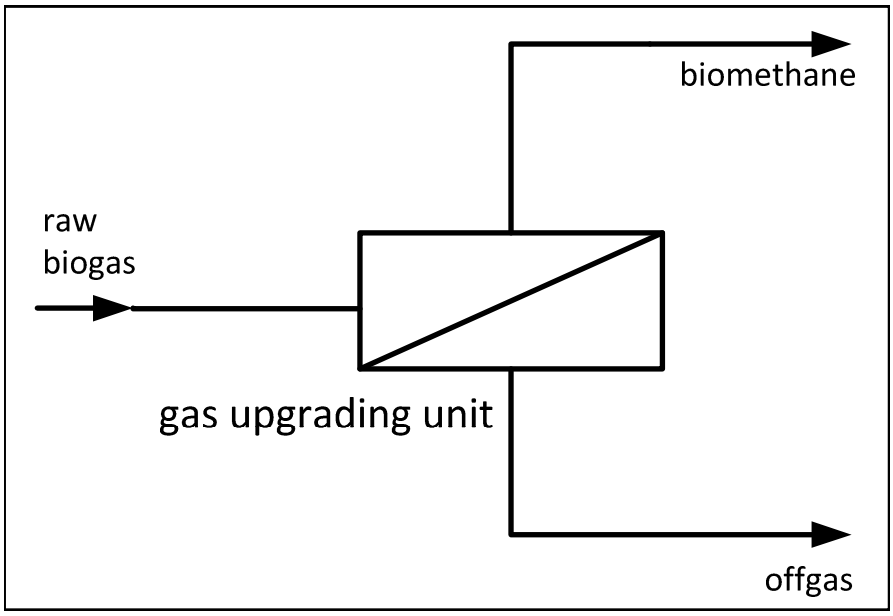

Figura 1: Upgrading del biogas

Il biogas grezzo è sostanzialmente diviso in due flussi di gas durante la purificazione del biogas: il flusso di biometano ricco di metano e il flusso ricco di biossido di carbonio. Poiché nessuna

Supported by INTELLIGENT ENERG EUROPE

tecnologia di separazione è perfetta, questo flusso di gas di scarico contiene ancora una certa quantità di metano a seconda della tecnologia di recupero di metano applicata. Se è permesso dalla normativa che questo flusso di gas possa essere immesso nell'atmosfera o se deve essere ulteriormente trattato, ipende dal contenuto di metano, dallo "slip" di metano dell'impianto di upgrading (quantità di metano nel gas di scarico rispetto i alla quantità di metano nel biogas grezzo) e dalla situazione giuridica presso la centrale. I paragrafi seguenti descrivono le tecnologie disponibili per le attività più importanti di upgrading di biogas (desolforazione, rimozione del biossido di carbonio, essiccamento). Alla fine di questa sezione sarà discussa brevemente la rimozione di tracce dei componenti e saranno presentate le possibilità di trattamento di desaturazione.

La tabella seguente contiene la composizione dei gas tipici di biogas e gas di discarica e questi valori sono confrontati con il gas naturale danese. La qualità di questo gas naturale sembra essere abbastanza rappresentativa della qualità del gas naturale disponibile in tutta Europa.

Parametro	**Biogas**	**Gas di discarica**	**Gas naturale (Danese)**
Metano [vol%]	60-70	35-65	89
Altri idrocarburi [vol%]	0	0	9,4
Idrogeno [vol%]	0	0-3	0
Anidride carbonica [vol%]	30-40	15-50	0,67
Azoto [vol%]	Fino a 1	5-40	0,28
Ossigeno [vol%]	Fino a 0,5	0-5	0
Solfuro di idrogeno [ppmv]	0-4000	0-100	2,9
Ammoniaca [ppmv]	up to 100	up to 5	0
Potere calorifico inferiore [kWh/m³(STP)]	6,5	4,4	11,0

2. Biogas grezzo: tecnologie di desolforazione

Sebbene l'anidride carbonica sia un contaminante principale nel biogas grezzo durante la produzione di biometano, è stato dimostrato che la rimozione del solfuro di idrogeno può essere di importanza cruciale per la fattibilità tecnologica ed economica della catena di upgrading del gas. Naturalmente, questo dipende fortemente dal contenuto di zolfo nel substrato utilizzato e dalla continuità del processo di fermentazione. Il solfuro di idrogeno è un gas pericoloso e corrosivo che deve essere rimosso dal gas prima di qualsiasi ulteriore utilizzo, che si tratti di immissione in rete o di produzione di metano-combustibile. Un certo numero di tecnologie sono disponibili a tale scopo. A seconda del contesto locale dell'impianto di digestione anaerobica e dell'unità di produzione biometano, una tecnologia o una combinazione di due o anche più

tecnologie di desolforazione biogas devono essere applicate per realizzare una soluzione tecnicamente stabile ed economicamente competitiva. I metodi più importanti sono presentati nella sezione seguente, l'applicabilità dell'upgrading del biogas per l'immissione in rete si è resa necessaria per questa valutazione.

2.1. Desolforazione in-situ: precipitazione del solfuro

L'aggiunta di miscele liquide di diversi sali metallici (come cloruro ferrico o solfato di ferro) al digestore o al serbatoio di miscelazione prima del digestore provoca una precipitazione del contenuto di zolfo del substrato mediante formazione di solfuro di ferro quasi insolubile nel fermentatore di biogas . Il solfuro di ferro viene rimosso dalla fermentazione insieme al digestato. Oltre alla rimozione del solfuro di idrogeno anche l'ammoniaca può essere rimossa dal biogas usando talea tecnologia. Inoltre, si è osservato che si può ottenere un miglioramento del milieu liquido per i microrganismi coinvolti grazie alla riduzione di sostanze tossiche nel mezzo. Questo effetto si traduce in una migliore resa di metano.

La precipitazione solfuro è un metodo di desolforazione relativamente economico con quasi nessuna esigenza di investimento. Può essere effettuato con facilità su impianti di digestione anaerobica esistenti ed il funzionamento, il monitoraggio e la gestione sono semplici. D'altra parte, il grado di desolforazione è difficilmente controllabile e misure proattive non sono praticabili. L'efficacia e la qualità ottenibile del biogas per quanto riguarda l'idrogeno solforato sono chiaramente limitate. Questa tecnica viene in genere utilizzata nei digestori con alte concentrazioni di idrogeno solforato come prima azione insieme alle fasi successive di desolforazione o nei casi in cui sono consentite elevate quantità di acido solfidrico nel biogas.

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione di biometano è vantaggiosa se:

- il contenuto di idrogeno solforato nel biogas non trattato altrimenti sarebbe medio o elevato
- I substrati utilizzati per la produzione di biogas sono ben noti ed il potenziale di zolfo è noto
- Non si vogliono ulteriori costi di investimento

Questa tecnologia è vantaggiosa in molti casi di produzione di biogas e biometano poichè è poco costosa ed affidabile. Inoltre, può essere facilitata una certa fornitura di nutrienti e componenti traccia.

2.2. Desolforazione biologica: scrubbing biologico

Il solfuro di idrogeno può essere rimosso attraverso l'ossidazione da parte di microrganismi chemoautotropici della specie Thiobacillus o Sulfolobus. Questa ossidazione richiede una certa quantità di ossigeno che viene aggiunta attraverso una piccola quantità di aria (o ossigeno puro se i livelli di azoto devono essere ridotti al minimo) per la desolforazione biologica. Questa ossidazione può avvenire all'interno del digestore immobilizzando i microrganismi già presenti nel digestato naturale. L' alternativa è quella di utilizzare una apparecchiatura esterna attraverso cui il biogas passa dopo aver lasciato il digestore. Questa è l'unica alternativa se si desidera ottenere la purificazione del biogas per la produzione di gas naturale. L'apparecchiatura esterna applicata è simile ad un filtro a goccia con un letto impaccato interno che contiene i microorganismi immobilizzati come un fango biologico. Il biogas viene miscelato con l'ossidante aggiunto, entra nel filtro gocciolando ed incontra un flusso di acqua contenente sostanze nutritive. Questi microrganismi

ossidano il solfuro di idrogeno con l'ossigeno molecolare e convertono il composto indesiderato di gas in zolfo elementare o acqua o acido solforoso che viene scaricato insieme al flusso di scarico della colonna d'acqua. Le esigenze di investimento per questo metodo sono contenute e i costi operativi sono bassi. Questa tecnologia è ampiamente diffusa e la disponibilità degli impianti è elevata.
Questo metodo è semplice e stabile, l'assenza di sostanze chimiche coinvolte è un chiaro vantaggio. Tuttavia, l'utilizzo a lungo termine di questa tecnologia di desolforazione insieme ad un impianto di purificazione del biogas in Austria ha dimostrato che questo metodo è difficilmente applicabile nel caso in cui sia obbligatoria l'immissione costante in rete. Il sistema biologico è in grado di rimuovere quantitativi anche molto elevati di idrogeno solforato dal biogas, ma la sua adattabilità alle fluttuazioni dei contenuti di idrogeno solforato nel biogas grezzo è molto scarsa. Sicuramente, questa tecnologia non è la scelta migliore se si prevedono elevate quantità di idrogeno solforato o fluttuazioni veloci in un impianto di digestione anaerobica.

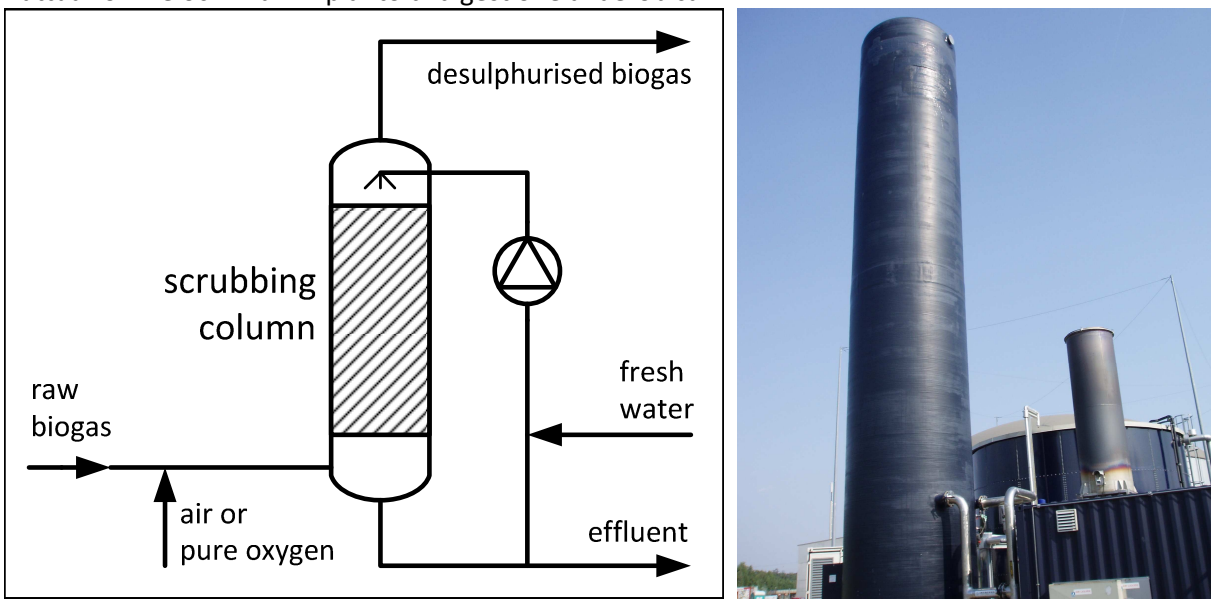

Figura 2: Diagramma di flusso di un impianto di scrubbing biologico per desolforazione del biogas grezzo; foto del depuratore biologico presso l'impianto di biogas Bruck/Leitha, Austria, con una capacità di produzione di biogas grezzo di 800m ³/h (Fonte: Vienna University of Technology, Biogas GmbH Bruck)

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:

- il contenuto di idrogeno solforato nel biogas grezzo è basso o moderato
- le fluttuazioni del contenuto di idrogeno solforato nel biogas grezzo sono minime
- i substrati utilizzati per la produzione di biogas non cambiano di frequente
- l'input di azoto al biogas non danneggia ulteriori operazioni di upgrading o se
- l'ossigeno puro è facilmente reperibile ai fini dell' ossidazione, al posto dell'aria
- lo scrubber biologico è già disponibile presso l'impianto di biogas e il funzionamento deve essere impostato in modalità solo ossigeno puro

2.3. Scrubbing Chimico con ossidazione

L'absorbimento di acido solfidrico in soluzioni caustiche è uno dei metodi più antichi per la desolforazione dei gas. Oggi, l' idrossido di sodio viene tipicamente utilizzato come caustico e il pH è attentamente controllato per regolare la selettività di separazione. Il compito è quello di creare e mantenere un funzionamento dell'impianto con massimo absorbimento di idrogeno solforato e minimo absorbimento di anidride carbonica, al fine di ridurre il consumo di prodotti chimici (il biossido di carbonio deve essere rimosso con una tecnologia più efficiente). La selettività dell' idrogeno solforato contro l'anidride carbonica può essere ulteriormente aumentata mediante l'applicazione di un ossidante allo zolfo elementare o solfato per ossidare il solfuro di idrogeno adsorbito, aumentando così la velocità di rimozione di idrogeno solfato. Solitamente nell'upgrading di un impianto a biogas si utilizza il perossido di idrogeno viene utilizzato come ossidante. Questa tecnica ha una buona controllabilità e un funzionamento stabile anche con forti fluttuazioni di qualità e quantità di biogas grezzo. E' possibile ottenere un contenuto Idrogeno solforato inferiore a 5ppm durante il funzionamento stabile. Normalmente, l'operazione più economica è quella di controllare il contenuto del gas purificato a circa 50 ppm, il restante idrogeno solforato è rimosso mediante adsorbimento su ossidi metallici. Questa tecnologia richiede un elaborato controllo di processo e competenza nell' utilizzo degli agenti chimici. I costi specifici di questa tecnologia di desolforazione sono altamente competitivi con altre tecnologie esistenti. Questa tecnologia deve essere considerata se ci si aspetta un contenuto di idrogeno solforato alto o fortemente fluttuante in un sito di produzione di biometano.

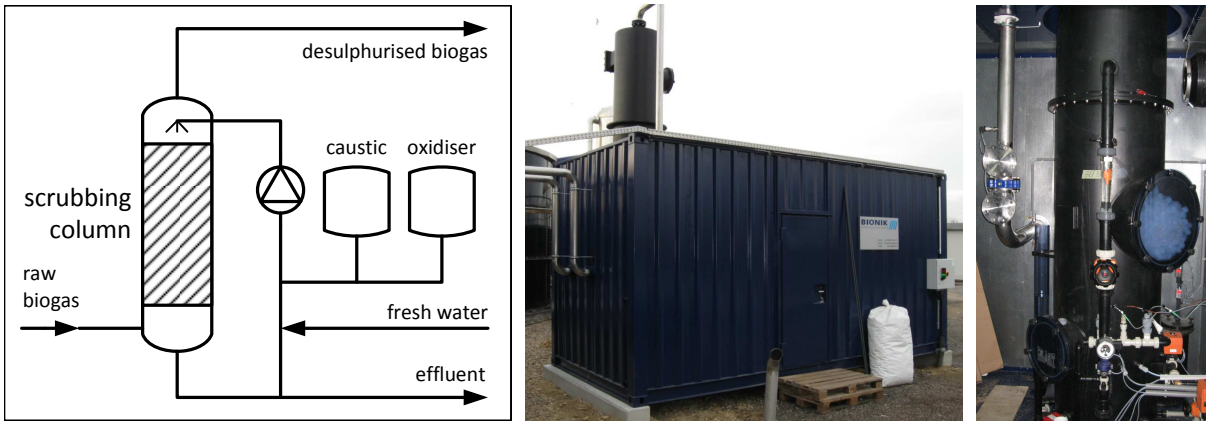

Figura 3: Diagramma di flusso di impianto di scrubbing chimico con ossidazione per la desolforazione del biogas grezzo; immagini dello scrubber chimico presso l'impianto di biogas Bruck/Leitha, Austria con una capacità di produzione di biogas di 300 m³/h (Fonte: Vienna University of Technology, Biogas Bruck GmbH)

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione di biometano è vantaggiosa se:

- il contenuto di idrogeno solforato nel biogas grezzo è medio o elevato
- Le fluttuazioni nel contenuto di idrogeno solforato nel biogas grezzo sono moderate o elevate
- I substrati utilizzati per la produzione di biogas cambiano frequentemente o spesso
- aualsiasi aggiunta di ossigeno o azoto al biogas grezzo è svantaggioso per un ulteriore operazione upgrading del biogas
- si desiderano un funzionamento altamente automatizzato e manodopera limitata e affidabile
- Maneggiare agenti chimici non costituisce un ostacolo per il personale operativo

Supported by INTELLIGENT ENERG EUROPE

2.4. Adsorbimento su ossidi di metallo o carbone attivo

L'idrogeno solforato può essere adsorbito sulla superficie di ossidi metallici come ossido di ferro, ossido di zinco oppure ossido di rame o su carbone attivo e perfettamente rimosso dal biogas. Durante l'adsorbimento di ossidi metallici lo zolfo si lega come solfuro metallico e viene rilasciato vapore acqueo. Non appena il materiale adsorbente si carica, viene rimosso e sostituito con nuovo materiale. L'adsorbimento di idrogeno solforato su carbone attivo solitamente viene eseguito con una piccola aggiunta di ossigeno per ossidare il gas adsorbito allo zolfo e per legarlo più forte alla superficie. Se non è consentito il dosaggio di ossigeno, si utilizza un carbone attivo impregnato. Questa tecnica di desolforazione è estremamente efficiente con concentrazioni risultanti inferiori a 1 ppm. Sebbene i costi di investimento siano relativamente bassi, i costi complessivi specifici di questa tecnologia sono considerevolmente alti, con il risultato che questo metodo è tipicamente applicato solo per le operazioni finali di desolforazione affinata (tipicamente fino a 150 ppm di idrogeno solforato nel biogas grezzo).

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:
- il contenuto di idrogeno solforato nel biogas grezzo è bassa o
- la tecnologia viene utilizzata solo per la desolforazione finale

3. Tecnologie di upgrading del biogas e produzione di biometano

Attualmente, sono disponibili sul mercato un certo numero di tecnologie per la fase di upgrading del biogas. Questa fase comprende l'essiccazione del biogas grezzo e la rimozione del biossido di carbonio, e quindi, il miglioramento del potere calorifico del gas prodotto. La sezione seguente presenta queste tecnologie. Successivamente, verrà discussa la rimozione di componenti minori o in tracce da biogas grezzo. In genere, queste operazioni di rimozione sono già incluse in tutti i sistemi di upgrading del biogas disponibili in commercio.

3.1. Absorbimento

Il principio di separazione dell' adsorbimento si basa sulla differente solubilità dei vari componenti del gas in una soluzione liquida di scrubbing. In un impianto di upgrading che utilizza questa tecnica il biogas grezzo è intensamente a contatto con un liquido di lavaggio all'interno di una colonna di scrubbing piena, con una guarnizione plastica per aumentare l'area di contatto tra le fasi. I componenti che devono essere rimossi dal biogas (soprattutto anidride carbonica) sono tipicamente molto più solubili nel liquido applicato rispetto al metano e vengono così rimossi dal flusso di gas. Come risultato, il flusso di gas rimanente viene arricchito con metano e il liquido di lavaggio in uscita dalla colonna è ricco di anidride carbonica. Per mantenere le prestazioni di absorbimento, il liquido di lavaggio deve essere sostituito con liquido fresco o rigenerato in una fase separata (deassorbimento o fase di rigenerazione). Attualmente sono disponibili tre diverse tecnologie di upgrading che usano questo principio fisico.

Supported by INTELLIGENT ENERG EUROPE

3.1.1. . Absorbimento fisico: scrubbing ad acqua pressurizzata

I componenti dei gas adsorbiti vengono fisicamente legati al liquido di lavaggio, in questo caso l'acqua. L'anidride carbonica ha una solubilità in acqua superiore a quella nel metano e sarà quindi maggiormente dissolto, in particolare a basse temperature e pressioni più elevate. Oltre al biossido di carbonio, è possibile ridurre anche il solfuro di idrogeno e l' ammoniaca nel flusso di biometano utilizzando acqua come liquido di lavaggio. L'acqua effluente in uscita dalla colonna è satura di anidride carbonica e viene trasferita ad un serbatoio in cui la pressione viene bruscamente ridotta e la maggiore parte del gas disciolto viene rilasciato. Visto che questo gas contiene principalmente biossido di carbonio, ma anche una certa quantità di metano (metano solubile in acqua, ma in misura minore), questo gas viene convogliato alla bocchetta del biogas grezzo. Se l'acqua deve essere riciclata nella colonna di absorbimento, essa deve essere rigenerata e viene quindi pompata ad una colonna di deassorbimento in cui incontra un flusso controcorrente d'aria di strippaggio, in cui viene rilasciata l'anidride carbonica rimanente disciolta. L'acqua rigenerata viene poi pompata di nuovo all' adsorbitore come liquido di lavaggio fresco.

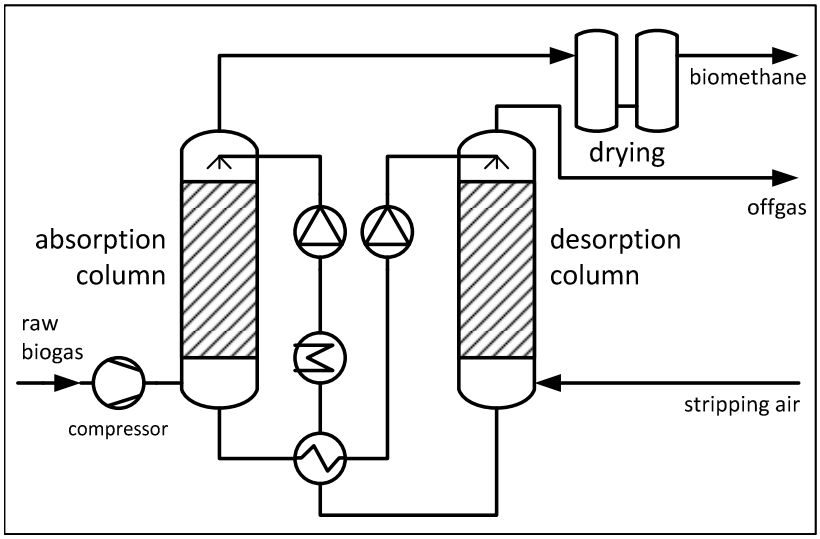

Figura 4: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas applicando scrubbing ad acqua pressurizzata; foto dell'impianto di upgrading Könnern , in Germania con una capacità di produzione di biogas grezzo di 1250m ³/h (Fonte: Malmberg)

Lo svantaggio di questo metodo è che I componenti dell'aria ossigeno e azoto vengono disciolti in acqua durante la rigenerazione e quindi trasportati nel flusso di upgrading. delgas biometano. Pertanto, il biometano prodotto con questa tecnologia contiene sempre ossigeno e azoto. Poiché il flusso di biometano prodotto è saturo di acqua, la fase finale di upgrading è l'essiccazione a gas, per esempio mediante l'applicazione di scrubbing ad acido glicolico.

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:

• E' tollerabile un contenuto di ossigeno e azoto nel biometano assieme ad un moniore potere calorifico
•La capacità dell'impianto è di medie o grandi dimensioni
• il flusso di biometano può essere utilizzato direttamente a pressione di consegna e non è necessaria nessuna ulteriore compressione
• la domanda di calore dell'impianto di biogas può essere (in parte) coperta da un trattamento del gas di scarico

3.1.2. Absorbimento fisico con composti organici

Molto simile al lavaggio in acqua, questa tecnologia utilizza una soluzione di solvente organico (es. glicole polietilenico) invece di acqua come liquido di lavaggio. L'anidride carbonica mostra solubilità più elevata in questi solventi che in acqua. Come risultato, per la stessa capacità del biogas grezzo sono necessari meno circolazione del liquido di lavaggio e piccole apparecchiature. Esempi di tecnologie di upgrading di biogas che utilizzano scrubbing fisico con composti organici sono Genosorb ®, Selexol ®, Sepasolv ®, Rektisol ® e Purisol ®.

3.1.3. Absorbimento chimico: scrubbing con ammine

L'absorbimento chimico è caratterizzato da un absorbimento fisico dei componenti gassosi in un liquido di lavaggio seguito da una reazione chimica tra i componenti liquidi di lavaggio e componenti di gas assorbiti all'interno della fase liquida. Come risultato, il legame dei componenti di gas indesiderati al liquido di lavaggio è significativamente più forte e la capacità di carico del liquido di lavaggio è molto più elevata. La reazione chimica è fortemente selettiva e la quantità di metano absorbito nel liquido è molto bassa con conseguente recupero di metano molto elevato e dispersione di metano molto bassa. A causa della elevata affinità in particolare dell'anidride carbonica ai solventi utilizzati (soluzioni prevalentemente acquose di monoetanolammina MEA, dietanolammina e DEA metildietanolammina MDEA) la pressione dello scrubber ad ammina può essere mantenuta significativamente più bassa rispetto ad impianti di scrubbing ad acqua pressurizzata.

Di solito gli impianti a lavaggio amminico funzionano a pressione leggermente elevata già fornita nel biogas grezzo e non è necessaria una ulteriore compressione. L'alta capacità e l' alta selettività della soluzione di ammina, sebbene costituisca un vantaggio durante l'absorbimento, risulta essere uno svantaggio durante la rigenerazione della soluzione di lavaggio. I liquidi chimici di scrubbing richiedono una quantità significativamente maggiore di energia durante la rigenerazione, che deve essere fornita come calore di processo. La soluzione carica di ammina viene riscaldato fino a circa 160 ° C dove la maggior parte del biossido di carbonio viene rilasciata e lascia la colonna di rigenerazione come flusso altamente puro di desaturazione. Visto che, a causa dell'evaporazione, una piccola parte del liquido di lavaggio viene persa nel biometano prodotto, essa deve essere rifornita spesso. L'idrogeno solforato potrebbe anche essere absorbito dal biogas grezzo attraverso

absorbimento chimico, ma sarebbero necessarie temperature più elevate durante la rigenerazione. Per questo motivo è consigliabile eliminare questa componente prima dello scrub ad ammina.

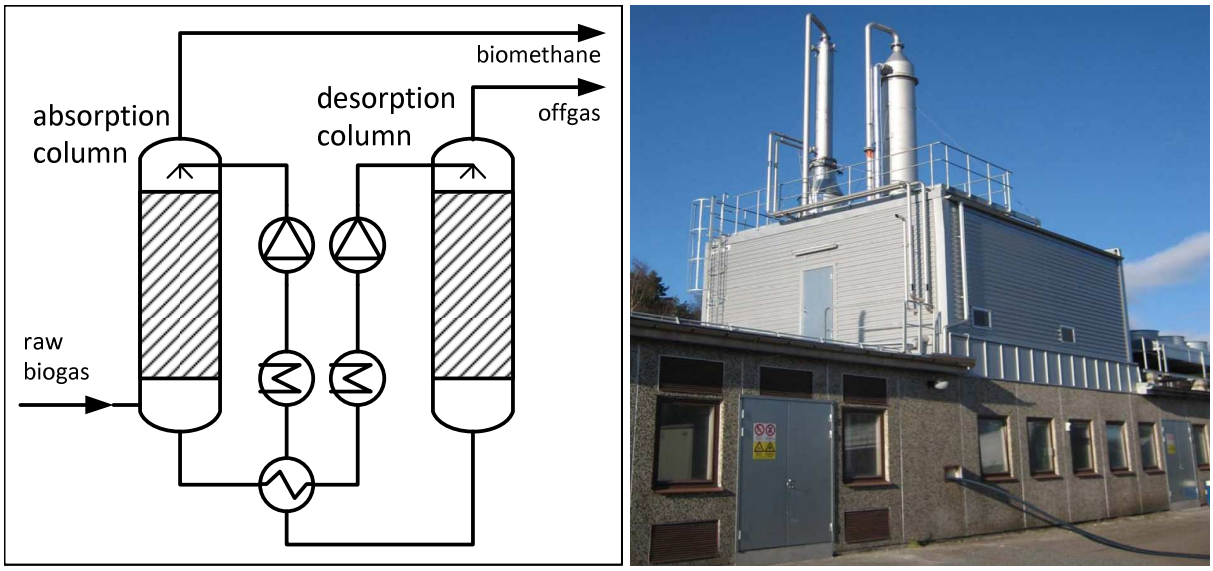

Figura 5: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas che applica lavaggio amminico; foto dell'impianto di upgrading di Gothenburg, in Svezia con una capacità di produzione di biogas grezzo di 1600m ^{3}/h (Fonte: CIRMAC)

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:

• Si desidera un elevato recupero del metano e di conseguenza, non è necessario nessun ulteriore trattamento di desaturazione per ridurre le emissioni di metano
• Si desidera un elevato contenuto di metano nel flusso di biometano
• La capacità dell'impianto è di medie o grandi dimensioni
• Il flusso biometano può essere utilizzato quasi alla pressione atmosferica di consegna e non è necessaria nessuna ulteriore compressione
• La richiesta di calore della fase di rigenerazione può essere coperta da infrastrutture disponibili presso l'impianto di biogas

3.2. Adsorbimento: Pressure swing adsorpion(PSA)

La separazione del gas utilizzando l'adsorbimento fa riferimento al diverso comportamento di adsorbimento che i vari componenti del gas assumono su una superficie solida sotto pressione elevata. Solitamente, vari tipi di carbone attivo o setacci molecolari (zeoliti) sono utilizzati come materiale adsorbente. Questi materiali assorbono selettivamente anidride carbonica dal biogas grezzo, arricchendo così il contenuto di metano del gas. Dopo l'adsorbimento ad alta pressione il materiale caricato assorbente viene rigenerato da una diminuzione graduale della pressione e lavaggio con biogas grezzo o biologico. Durante questa fase il gas di scarico lascia l'asdorbitore. Successivamente, la pressione viene aumentata nuovamente con biogas grezzo o biologico e l'adsorbitore è pronto per la successiva sequenza di carico. Gli impianti industriali di upgrading utilizzano quattro, sei o nove vasche di adsorbimento in parallelo in posizioni diverse all'interno di questa sequenza in modo da fornire un funzionamento continuo. Durante la fase di decompressione

della rigenerazione, la composizione del gas di scarico cambia perchè anche il metano adsorbito viene rilasciato in precedenza (a pressioni più elevate) e la maggior parte dell'anidride carbonica è preferenzialmente desorbita a pressioni inferiori. Così, i gas di scarico dei primi step di decompressione possono essere convogliati indietro verso l'ingresso del biogas grezzo al fine di ridurre la dispersione del metano. Il gas di scarico delle fasi successive di rigenerazione può essere portato ad una seconda fase di adsorbimento, all'unità di trattamento ddel gas di scarico o può essere scaricato in atmosfera. Visto che l' acqua e l' idrogeno solforato contenuto nel gas potrebbero danneggiare irreversibilmente il materiale adsorbente questi componenti devono essere rimossi prima della colonna di adsorbimento.

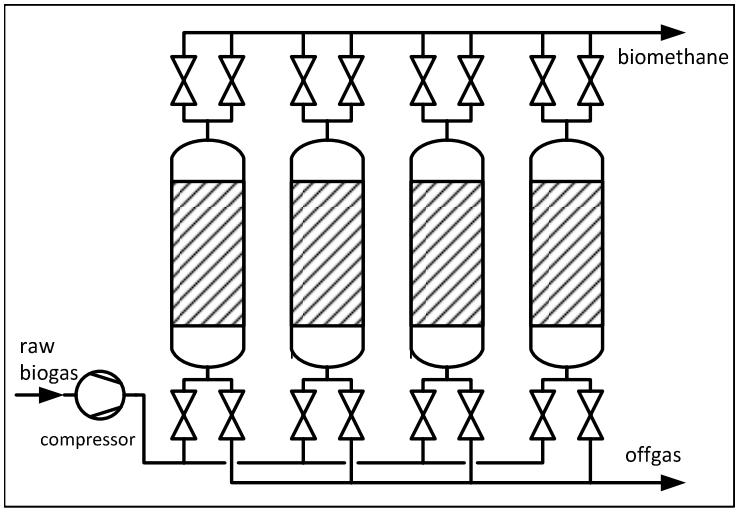

Figura 6: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas che utilizza il sistema PSA; immagine dell'impianto di upgrading di Mühlacker, in Germania con una capacità di produzione di biogas grezzo di 1000m ³ h (Fonte: Schmack CARBOTECH)

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione di biometano è vantaggiosa se:

• Il contenuto di metano nel flusso di biometano (95,0-99,0% vol) è adatto per un utilizzo ulteriore

• La capacità dell'impianto è piccola o media

• Il flusso di biometano può essere utilizzato direttamente a pressione di consegna e non è necessaria nessuna ulteriore compressione

• la domanda di calore dell'impianto di biogas può essere (in parte) coperta da un trattamento del gas in uscita

3.3. Tecnologia a membrana: Gaspermeation

Le membrane per l'upgrading del biogas sono costituite da materiali permeabili all'anidride carbonica, acqua e ammoniaca. Il solfuro di idrogeno, ossigeno e azoto passano attraverso la membrana in considerevole misura mentre il metano passa solo in misura molto ridotta. Membrane tipiche per l'upgrading del biogas sono costituite da materiali polimerici come il polisolfone,

poliimmide o polidimetilsilossano. Questi materiali mostrano selettività favorevole per la separazione metano/anidride carbonica e presentano una robustezza ragionevole per tracciare componenti contenuti nei tipici biogas grezzi. Per fornire una sufficiente superficie di membrana in impianti di dimensioni compatte queste membrane sono applicate in forma di fibre cave combinate ad una serie di moduli a membrana paralleli.

Dopo la compressione alla pressione di processo, il biogas grezzo viene raffreddato per l'essiccazione e la rimozione di ammoniaca. Dopo riscaldamento attraverso il calore di scarto del compressore, il restante idrogeno solforato è rimosso mediante adsorbimento su ferro o ossido di zinco. Infine, il gas viene convogliato ad una unità di permeazione singola o multipla. I numeri e l'interconnessione degli stadi a membrana applicati non sono determinati dalla qualità del biometano desiderata ma dal recupero del metano richiesto e dalla specifica richiesta di energia di compressione. I moderni impianti di upgrading con un design più complesso offrono possibilità di recupero di metano molto elevato con quantità di energia relativamente bassa. Si sono realizzati anche compressori multi-modalità che si sono dimostrati economicamente vantaggiosi. La pressione e la velocità di funzionamento del compressore sono entrambi controllati per fornire la qualità e la quantità del biometano prodotto.

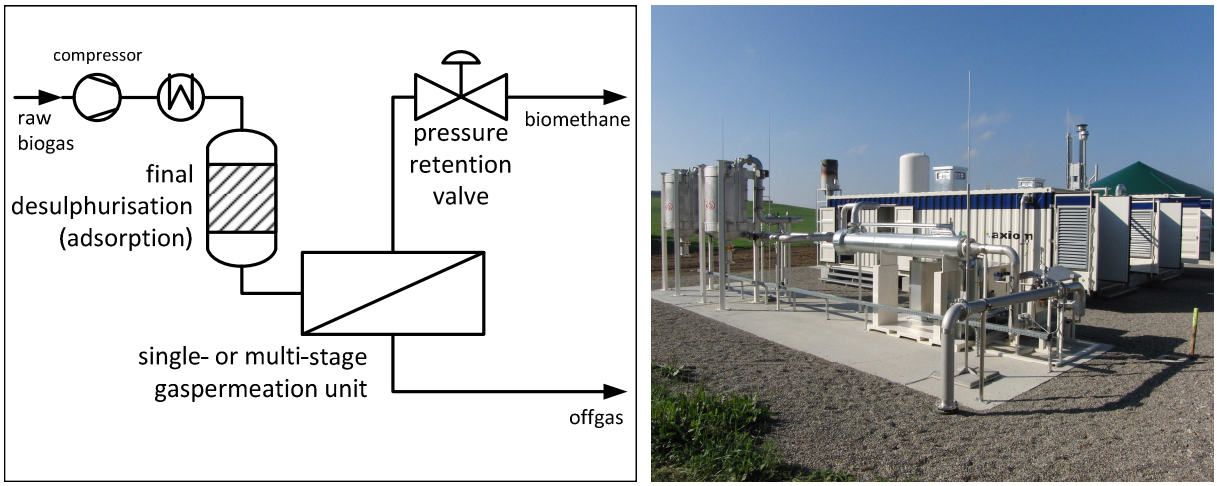

Figura 7: diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas che utilizza la tecnologia a membrana, foto dell'impianto di Kisslegg , in Germania con una capacità di produzione di biogas grezzo di 500m ³/h (Fonte: AXIOM Angewandte Prozesstechnik)

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:

• Elevata flessibilità del layout di processo e di adattamento all' impianto di produzione di biogas, così come comportamento flessibile a carico parziale e dinamicità dell'impianto
• Il metano contenuto nel flusso di biometano (95,0-99,0% vol) è adatto per un utilizzo ulteriore
• capacità dell'impianto è piccola o media
• Il flusso di biometano può essere utilizzato direttamente a pressione di consegna e non è necessaria nessuna compressione ulteriore

• la domanda di calore dell'impianto di biogas può essere (in parte) coperta dal trattamento del gas di scarico
• Devono essere evitate sostanze chimiche aggiuntive e altri materiali di consumo
• Sono necessari Fast Start-up dallo standby freddo e operazioni di Start / Stop

3.4. Confronto tra diverse tecnologie di upgrading del biogas

E 'difficile fare un paragone universalmente valido tra le diverse tecnologie di upgrading del biogas, perché molti parametri essenziali dipendono fortemente dal contesto locale. Inoltre, le capacità di una certa tecnologia, ad esempio per quanto riguarda la qualità ottenibile del biometano) spesso non corrispondono con l'operazione più economica. Lo sviluppo tecnico della maggior parte dei metodi di purificazione del biogas al giorno d'oggi è in genere sufficiente a soddisfare tutte le esigenze di un potenziale gestore dell'impianto. Si tratta solo di trovare un impianto che fornisca l'operazione più economica per la produzione di biometano. Come risultato, si raccomanda di eseguire una dettagliata analisi dei costi specifici attesi e di tenere conto di tutte le tecnologie possibili di upgrading. Come strumento di guida per adempiere a questi compiti è stato sviluppato nel corso di questo progetto il "BiomethaneCalculator" che verrà aggiornato ogni anno. Questo strumento contiene tutti gli step rilevanti e le tecnologie di upgrading, e consente una stima attendibile dei costi specifici attesi per la produzione biometano .

La seguente tabella riassume i più importanti parametri del tecnologie di upgrading del biogas descritte, applicate ad una tipica composizione di biogas grezzo. I valori di alcuni parametri rappresentano valori medi di impianti di upgrading realizzati o dati ripresi dalla letteratura. Il prezzo-base utilizzato è marzo 2012. La tecnologia a membrana offre la possibilità di adattare ampiamente il layout dell'impianto al contesto locale con l'applicazione di diverse configurazioni di membrana, stadi multipli a membrana e più varianti al compressore. Per questa ragione è dato un certo intervallo per la maggior parte dei parametri. Il primo numero corrisponde sempre al layout dell'impianto più semplice ("economico" e con recupero di metano bassoa), mentre l'altro numero corrisponde ad un layout di impianto con alto recupero.

Parametro	Scrubbing ad acqua	Scrubbing fisico con composti organici	scrubbing Amminico	PSA	Tecnologia a membrane
Tipica taglia di impianto [m³/h biometano]					
Contenuto tipico di metano [vol%]	95,0-99,0	95,0-99,0	>99,0	95,0-99,0	95,0-99,0
Recupero di metano [%]	98,0	96,0	99,96	98	80-99,5
slip metano [%]	2,0	4,0	0,04	2,0	20-0,5
Tipica pressione di consegna [bar(g)]	4-8	4-8	0	4-7	4-7
Richiesta energia elettrica [kWhel/m³ biomethane]	0,46	0,49-0,67	0,27	0,46	0,25-0,43
Domanda di calore e livello temperatura	-	medio 70-80°C	alto 120-160°C	-	-
Necessità di desolforazione	Dipende dal processo	si	si	si	si
Necessità materiali di consumo	Agente antivegetativo agente essiccante	Solvent organico (non pericolosi)	Soluzioni ammine (pericolose, corrosive)	Carboni attivi (non-pericolosi)	
Campo di carico parziale [%]	50-100	50-100	50-100	85-115	50-105
Numeri di impianti di riferimento	alto	basso	medio	alto	basso
Tipici costi di investimento [€/(m³/h) biometano]					
per 100m³/h biometano	10.100	9.500	9.500	10.400	7.300-7.600
Per 250m³/h biometano	5.500	5.000	5.000	5.400	4.700-4.900
Per 500m³/h biometano	3.500	3.500	3.500	3.700	3.500-3.700
Tipici costi operativi [ct/m³ biometano]					
per 100m³/h biometano	14,0	13,8	14,4	12,8	10,8-15,8
Per 250m³/h biometano	10,3	10,2	12,0	10,1	7,7-11,6
Per 500m³/h biometano	9,1	9,0	11,2	9,2	6,5-10,1

3.5. La rimozione delle tracce di componenti: acqua, ammoniaca, silossani, particolato

Il biogas viene saturato di vapore acqueo quando lascia il digestore. L'acqua tende a condensare in apparati e nelle tubazioni, unita a ossidi di zolfo può causare corrosione. Aumentando la pressione e diminuendo la temperatura l'acqua si condenserà rispetto al biogas ed è quindi possibile rimuoverla. Il raffreddamento può essere realizzato utilizzando la temperatura ambiente (aria, suolo) o per raffreddamento elettrico (refrigerazione). L'acqua può anche essere rimossa mediante lavaggio con glicole o mediante adsorbimento su silicati, carbone attivo o setacci molecolari (zeoliti). L'ammoniaca viene solitamente separata quando il biogas viene essiccato mediante raffreddamento visto che la sua solubilità in acqua liquida è alta. Inoltre, la maggior parte delle tecnologie per la rimozione dell'anidride carbonica sono selettive per la rimozione di ammoniaca. Di solito non si necessita di ulteriore pulizia.

I silossani sono utilizzati in prodotti quali deodoranti e shampoo, e può quindi essere trovato nel biogas da impianti a fanghi di depurazione e gas di discarica. Queste sostanze possono creare seri problemi durante la combustione nei motori a gas o impianti di combustione. E'possibile rimuovere i silossani per raffreddamento del gas, mediante adsorbimento su carbone attivo, alluminio attivato o gel di silice o per absorbimento in miscele di idrocarburi liquidi. Particelle e goccioline possono essere presenti nel biogas e gas di discarica e possono causare l'usura meccanica in motori a gas, turbine e degli oleodotti. Particelle che sono presenti nel biogas sono separate da sottili filtri meccanici (0,01 um - 1 pm).

4. La rimozione del metano dall'gas di scarico

Come già accennato, il gas di scarico prodotto durante l'upgrading del biogas contiene ancora una certa quantità di metano a seconda della tecnologia di separazione di gas applicata. Visto che il metano è un gas serra, è di vitale importanza per la sostenibilità complessiva della catena di produzione del biometano ridurre al minimo le emissioni di metano nell'atmosfera. Va detto, che le emissioni di metano da impianti di trasformazione di biogas sono limitate in molti paesi. Inoltre, una maggiore quantità di metano nell' offgas aumenta i costi specifici di upgrading e potrebbe ostacolare la fattibilità economica dell'impianto. Ma non è così semplice in quanto esiste un trade-off nella scelta di un dato valore di recupero del metano perché il recupero del metano aumenta sempre più i costi di investimento e funzionamento di una data tecnologia di upgrading. Di conseguenza, il miglior layout dell'impianto in termini economici di solito consente una certa quantità di metano rimanente nel gas di scarico, trattando il gas prima di immetterlo nel l'atmosfera.

La tecnica più comune per rimuovere il contenuto di metano nel offgas è l'ossidazione (combustione) e la generazione di calore. Questo calore può essere dissipato nello stabilimento di digestione anaerobica stessa (visto che questi impianto ha spesso una domanda di calore), può alimentare un sistema di teleriscaldamento (se disponibile a livello locale) o deve essere dispersa per raffreddamento. Un'altra possibilità sarebbe quella di mescolare l'offgas con biogas grezzo e

immetterlo in un motore di cogenerazione a gas esistente. In entrambi i casi, il layout dello stabilimento deve essere pianificato con cura visto che il gas di scaricodi un moderno impianto di upgrading del biogas raramente contiene metano sufficiente a mantenere una fiamma senza aggiunta di gas naturale o biogas grezzo.

In alternativa, il metano nell'offgas può essere ossidato con un basso potere calorifico di combustione o dalla combustione catalitica. Un certo numero di aziende già offrono tecnologie applicabili economicamente vantaggiose. Questi sistemi forniscono una combustione stabile anche a contenuti di metano fino al 3% nella miscela di combustione con aria. Il trattamento di offgas con contenuto di metano inferiore è sempre più difficile in quanto non viene fornita energia sufficiente durante la combustione di questo gas ed è necessario aggiungere biogas grezzo o biometano al fine di raggiungere una ossidazione stabile. Questo è il motivo per cui non ha senso scegliere una tecnologia di upgrading con il maggiore recupero possibile di metano perché bisogna sempre fare i conti con l'il gas di scari o. L'integrazione dell'impianto di upgrading nella struttura di produzione di biogas e il concetto generale del sito di produzione di biometano sono molto più importanti. Soltanto pochissime tecnologie di upgrading con recuperi estremamente elevati di metano forniscono un gas di scaricoche può essere immesso direttamente in atmosfera.

5. Fonti

"Abschlussbericht Verbundprojekt Biogaseinspeisung, Band 4"
Fraunhofer-Institut fuer Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Urban, Lohmann, Girod; Germany, 2009
www.umsicht.fraunhofer.de

"Biogas upgrading technologies - developments and innovations"
IEA Bioenergy Task 37 - Energy from biogas and landfill gas
Peterson, Wellinger; Sweden & Switzerland, 2009
www.iea-biogas.net

"Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection"
IEA Bioenergy Task 37 - Energy from biogas and landfill gas
Persson, Jönsson, Wellinger; Sweden & Switzerland, 2006
www.iea-biogas.net

"Biogas upgrading and utilisation"
IEA Bioenergy Task 24 - Energy from biological conversion of organic waste
Lindberg, Wellinger; Sweden & Switzerland, 2006
www.iea-biogas.net

"Techniques for transformation of biogas to biomethane"
Biomass and Bioenergy 35 (2011) 1633-1645
Ryckebosch, Drouillon, Vervaeren; 2011
www.journals.elsevier.com/biomass-and-bioenergy

"Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute"
Separation and Purification Technology 74 (2010) 83–92
Makaruk, Miltner, Harasek; 2010
www.journals.elsevier.com/separation-and-purification-technology

"Chemical-oxidative scrubbing for the removal of hydrogen sulphide from raw biogas: potentials and economics"
Water Science and Technology (2012) to be published
Miltner, Makaruk, Krischan, Harasek; 2012
www.iwaponline.com/wst/default.htm