

REGIONE
ABRUZZO



Università degli Studi dell'Aquila
Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
e di Economia

DAL BIOGAS AL BIOMETANO: SISTEMI PSA

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

Seminario tecnico sul Biometano

BIOGAS: STORIA

3000 a.C. Sumeri	Pulizia anaerobica dei rifiuti
50 a.C Plinio	Avvistamento barlumi sotto la superficie della palude
1776 Alessandro Volta	Raccolta gas lago di Como
Faraday	Esperimenti su gas di palude
1800 Dalton, Henry, Davy	Prima descrizione molecola di metano
1821 Avogadro	Struttura odierna metano
1850 Francia	Processi fermentazione anaerobica
1868 Béchamp	Scoperta microorganismi conversione etanolo in metano
1876 Herter	Scoperta conversione acetato in metano e anidride carbonica
1884 Pasteur	Produzione di Biogas

PRIMI ESEMPI DI UTILIZZO DI BIOGAS NEL MONDO

424

SEWAGE WORKS JOURNAL

JULY, 1930

Use of Sewage Gas as City Gas¹

BY W. H. FULWEILER²

In discussing a new source of gaseous fuel for use as city gas there are three important factors to be given consideration, *viz.*: (a) the chemical composition, (b) the volume and dependability of supply, (c) the cost.

Chemical Composition.—In Table I are given a number of analyses of gas as produced by both Imhoff and separate digestion tanks in different plants.

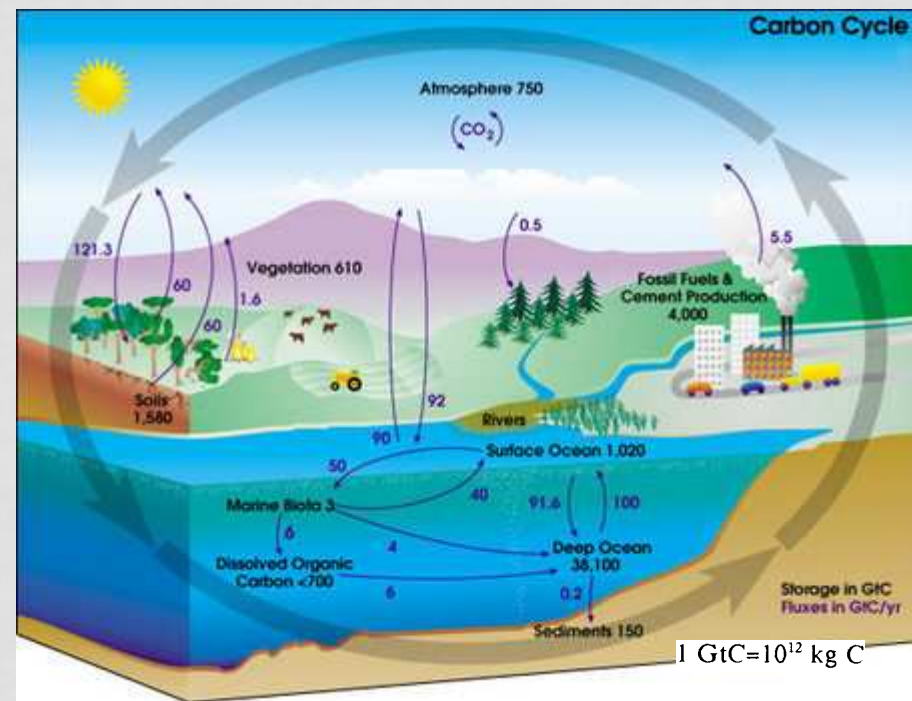
TABLE I

ANALYSES OF SEWAGE GAS

City	Type	CO	H ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	B. T. U.
Decatur, Ill.	Imhoff			69.0	16.8	0.1	14.1	690
Calumet, Chicago, Ill.	Imhoff			76.6	14.7	0.5	8.2	780
Stuttgart, Germany	Imhoff		4.7	75.5	14.0		4.7	770
Milwaukee, Wis.	Digestion	0.6		67.5	30.0	0.2	1.7	677
Halle, Germany	Digestion			72.9	24.0	0.6	1.6	729
Birmingham, England	Digestion			77.0	18.1	0.4	3.2	700
Baltimore, Md.	Digestion			70.5	26.5	0.2	2.8	707

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.



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

PREVISIONE PRODUZIONE ENERGETICA DA FONTI PRIMARIE

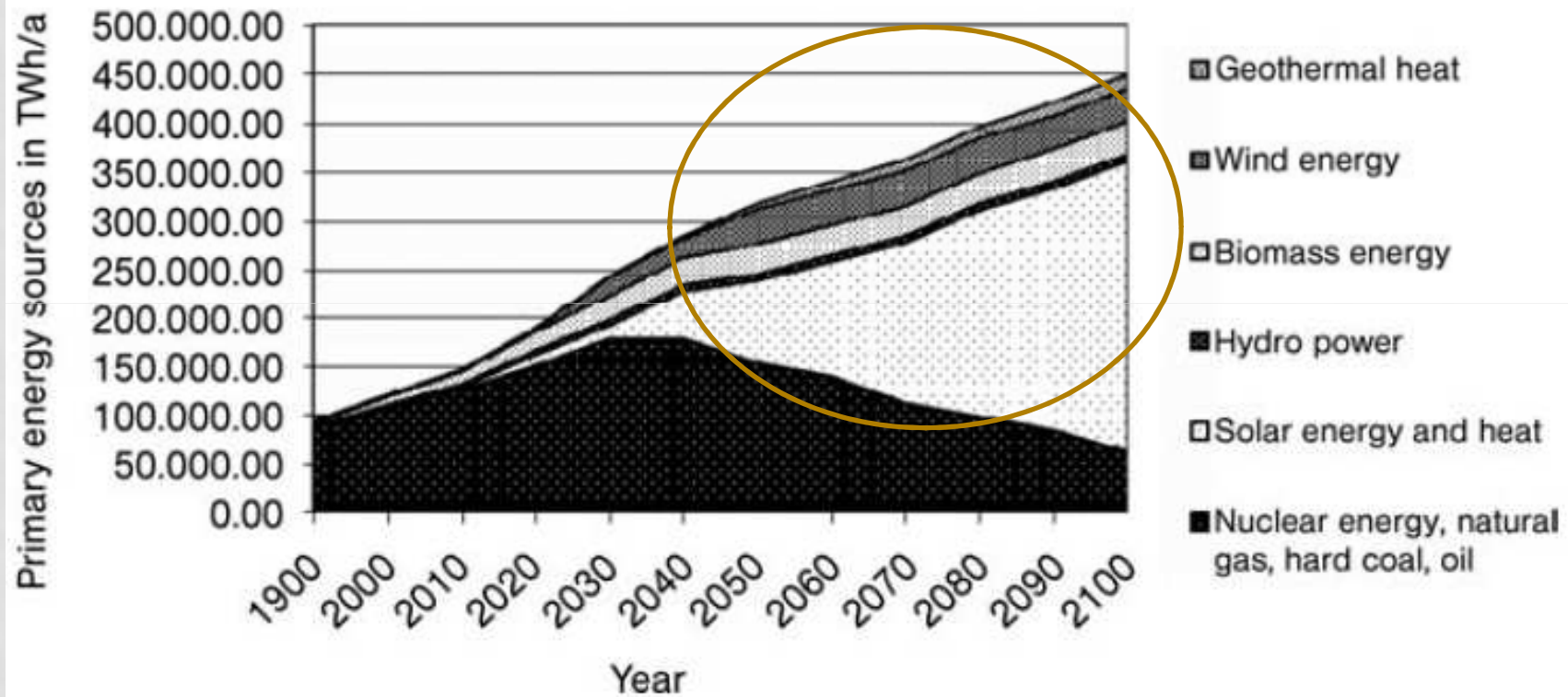


Figure 2.1 Projection of the energy supply up to year 2100 (acc. to Shell International).

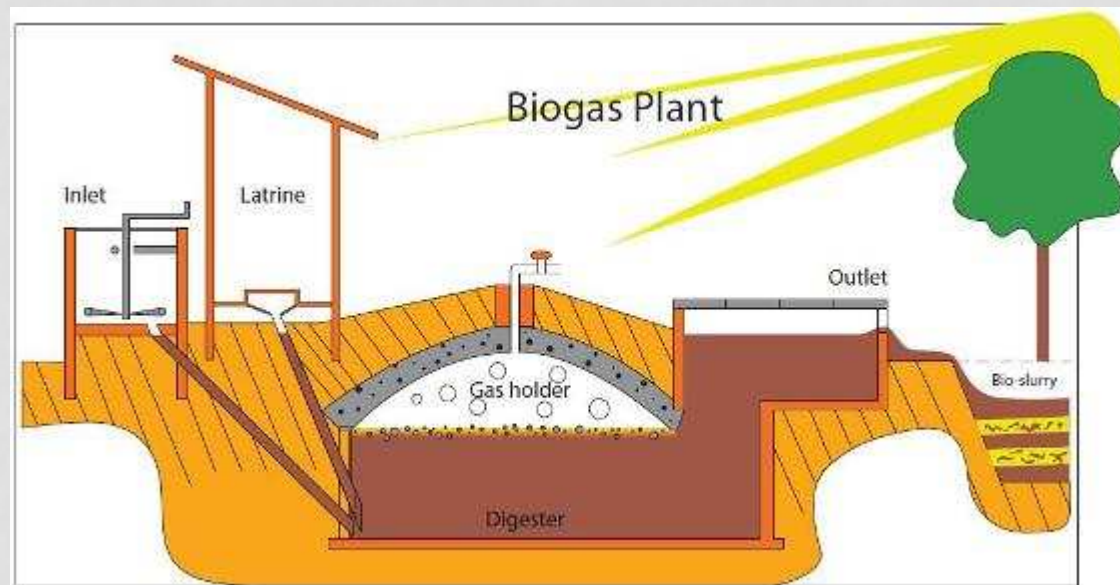
PROCESSI APPLICATI ALLA BIOMASSA

RENDIMENTI ENERGETICI

<i>Energy source</i>	<i>Energy balance Output/ Input [MJ/MJ]</i>	<i>Remarks</i>
Rape oil	5.7	Energy recovery of the colza cake and green waste included
Ethanol	2.7	From wheat
Ethanol	1.6	From sugar beet
Ethanol	5.0	From sorghum
Electricity and heat	8.5	Energy recovery of the bagasse included Combustion of the whole plant From cereals
Electricity and heat	19.7	Combustion of miscanthus plants (not dried)
Electricity and heat	14.2	Combustion of energy plants
Electricity and heat	20.4	Combustion of residual straw
Electricity and heat	19.0	Combustion of forest residual wood
Biogas	28.8	From excrement (CHP cycle)

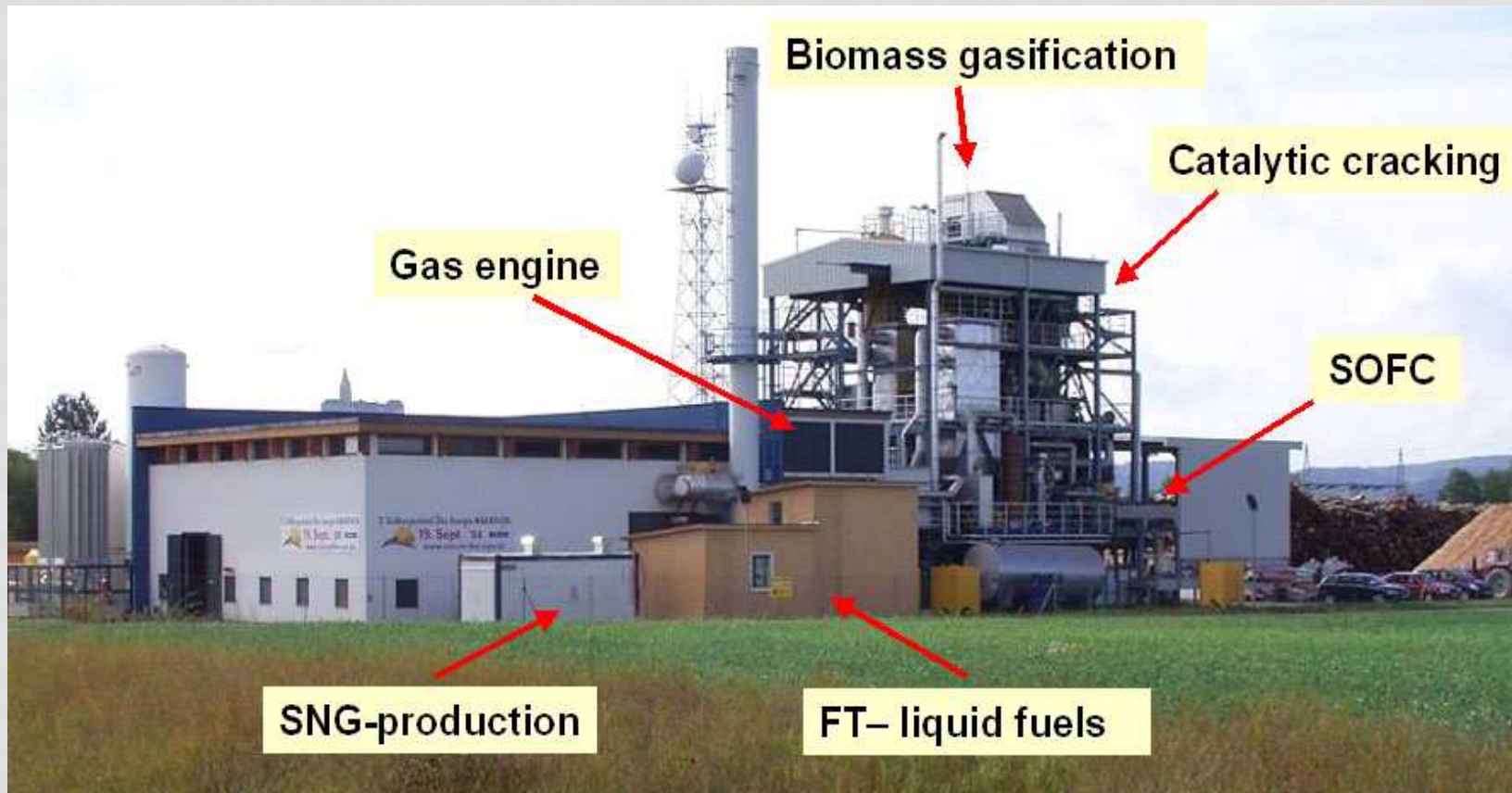
BIOGAS

- Il biogas è una miscela di vari gas ($\text{CH}_4 = 50-75\%$, $\text{CO}_2 = 30-50\%$) 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.



SYNTHETIC NATURAL GAS (SNG)

- In alternativa la produzione di SNG (gas naturale sintetico) può provenire dalla gassificazione di biomasse:
- CO 26.2 %; CH₄ 9.9% CO₂ 20.3 %; H₂ 37.7%



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

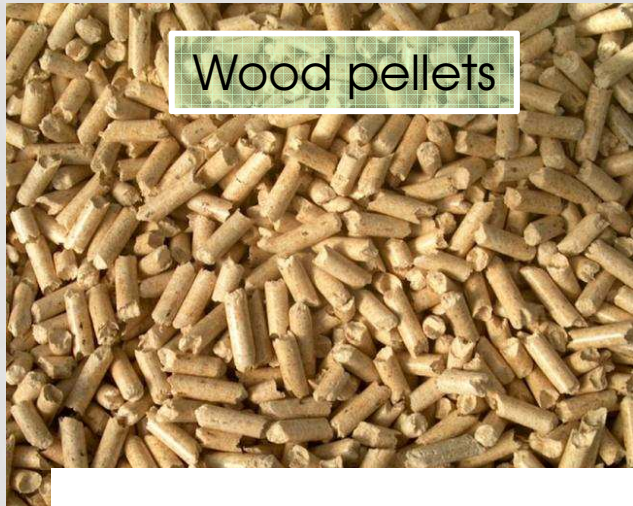


Allevamenti zootecnici



Colture agricole dedicate

MATERIE PRIME: SNG



Wood pellets



Rape seed

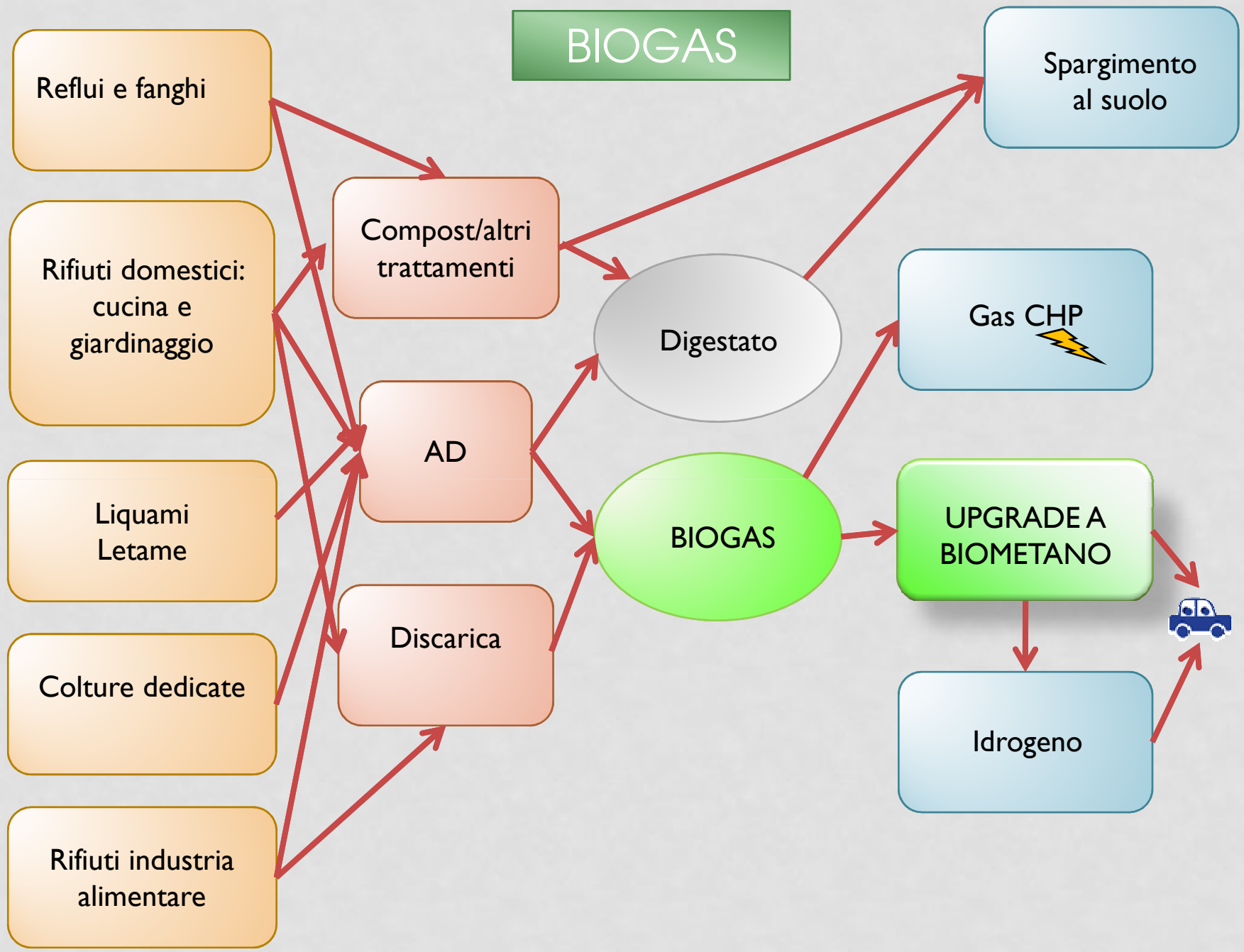


Wood chips



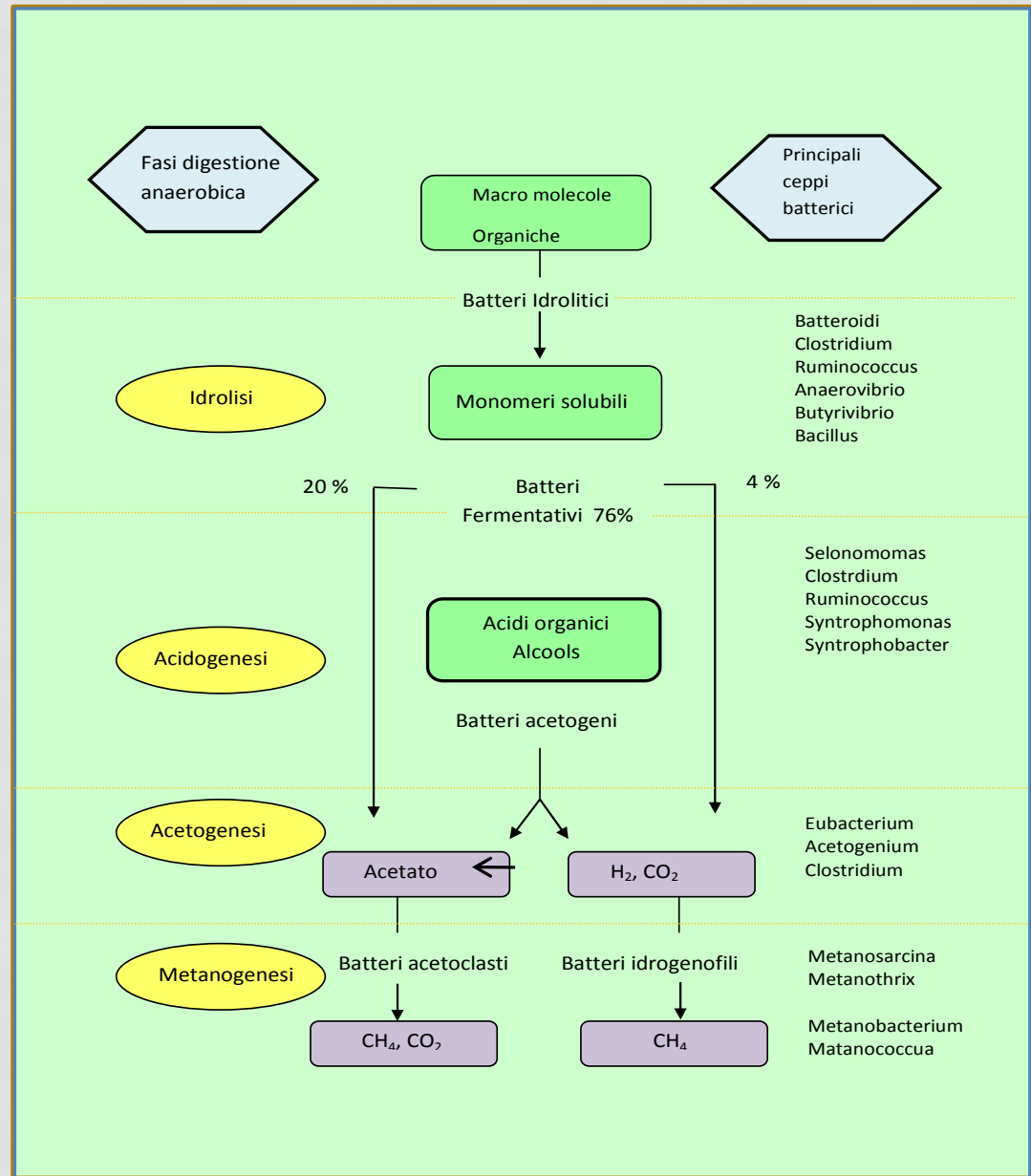
Sewage sludge pellets

BIOGAS



SCHEMA GENERALE DEL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA

Biogas: le potenzialità della provincia di Mantova
Anteprima della Tesi di Mauro Nicoletti



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

ALIMENTAZIONI BIOGAS: RAPPORTI C/N

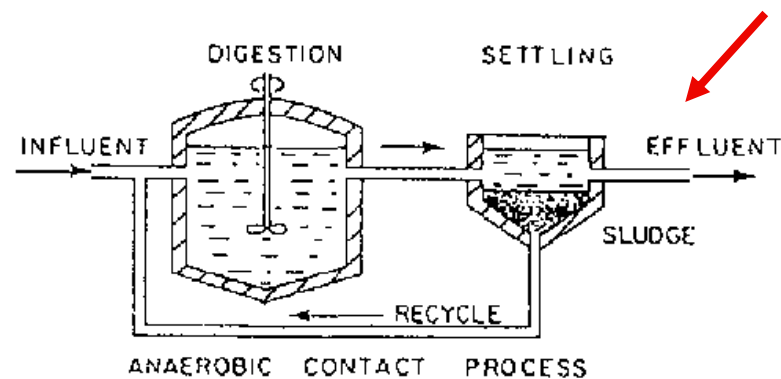
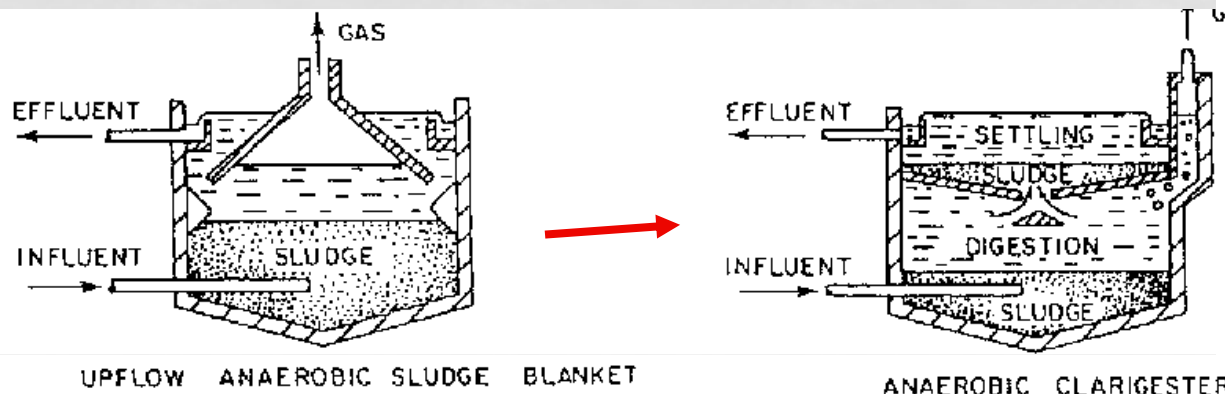
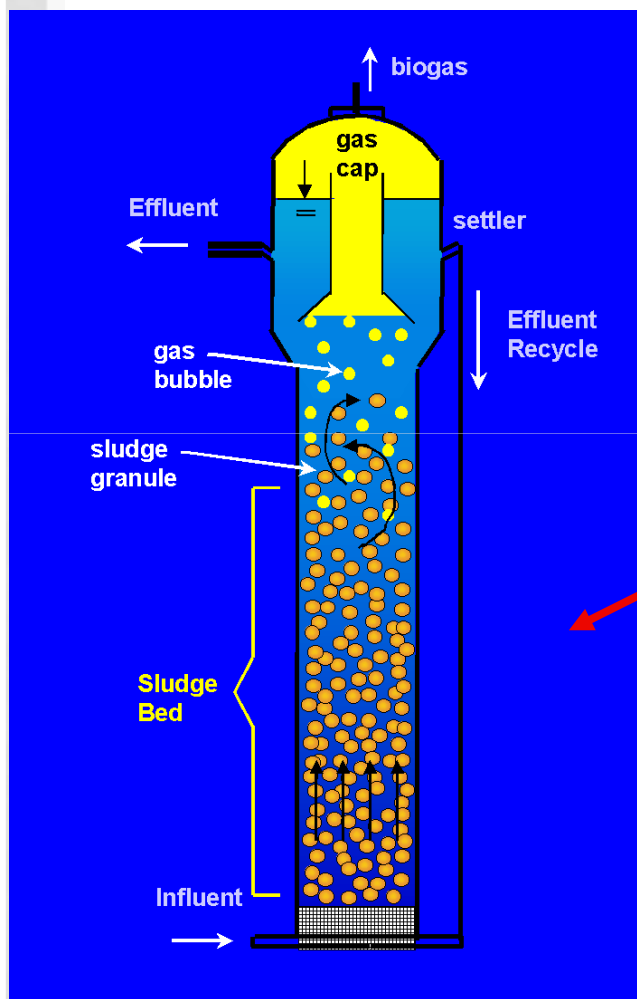
Deiezioni e materie prime	Rapporto C/N
Papera	8
Umani	8
Pollo	10
Maiale	18
Pecora	19
Vacca	24
Elefante	43
mais	60
riso	70
grano	90
segatura	circa 200

INIBITORI DI BIOGAS

Inibitori	Concentrazioni di inizio inibizione
Solfato (SO_4^{--})	5000 ppm
Cloruro di sodio	40000 ppm
Nitrati	0.05 mg/ml
Rame (Cu^{++})	100 mg/l
Cromo(Cr^{+++})	10-300mg/l
Nickel (Ni^{+++})	200-500 mg/l
Sodio (Na^+)	5000-30000 mg/l
Potassio (K^+)	2500-4500 mg/l
Calcio (Ca^{++})	2500-7000 mg/l
Magnesio (Mg^{++})	1000-2400 mg/l
Manganese (Mn^{++})	circa 1500 mg/l

Biogas from waste and renewable resources,
Dieter Deublein, Angelika Steinhauser, Wiley -VCH Editor 2008

PRODUZIONE DI BIOGAS – DIGESTORI: OTTIMIZZAZIONE TEMPO DI RITENZIONE E PORTATE



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

IMPIANTO DI PRODUZIONE BIOGAS

Mantova



Veneto



Manduria



PRODUZIONE BIOGAS: DIGESTORI INTERRATI

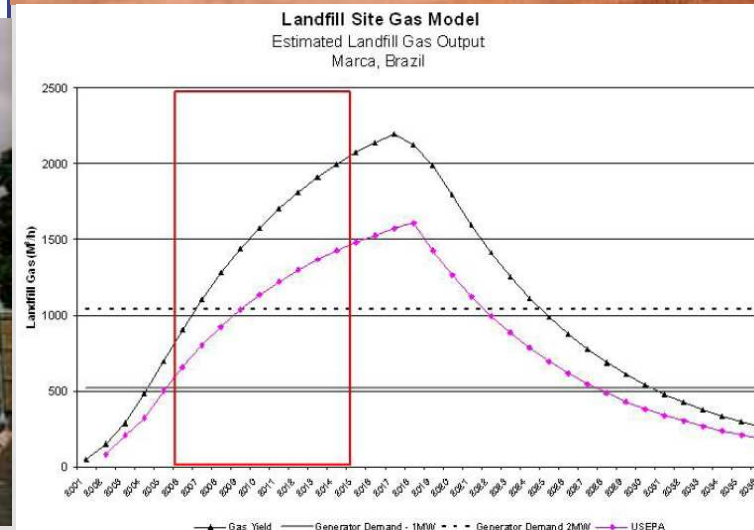


Preparazione del sito+ installazione tubature– Progetto MARCA – Biogas Technology Ltd

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

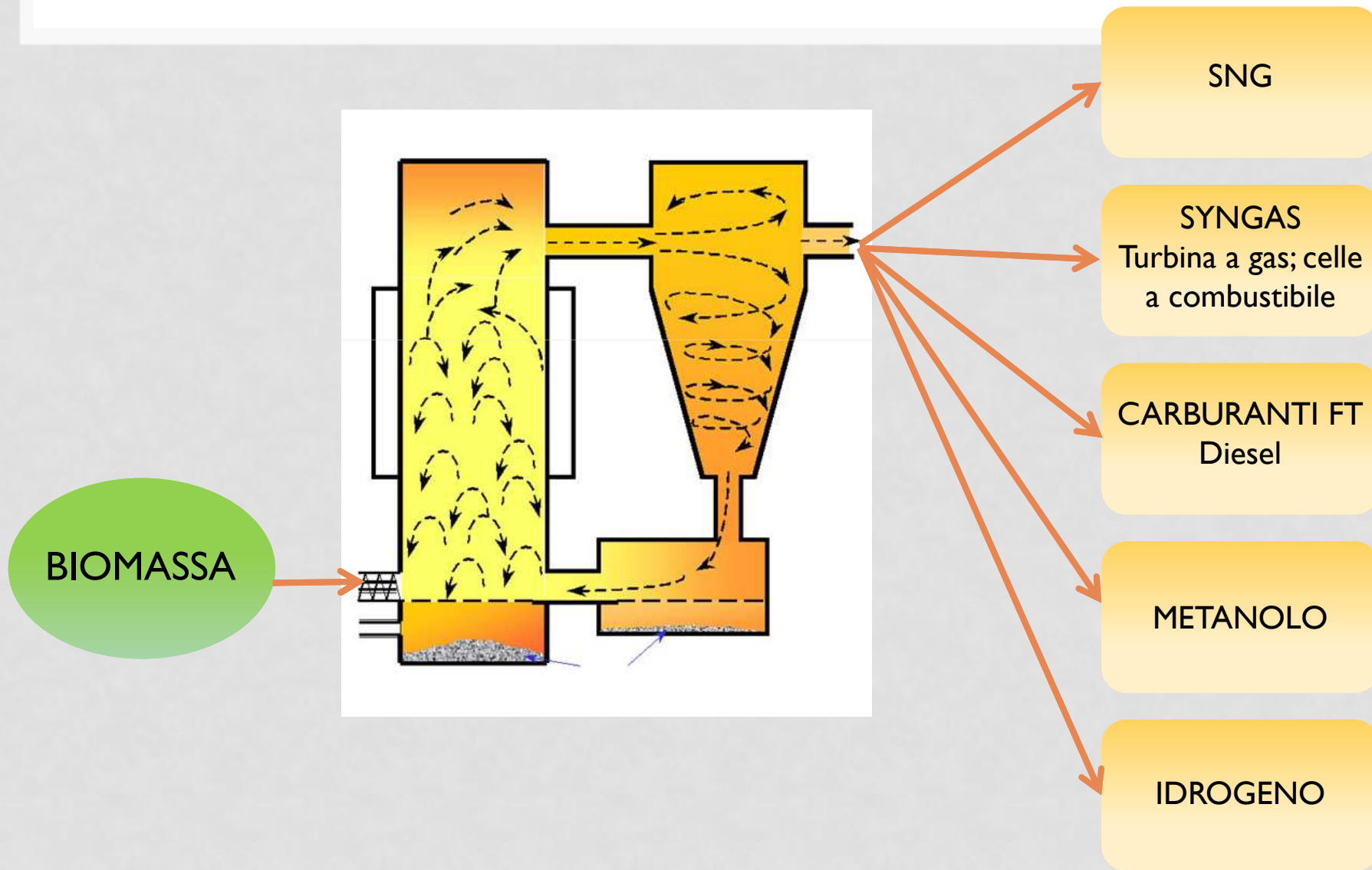
COMPOSIZIONE DEL BIOGAS

Composto	Intervallo da produzione agricoltura	Intervallo da produzione liquami
Metano	45-75%	65-75%
Biossido di carbonio	30-55%	20-35
Idrogeno	5-10%	n.a
Azoto	0.01-5%	3.4%
Acqua	0.3%	n.a
Acido solfidrico	50 mg/Nm ³	50-300 mg/Nm ³

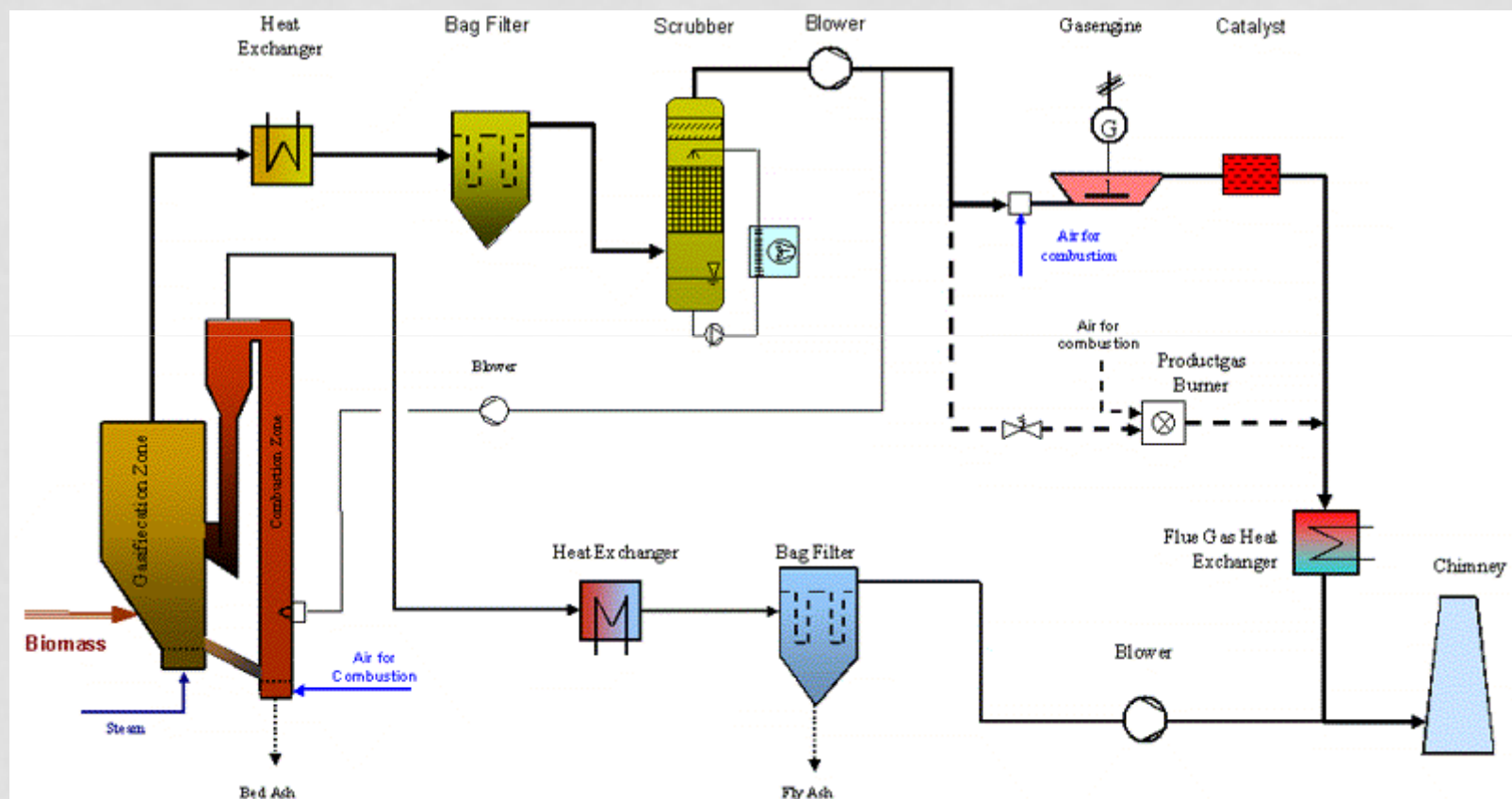
Huber , S. ; Mair , K. : Untersuchung zur Biogaszusammensetzung bei Anlagen aus der Landwirtschaft.

Ergebnisbericht des Bayerischen Landesamts f ü r Umweltschutz, 1997

GASSIFICAZIONE BIOMASSA: USI



SCHEMA D'IMPIANTO



Guessing : impianto di gassificazione.

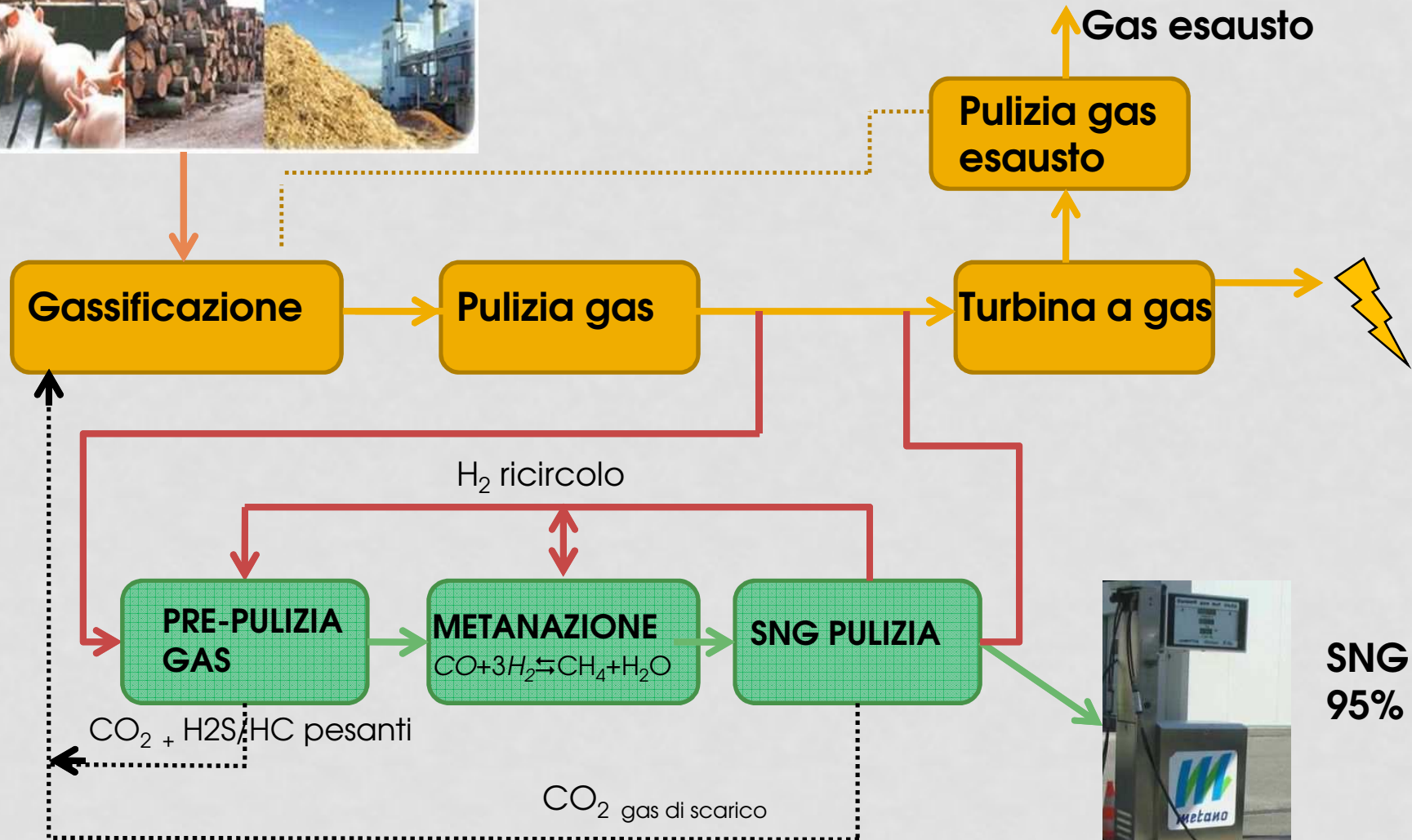
COMPOSIZIONE DEL SYNGAS*

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

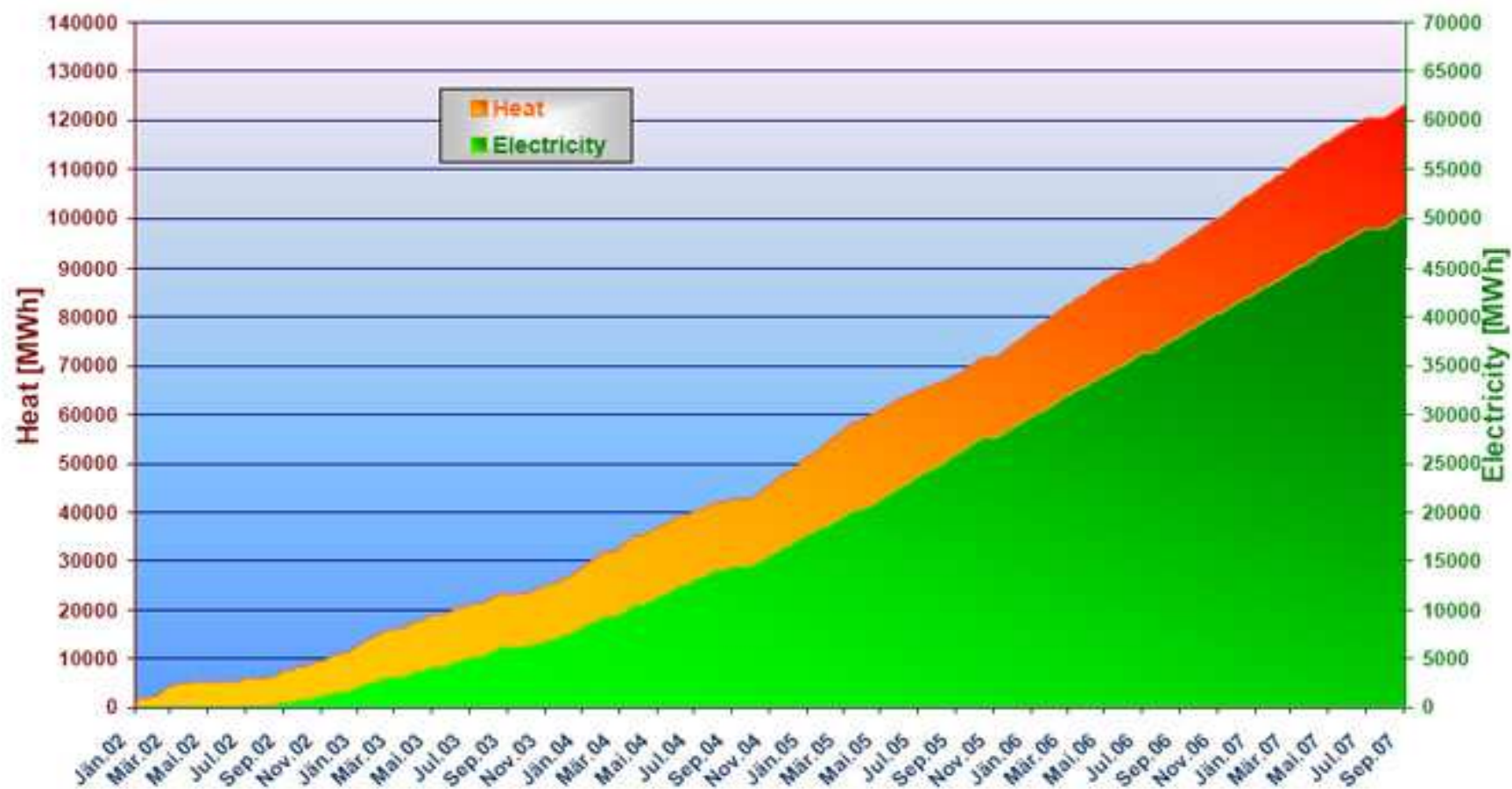
Esempio di analisi del gas prodotto secco, tramite gas cromatografia. Guessing

*SYNGAS :gas di sintesi prodotto dal processo di gassificazione

METANAZIONE



PRODUZIONE ENERGIA ELETTRICA E TERMICA IMPIANTO DI GUESSING



TRATTAMENTI DI PURIFICAZIONE DEL BIOGAS (UPGRADING)

- **FILTRAZIONE**

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

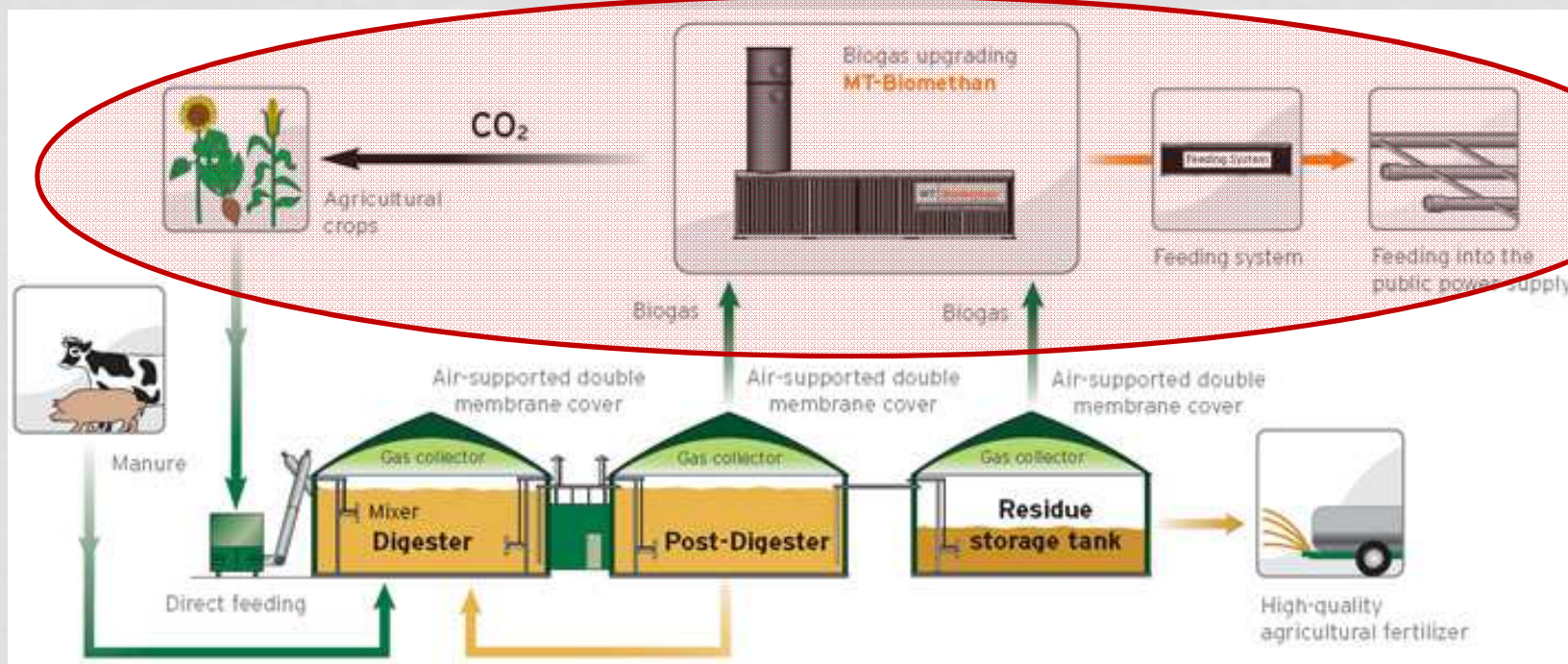
- **DEUMIDIFICAZIONE**

- gruppo frigo e scambiatori con scarico condense

- **DESOLFORAZIONE**

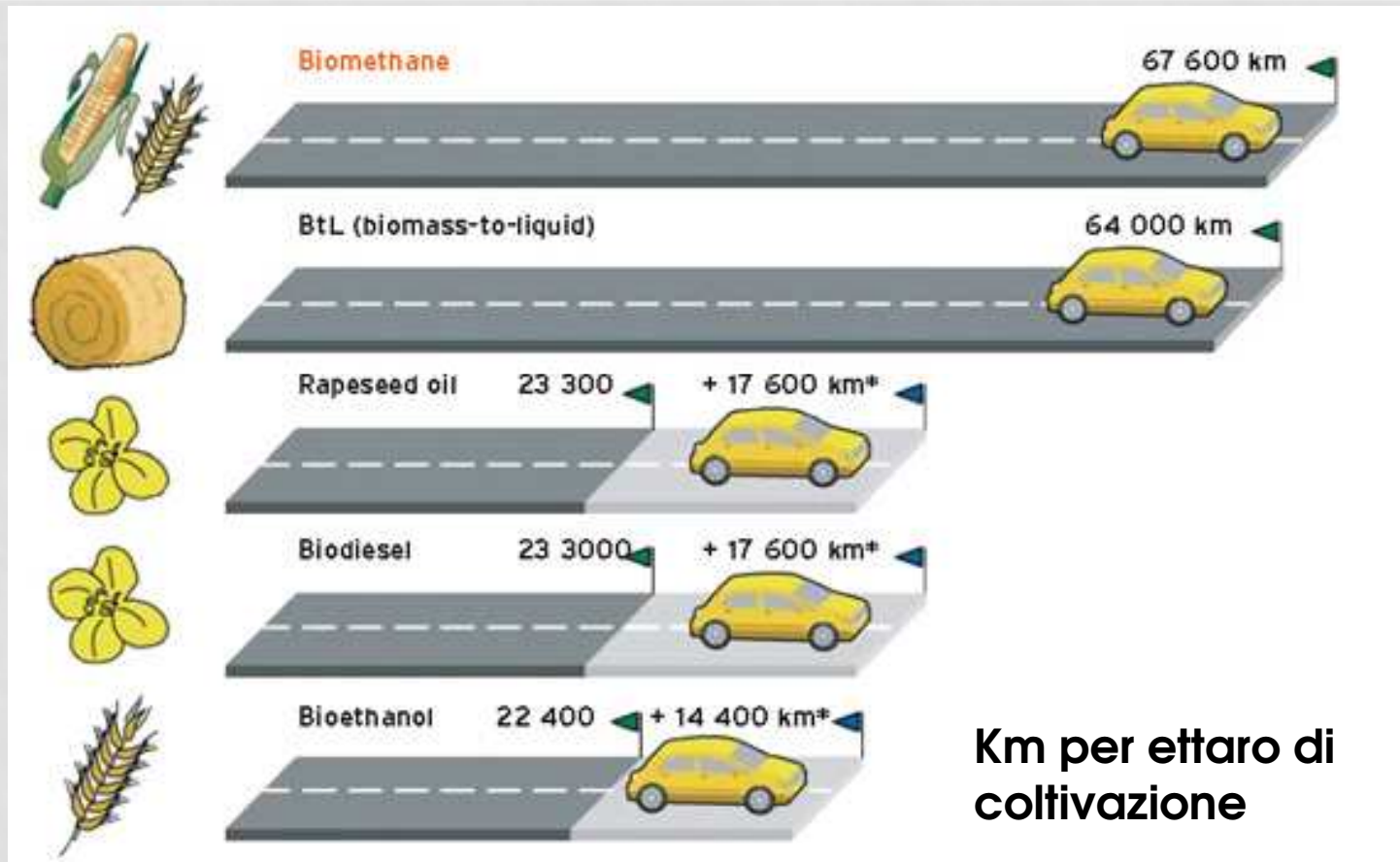
BIOMETANO

- 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: 7,4 l per 100 Km

Motori Diesel 6,1 l per 100 Km

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

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

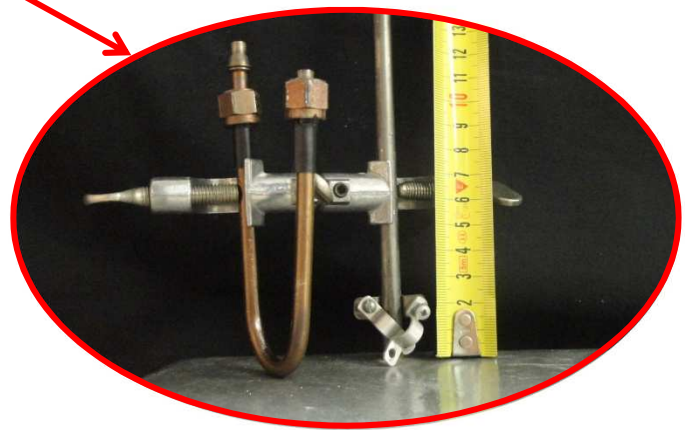
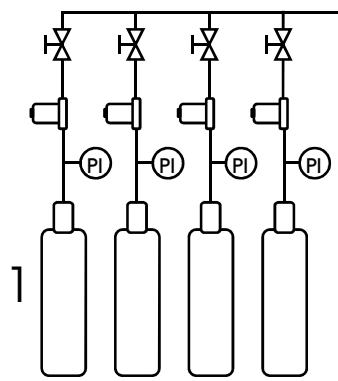
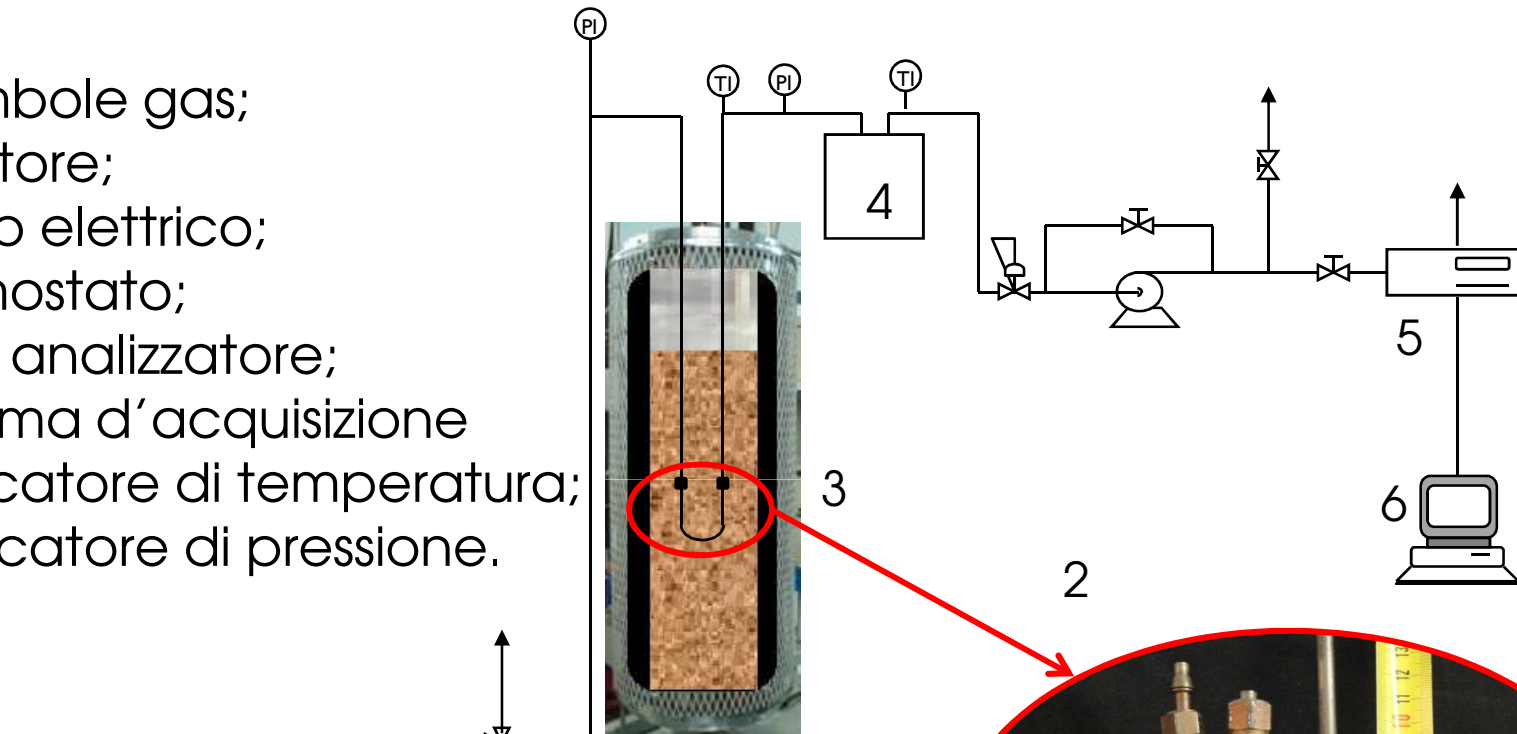
TECNOLOGIA PSA PER IL BIOGAS

- 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.

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.



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](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/>

IMPIANTI BIO-METANO E TECNOLOGIE UTILIZZATE NEL MONDO

Paese	Numero totale impianti	PSA	Srubber	Selexol	Membrane
Austria	5	2	1	/	2
Canada	1	/	/	/	1
Francia	2		2	/	/
Germania	32	14	18	/	/
Islanda	1	/	1	/	/
Giappone	2	/	2	/	/
Norvegia	3	1	2	/	/
Olanda	6	2	2	/	2
Korea del sud	1	/	1	/	/
Spagna	2	/	2	/	/
Svezia	39	7	32	/	/
Svizzera	17	11	6	/	/
USA	10	2	2	2	3
Regno Unito	1	1	/	/	1

FORNITORI TECNOLOGIE UPGRADING BIOGAS A BIOMETANO

Acrona-Systems	PSA	www.acrona-systems.com
Air Liquide	Membrane	http://www.airliquide.com
CarboTech	PSA, chemical absorption	http://www.carbotech.de
Cirmac	PSA, Chemical absorption, membrane	www.cirmac.com
Flotech Sweden AB	Water scrubber	www.flotech.com
Gasrec	PSA/Membrane	www.gasrec.co.uk
GtS	Cryogenic	www.gastreatmentservices.com
HAASE	Organic physical scrubbing	www.haase-energietechnik.de
Läckeby Water Group AB	Chemical absorption	www.lackebywater.se
Malmberg Water	Water scrubber	www.malmberg.se
MT-Energie	Chemical absorption	www.mt-energie.com/
Prometheus	Cryogenic	www.prometheus-energy.com
Terracastus Technologies	Membrane	www.terracastus.com
Xebec (QuestAir)	PSA	www.xebecinc.com

Biogas Upgrading IEA BioEnergy, TASK 37 Energy from Biogas and Landfillgas, Petersson and Wellinger, www.iea-biogas.net



Grazie per la cortese
attenzione!