



Ricerca di Sistema elettrico

Processi termochimici per il trattamento di matrici organiche mediante gassificazione con acqua in condizioni supercritiche: valutazioni energetiche di processo

A. Molino, P. Tarquini, V. Larocca, P. Iovane, F. Nanna,
V. Valerio, M. Martino, V. Lauro, G. Santarcangelo

PROCESSI TERMOCHIMICI PER IL TRATTAMENTO DI MATRICI ORGANICHE MEDIANTE GASSIFICAZIONE CON ACQUA IN CONDIZIONI SUPERCRITICHE: VALUTAZIONI ENERGETICHE DI PROCESSO

A. Molino, P. Tarquini, V. Larocca, P. Iovane, F. Nanna, V. Valerio, M. Martino, V. Lauro, G. Santarcangelo (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo dei sistemi di produzione di biocombustibili

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
2 MATERIALI E METODI.....	9
2.1 UNITÀ OPERATIVE.....	9
2.1.1 <i>Digestione Anaerobica (AD)</i>	9
2.1.2 <i>SCWG</i>	9
2.1.3 <i>Unità di Metanazione</i>	10
2.1.4 <i>Ciclo Vapore</i>	11
2.2 CONFIGURAZIONI DI IMPIANTO.....	12
2.2.1 <i>Digestione Anaerobica</i>	12
2.2.2 <i>SuSC + SCWG</i>	12
2.2.3 <i>AD + SuSC + SCWG</i>	13
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	14
3.1 CONFRONTO DEL LAYOUT DI IMPIANTO DAL SIMULATORE DI PROCESSO.....	14
4 CONCLUSIONI.....	16
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

Sommario

Scopo del presente lavoro è quello di fornire indicazioni di natura energetica e di processo per la valorizzazione di frazioni organiche ad elevato contenuto in acqua attraverso processi di gassificazione non convenzionali.

In particolare si è valutato la producibilità energetica in termini di energia elettrica e biometano fissando quale matrice in ingresso un tipico refluo zootecnico bovino. Il confronto è stato condotto utilizzando modelli matematici risolti mediante l'ausilio di Aspen Hysis® v.7.0.1. anche attraverso l'introduzione di parametri sperimentali, mettendo a confronto 3 diverse configurazioni di impianto: la digestione anaerobica (AD), la gassificazione in acqua supercritica (SCWG) integrata in un ciclo a vapore supercritico (SuSC) ed infine, una tecnologia che combina queste ultime due tecnologie (AD/SCWG/SuSC) [1-4].

I reflui zootecnici possono avere contenuti di sostanze organiche fino al 10% in peso [5] (prive di ceneri) e vengono solitamente trattati in AD al fine di conseguire il recupero energetico con la produzione di biogas a basso impatto ambientale [6-8], tuttavia, il processo tecnologicamente semplice e consolidato non consente il recupero totale dei composti organici e richiede lungo periodo per le biomasse.

Dalle simulazioni condotte si è potuto osservare come l'introduzione di un ciclo a vapore supercritico (processo AD + SCWG) consentirebbe di incrementare la producibilità in energia elettrica ed al tempo stesso di ottenere biometano a pressione nettamente superiore a quella atmosferica, dipendentemente dal contenuto organico alimentato nello sludge.

Tra le matrici organiche trattabili attraverso la SCWG si evidenziano le seguenti:

- Scarichi farmaceutici (mix reflui e fanghi non biodegradabili),
- Solventi (aromatici, clorurati),
- Acque di lavaggio (elevate concentrazioni solidi e COD),
- Fanghi di depurazione (tipica concentrazione 10-15% SST),
- Proteine e prioni (distruzione composti pericolosi),
- Brodi di fermentazione (elevato carico organico),
- Acque ammoniacali,
- Tensioattivi (senza problemi di schiuma),
- Acque di lavaggio contaminate (ormoni),
- Emulsioni oleose (lavorazioni meccaniche),
- Slurry per recupero metalli preziosi (catalizzatori esausti).

Dalla simulazione è stato possibile dedurre i seguenti vantaggi derivanti dalla SCWG per il trattamento di matrici umide:

- Realizzazione di un processo continuo con minori volumi di impianto;
- Possibilità di convertire l'energia contenuta dal fluido operante nel motore attraverso il lavoro di espansione in turbina, grazie all'utilizzo del ciclo a vapore supercritico;
- Ottenimento di biofuels, liquidi o gassosi, a pressioni idonee all'immissione in rete nazionale di distribuzione;
- Utilizzo di questo processo in alternativa o in aggiunta alla digestione anaerobica;
- Riduzione delle emissioni di gas serra, grazie alla presenza dell'unità di cattura della CO₂ e del trattamento delle acque reflue;
- Cleaning spinto del syngas, grazie alla polarità dell'acqua in condizioni supercritiche che solubilizza le sostanze organiche, come i tars.

Al contrario, sono ancora tante le criticità da affrontare come:

- Il pompaggio delle matrici organiche;
- il trasferimento di calore ed il suo recupero;
- le impurità contenute nelle matrici;
- la formazione di solido e la relativa composizione;
- la disattivazione dei catalizzatori;
- l'identificazione dei percorsi di reazione;

- l'effetto parete.

Nell'ambito della ricerca sono ancora tanti gli sforzi da superare per sostenere uno scale-up industriale, anche se le prospettive di uno sviluppo tecnologico rendono molto interessante il processo SCWG per la sua grande versatilità nell'uso delle materie prime gassificabili in funzione dei diversi usi finali a cui può essere deputato tale processo.

1 Introduzione

Il rapido esaurimento delle risorse energetiche non rinnovabili e la minaccia del cambiamento climatico globale hanno costretto il settore energetico a cercare fonti alternative di energia, al fine di generare molta energia e preservare l'ambiente allo stesso tempo.

La presenza sul territorio europeo di diverse infrastrutture che consentono l'uso diretto del biometano, quali le reti di distribuzione, le cabine di alimentazione, le connessioni dei paesi per il trasporto di metano liquido o compresso, ecc, ha favorito negli ultimi anni, lo sviluppo industriale di produzione di biometano, attraverso la riqualificazione di biogas, con una produzione europea annua stimata di circa 1 miliardo di m3.

È importante ricordare che la produzione e l'uso di biometano consentono non solo la drastica riduzione delle emissioni di gas serra, ma portano anche alla riduzione dell'utilizzo delle risorse naturali.

In particolare la produzione di biometano da biomassa e/o da rifiuti organici permette una riduzione del 70-80% di gas serra rispetto a quello derivante dal metano da combustibili fossili.

Tuttavia, il biometano richiede necessariamente una fase di compressione prima dell'uso in infrastrutture disponibili, con notevoli aumenti dei costi di produzione.

Da un punto di vista normativo, attualmente, la qualità del biometano è definito dalla norma ISO 16559: 2014, mentre non esistono norme uniche per il suo uso nella rete di distribuzione o nell'industria automobilistica, ma ci si basa su standard nazionali, rendendo impossibile l'unificazione e la standardizzazione della qualità del biometano per diversi usi finali.

Il grafico in Figura 1 mostra la situazione riguardante i veicoli alimentati a gas rispetto la popolazione in Europa, ed è possibile notare come l'Italia sia il primo paese con circa 12.500 veicoli a gas per milione di abitanti.

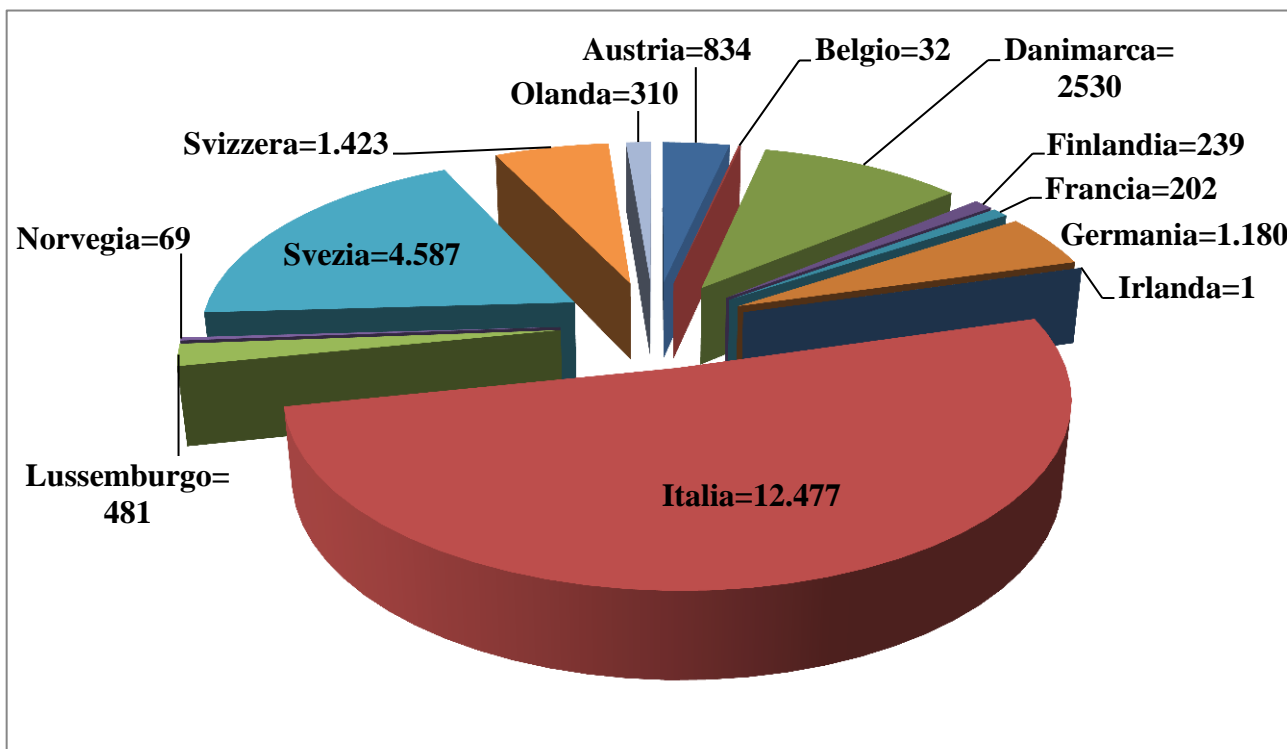


Figura 1. Veicoli a gas/popolazione (dati riferiti a 1.000.000 di abitanti) [9]

Questa cifra è molto più significativa se si tiene conto che i veicoli a motore circolanti in Italia sono circa 60 per 100 abitanti, come mostrato nella figura 2.

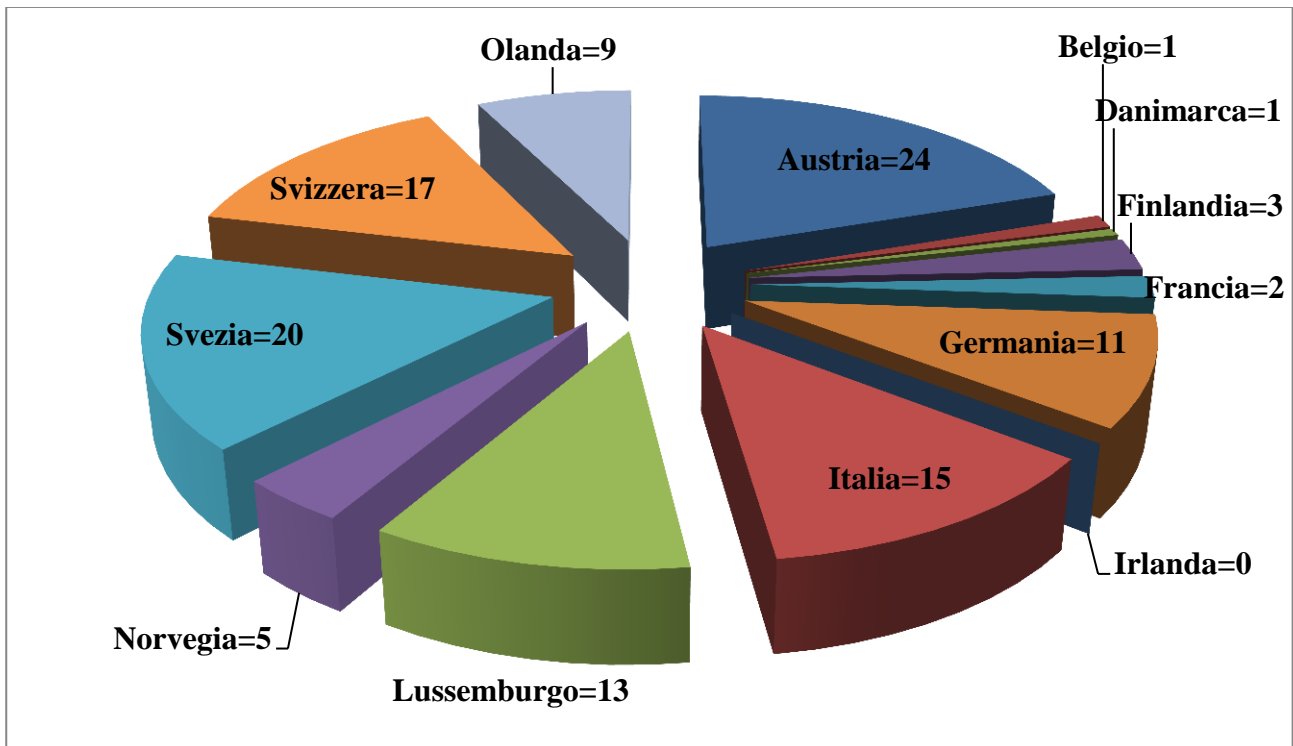


Figura 2. Stazione di rifornimento a gas/popolazione (dati riferiti a 1.000.000 di abitanti) [9]

In figura 3 è possibile osservare la fitta rete di distribuzione di gas naturale esistente in Europa, sia per la fase liquida e sia per quella gassosa, secondo i due indici H e L (Indici Wobbe) che rappresentano i diversi valori di qualità del gas.

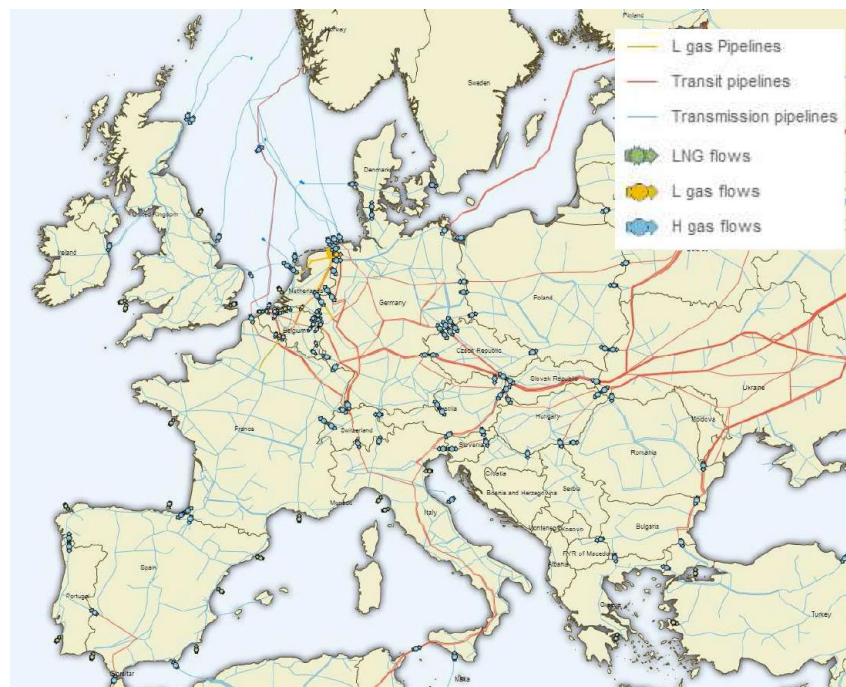


Figura 3. Rete di distribuzione in Europa [9]

Secondo la direttiva sulle energie rinnovabili 2009/28/CE [10] sulla promozione delle fonti energetiche rinnovabili, gli Stati membri dell'Unione europea dovrebbero aumentare entro il 2020 la quota di energie rinnovabili sul consumo finale lordo di energia da 8,5% del 2005 al 20% e la quota di energie rinnovabili nel settore dei trasporti dall'1,1% del 2005 al 10%. Questo deriva dall'obiettivo strategico della politica energetica di ridurre le emissioni di gas serra nell'Unione Europea del 20% rispetto ai livelli del 1990.

La disponibilità di biomassa è una questione critica per la produzione di bioenergia [11]. In questa direzione i processi come AD e SCWG potrebbero contribuire ad aumentare il settore delle bioenergie. In particolare, AD è un processo consolidato che permette di ottenere biogas con un contenuto di metano di circa 50-70% vol [12] in un tempo di ritenzione, che dipende della biomassa utilizzata, dai parametri di processo e dalla configurazione dell'impianto [13]. In questo processo sono necessarie grandi quantità ed si produce un digestato che contiene ancora le sostanze organiche [13], mentre SCWG permette di produrre syngas più veloce rispetto al processo AD.

In questo lavoro i risultati delle simulazioni sono stati ottenuti considerando il processo SCWG accoppiato con un ciclo a vapore supercritico al fine di ottenere anche la produzione di energia, recuperando in questo modo il contenuto di energia necessaria per il processo.

Il processo SCWG negli ultimi decenni ha attirato l'attenzione della comunità scientifica grazie alle condizioni operative che permettono di solubilizzare composti organici e di ridurre la formazione di tars. Allo stesso tempo, non necessita del preliminare essiccamento conservando parte dell'energia delle materie prime [14]. Inoltre il syngas prodotto da SCWG potrebbe essere utilizzato per la generazione dei biocarburanti, come Fischer Tropsch, metanolo, dimetiletere (DME), idrogeno puro, gas naturale sintetico (SNG) evitando lo stadio di compressione del syngas richiesto per la fase di sintesi catalitica che rappresenta un'aliquota consistente del costo totale dei biocombustibili [15].

2 Materiali e Metodi

Il seguente lavoro si propone di creare un quadro di sistema ottimale per valorizzare sia da un punto di vista energetico che chimico il potenziale di matrici organiche ad elevato contenuto in umidità. In particolare, si valuterà il potenziale energetico recuperabile dai reflui zootecnici utilizzando diverse tecnologie: la digestione anaerobica, la tecnologia di gassificazione in acqua supercritica, utilizzando il digestato dalla AD e la gassificazione in acqua supercritica alimentando direttamente il reflu zootecnico.

L'obiettivo sarà perseguito attraverso l'uso di dati letteratura oltre ai risultati sperimentali ottenuti da campagne sperimentali presso il CR Trisaia; il confronto tra i tre layout del sistema di recupero bioenergetico è stato effettuato utilizzando il software Aspen Hysys[®] v. 7.0.1.

Lo schema di impianto prevede l'ottimizzazione del processo attraverso l'accoppiamento con un ciclo a vapore in espansione fino alla massima pressione ottenibile, funzione del contenuto organico e la successiva fase di upgrading, nonché di sintesi di biocombustibili attraverso fase di catalisi attraverso una configurazione denominata SCWG + SuSC (acronimo per "SuperCritical Water Gasification + Supercritical Steam Cycle").

2.1 Unità operative

2.1.1 Digestione Anaerobica (AD)

La digestione anaerobica (AD) è un processo discontinuo di degradazione della materia organica da parte di microrganismi in condizioni anaerobiche [16]. Mesofili e termofili sono due varianti principali [17], (a seconda del tipo di batteri impiegati e delle condizioni operative). Il processo è caratterizzato da un tempo di ritenzione nel range di 15-30 giorni [18]. Il processo AD di materia organica comporta la produzione di biogas con un contenuto di metano di circa il 60% ed una conversione totale del contenuto organico alimentato (VS) di circa il 50-70% [12].

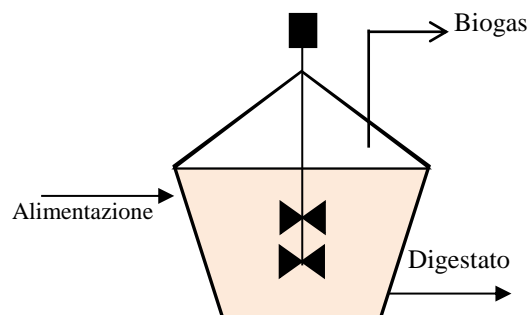


Figura4. Schema di digestione anaerobica

La figura 4 mostra l'unità di digestione anaerobica. I vantaggi offerti da questa tecnologia sono bassi costi operativi ed alta modularità di installazione. Tuttavia ha lo svantaggio di avere basse rese, circa il 5% in peso di biomassa alimentata convertita in biogas [16], e di grandi volumi di impianto.

2.1.2 SCWG

SCWG è un processo di degradazione termica del materiale organico, in condizioni di temperatura e pressione superiori al punto critico dell'acqua. Questo processo converte il materiale organico in un gas di sintesi composto fondamentalmente da idrogeno, anidride carbonica, metano e monossido di carbonio, oltre a composti solidi e liquidi in quantità e composizione dipendenti dalle condizioni di processo.

In seguito al passaggio da condizioni subcritiche a quelle supercritiche, l'acqua varia il proprio comportamento da solvente polare a non-polare; in questo modo i composti organici diventano facilmente miscibili nelle suddette condizioni ed il processo di decomposizione termochimico avviene con maggiore facilità [19].

Le biomasse umide possono essere gassificate indipendentemente dal contenuto di umidità e senza essiccamento o trattamenti preventivi, raggiungendo ottime rese. Vengono alimentate tal quali e solo una

piccola parte dell'acqua partecipa alle reazioni mentre quella in eccesso (che agisce da “solvente” per le condizioni supercritiche) viene riscaldata nel processo.

A seconda delle condizioni operative prescelte [18] questa unità è adatta per: la liquefazione biomassa [20, 21] (o qualsiasi altra matrice organica), lavorando in condizioni vicine al punto critico; la gassificazione per la produzione di biocombustibili liquidi e/o gassosi [22] (350-500 °C in un sistema catalitico) e/o per la generazione di idrogeno (temperature superiori a 600 °C, con o senza catalizzatori) [23, 24].

Fissate le condizioni operative, rispetto alla gassificazione convenzionale, lavorando in condizioni supercritiche si ottengono rendimenti di gassificazione migliori a concentrazioni più elevate di acqua [25], il recupero di energia dalle correnti in uscita dalle apparecchiature è pertanto una componente essenziale per garantire la sostenibilità del processo.

Il rendimento del gas è funzione di vari parametri [26, 27, 28] sia di natura termodinamica (pressione e temperatura) e sia relativi al processo (tempo di residenza, catalizzatore e layout dell'impianto), mentre la composizione del syngas dipende, oltre ai parametri già citati, anche dal tipo di matrice organica alimentata che influenza fortemente il percorso di reazione.

La caratteristica particolare del processo è l'alta pressione e temperatura a cui vengono condotte le reazioni, in questo modo il gas prodotto è già pressurizzato in uscita dal sistema e questo rappresenta un vantaggio per un suo utilizzo in turbine ma anche per alimentare processi successivi che richiedono pressioni operative maggiori di quella atmosferica.

La modellazione riguardante l'unità di SCWG è stata ottenuta utilizzando come modello il reattore di Gibbs. La valutazione dei prodotti, la loro composizione e temperatura sono calcolati minimizzando l'energia libera, rispettando sempre i bilanci di energia e di materia:

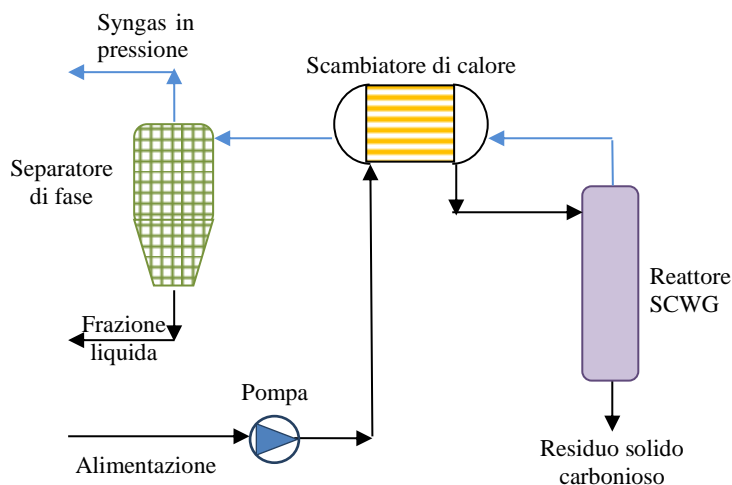


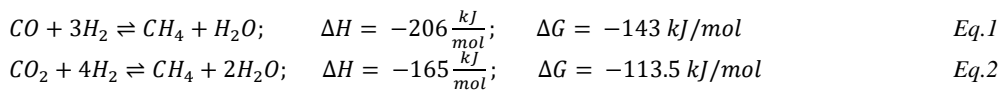
Figura 5. Schema Supercritico della Water Gasification (SCWG)

La Figura 5 mostra i principali dispositivi modellati per il processo di gassificazione in acqua supercritica: l'alimentazione viene inviata, previa pressurizzazione, in uno scambiatore di calore in modo da raggiungere la temperatura di gassificazione che avviene nel reattore di SCWG, posto subito dopo, il quale è mantenuto a temperatura costante all'interno dell'ambiente di reazione.

Il fluido prodotto dalla gassificazione in condizioni supercritiche è inviato in un condensatore che opera con la matrice organica alimentata al processo in modo da recuperare buona parte del calore necessario all'evaporazione dell'acqua. La frazione solida e liquida, in diversa ragione a seconda delle condizioni operative, è separata successivamente dal syngas previa espansione.

2.1.3 Unità di Metanazione

La metanazione è una reazione reversibile tra monossido di carbonio o biossido di carbonio e idrogeno, per l'upgrading del syngas a bioSNG[29, 30] secondo le equazioni 1 e 2:



Da un punto di vista termodinamico entrambe le reazioni sono favorite ad alta pressione (variazione negativa del numero di moli) e bassa temperatura (reazione esotermica). L'energia libera di Gibbs raggiunge il valore di zero a circa 500 °C, favorendo la reazione inversa dello steam reforming del metano per temperature superiori. Per massimizzare la conversione viene utilizzata una serie di reattori a stadi adiabatici catalitici. Il catalizzatore utilizzato, essendo la reazione di idrogenazione, è di tipo metallico (rodio, rutenio o nichel) [31] o bimetallico (nickel-rutenio) [32]. Sia i test sperimentali [33], sia le simulazioni [34], evidenziano che con le stesse condizioni operative iniziali, la conversione è influenzata positivamente da un rapporto di alimentazione (rispettivamente CO/H₂ e CO₂/H₂) vicino o superiore al valore stechiometrico. Nel settore industriale le condizioni di funzionamento sono in un range di pressioni che variano tra 20-70 bar [34] e temperature comprese tra 473-673 K [34]. Per facilitare le unità di separazione del gas con rapporto stechiometrico, sono impiegate moduli di membrane polimeriche [35].

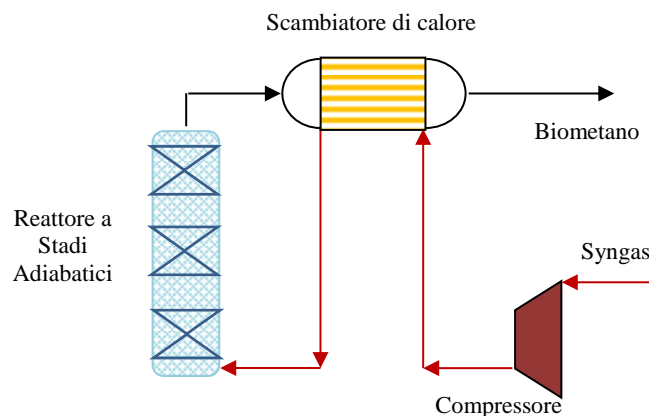


Figura 6. Schema Reattori a stadi adiabatici – Unità di metanazione

La Figura 6 mostra la configurazione dell'impianto per la sezione di metanazione. Questa è stata realizzata con un set di tre reattori a stadi adiabatici interrefrigerati per implementare un processo realistico. Ogni fase è stata regolata alla conversione all'equilibrio e tra ognuna di esse è stata prevista una fase di raffreddamento per riportare la temperatura al valore minimo compatibilmente con le prestazioni dei catalizzatori utilizzati e comunque nel range di 250-300 °C, che corrisponde alla temperatura media di attivazione di un catalizzatore industriale [33].

2.1.4 Ciclo Vapore

Il ciclo supercritico di Rankine si basa principalmente su di un ciclo a vapore surriscaldato, con la differenza che la pressione di esercizio del ribollitore è maggiore della pressione critica del fluido operativo. Questo porta ad un'efficienza del sistema migliore rispetto a quella classica, poiché, fissando la temperatura al generatore di vapore, è maggiore la potenza termica utile in ingresso. Le condizioni operative del fluido che entra nel gruppo turbina sono prossime a 625 °C con pressioni comprese tra 25-30 MPa [36].

Rispetto ai sistemi tradizionali (basati sul ciclo Rankine o il ciclo di Hirn), quello supercritico consente una resa del 45-47% [37] con prospettive future del 50% [37].

I principali vantaggi di questa unità sono: riduzione dei costi di combustibile fossile, con conseguente minori emissioni di gas serra nell'atmosfera; costo totale di impianto inferiore o comparabile a quello di un ciclo convenzionale a vapore; minori emissioni di NO_x ed SO_x e particolato; la possibilità di integrazione con un'unità di gassificazione in acqua supercritica[38]. Esistono attualmente in commercio turbine a vapore, di piccola taglia in grado di processare vapore ad elevati valori di pressione e temperatura e che potrebbero, prodotte ad hoc per un loro utilizzo nell'ambito delle fonti rinnovabili e che rendono plausibile lo schema di impianto

proposto, tuttavia è necessario, un ulteriore sviluppo tecnologico in tal senso al fine di renderlo utilizzabili con vapore non puro al 100% ma in miscela col syngas.

2.2 Configurazioni di impianto

Le tre diverse configurazioni di sistema che sono state testate e confrontate in termini di Produzione di SNG (gas naturale sintetico) e produzione di energia elettrica sono:

- Digestione Anaerobica (AD);
- SuSC + SCWG: suddiviso in tre unità di funzionamento gassificazione, upgrading e produzione di energia elettrica;
- AD + SuSC + SCWG: valorizzazione energetica del sottoprodotto industriale tralasciando la digestione anaerobica utilizzando la tecnologia SuSC + SCWG.

2.2.1 Digestione Anaerobica

Partendo dai dati di letteratura, nei test di simulazione l'unità di digestione anaerobica è stata rappresentata come un serbatoio che riceve all'ingresso matrice organica ed in uscita i prodotti principali, già visto in Figura 4. Conoscendo la composizione elementare della fornitura anidra, è stato modellato un componente ipotetico avente formula empirica uguale a $C_xH_yO_zN_w$ che garantisce la proporzionalità di massa delle singole specie. Con la risoluzione del bilancio di massa, è stata identificata una pseudo reazione che lega i reagenti con i prodotti. In questo modo può essere ottenuto a livello macroscopico, un'unità che riflette semplicemente il sistema effettivo esistente. La frazione liquida uscente è modellata in modo simile a quello illustrato per la biomassa in entrata.

2.2.2 SuSC + SCWG

La modellazione riguardante l'unità SCWG, è stata ottenuta seguendo lo stesso processo presentato per la digestione anaerobica. Le apparecchiature di identificazione sono: gruppo pompa (da 1 a 250 bar), generatore di vapore (temperatura del fluido in uscita fino a 650 °C), reattore adiabatico, condensatore (temperatura finale di 25 °C), separatore di fase. Partendo dai dati sperimentali ottenuti su scala di laboratorio, è stato possibile identificare una macro-reazione del processo che riflette il bilancio di massa.

Il reattore di gassificazione è stato modellato come adiabatico e l'aumento di temperatura derivante dal processo esotermico complessivo è stato calcolato come la somma dell'entalpia di reazione della singola specie. L'unità di metanazione è stata implementata per un insieme di tre stadi refrigerati a reattori adiabatici. I singoli reattori sono stati imposti ideali, il che significa che la conversione per passaggio di ogni unità corrispondente al massimo ottenibile dalla termodinamica. La temperatura all'ingresso di ciascun ambiente di reazione è 300 °C corrispondente alla temperatura media di attivazione di un catalizzatore industriale [33]. Inoltre, per migliorare l'upgrading del metano è stata impiegata un'unità di separazione per i syngas derivanti dal processo di gassificazione, ottenendo così un rapporto di potenza prossimo a quello stechiometrico.

In definitiva, il ciclo a vapore supercritico è ottenuto inserendo una turbina ad alta pressione all'uscita del reattore SCWG con un salto del motore a 220 bar a causa del massimo titolo di vapore richiesto, ed un secondo stadio di bassa pressione ottenuto dal recupero energetico ottenibile dall'integrazione della frazione liquida con le unità del sistema. Il layout finale è il seguente:

La Figura 7 mostra l'impianto SCWG accoppiato con il ciclo a vapore supercritico alimentato col digestato. Usando questa configurazione è possibile togliere il contenuto di materia organica in fase liquida ed allo stesso tempo produrre biometano ad un livello medio di pressione utilizzando un reattore di metanazione.

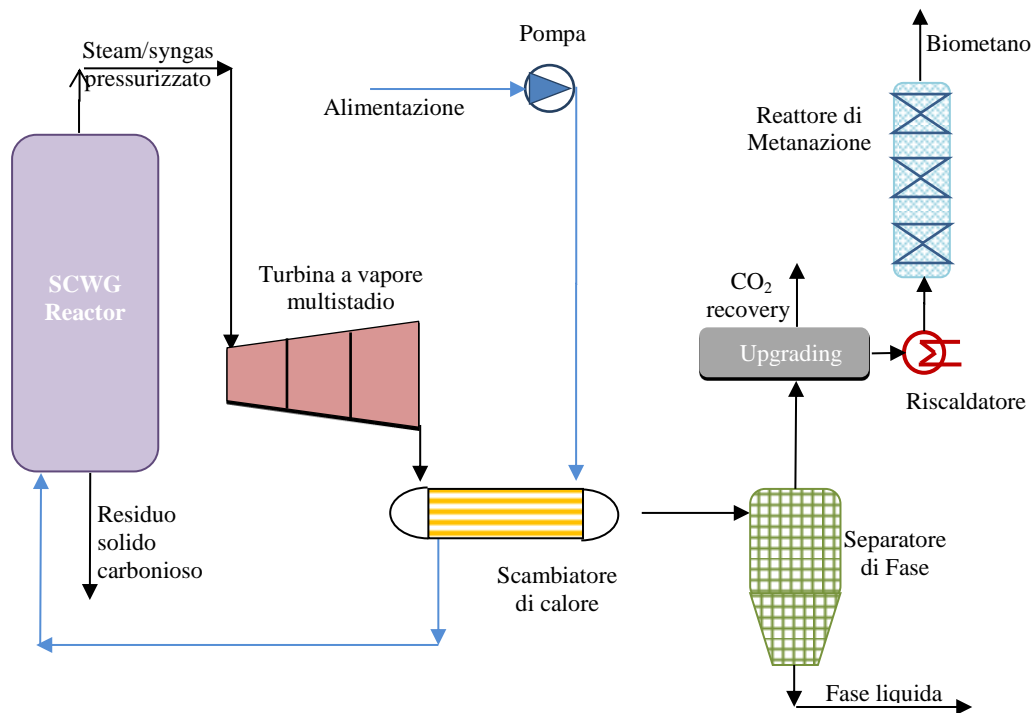


Figura 7. Schema della Gassificazione in acqua Supercritica integrato in un Ciclo a Vapore Supercritico (SuSC+SCWG)

2.2.3 AD + SuSC + SCWG

L'AD + SuSC + SCWG riflette le stesse assunzioni e la modellazione delle unità precedentemente descritte nella figura 7. Solo una è la caratteristica che lo identifica: il digestato come alimentazione nell'impianto SuSC + SCWG. Esso deve garantire tempi totali del processo uguali al tempo di permanenza di un carico solido alimentato al digester, in modo da ottenere un processo continuo macroscopicamente.

Questa portata viene ottenuta dividendo il carico di solidi alimentato ed il tempo di digestione.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Confronto del layout di impianto dal simulatore di processo

A parità di substrato organico in ingresso, sono stati confrontati, attraverso l'uso di Aspen Hysis® v.7.0.1, un'unità di digestione anaerobica, un impianto SCWG + SuSC ed un sistema combinazione delle due tecnologie sopra menzionate (AD + SCWG + SuSC). Indicativamente si è scelto con feed al processo 10 tonnellate al giorno di reflui zootecnici con un contenuto di solidi pari al 10% in peso.

Di seguito si riportano, attraverso l'uso di diagramma a blocchi, la conversione equivalente in Bio-metano ed energia elettrica per le tre configurazioni considerate:

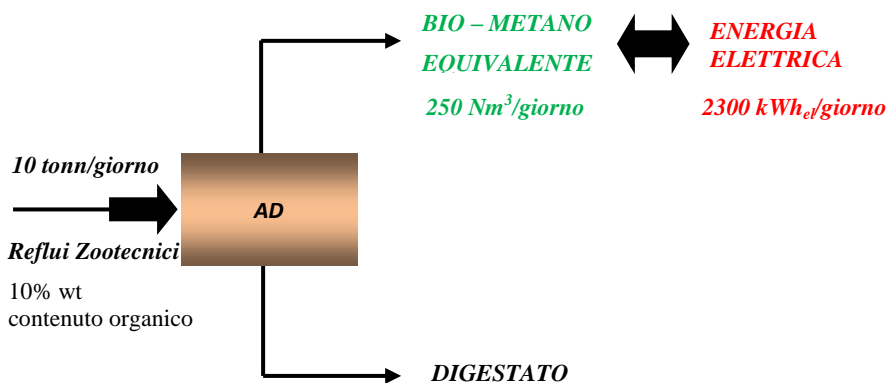


Figura 8. Conversione in bio-metano equivalente ed energia elettrica. Configurazione AD

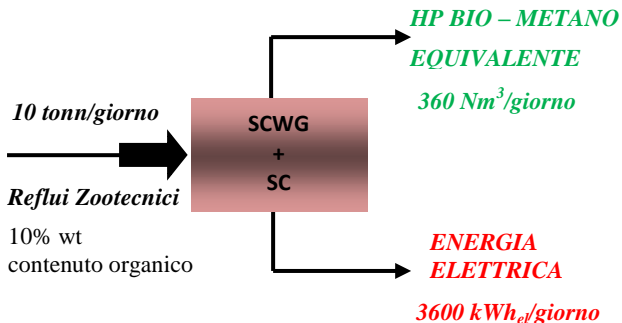


Figura 9. Conversione in bio-metano equivalente ed energia elettrica. Configurazione SCWG + SC

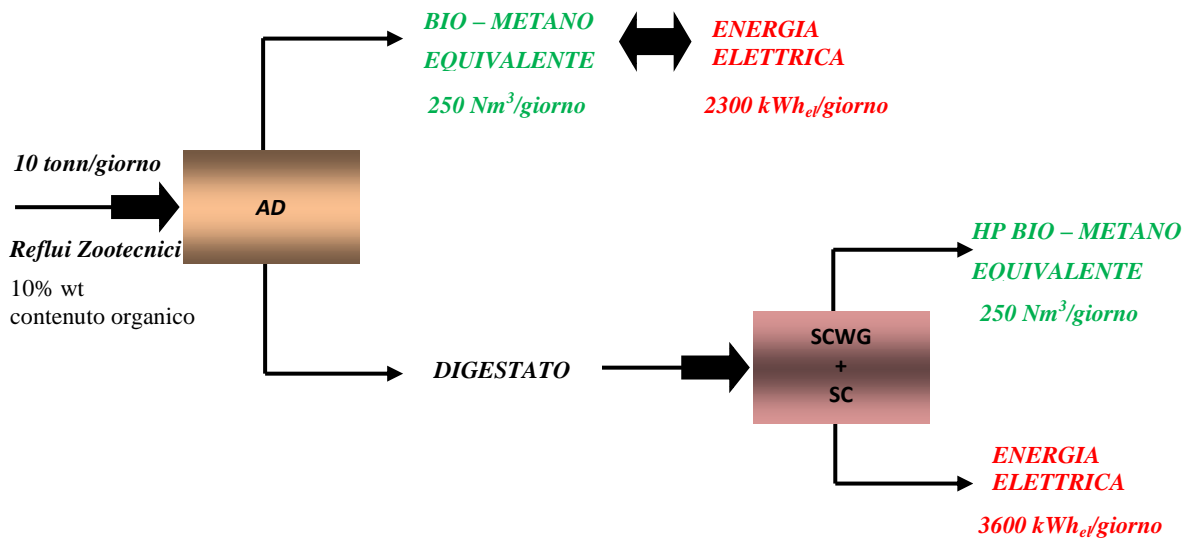


Figura10. Conversione in bio-metano equivalente ed energia elettrica. Configurazione AD + SCWG + SC

Il processo AD + SCWG rappresenta la tecnologia che permette la massima valorizzazione di energia dalla biomassa in ingresso. Questo si ottiene grazie alla combinazione dell'alta selettività della digestione anaerobica, per la produzione di metano, e l'eccellente conversione SCWG in gas.

Il contributo energetico, relativo al ciclo a vapore supercritico, è identico sia per il processo SCWG e sia per l'AD + SCWG. La quantità di acqua presente nel circuito è la stessa.

Il processo termico (SCWG + SC) ha una produttività in termini di metano superiore alla digestione anaerobica e pertanto si presenta come un impianto valido per qualsiasi layout considerato.

Utilizzando il processo AD accoppiato con SCWG con ciclo a vapore è possibile avere una produttività di metano superiore rispetto agli altri due, ed allo stesso tempo una produzione di energia comparabile con il solo SCWG più il processo col ciclo a vapore.

Infine, l'impianto AD presenta il vantaggio di avere una semplice realizzazione rispetto agli altri sistemi, ma la gassificazione in acqua supercritica (SCWG) è di gran lunga preferibile, in termini di energia totale prodotta, rispetto alla digestione anaerobica, tuttavia, presenta anche difficoltà nella gestione di matrici ad alto contenuto organico, a causa dei problemi connessi l'esercizio in pressione dell'intero sistema.

4 Conclusioni

La Gassificazione in Acqua Supercritica permette il trattamento di matrici molto umide come la biomassa tal quale, la digestione di fanghi, evitando la necessità di sottoporli in anticipo ad essiccamento.

In secondo luogo, vi è la produzione di un gas di sintesi ad alta pressione, che si presta non solo ad operazioni di recupero energetico espansione, ma soprattutto, può essere utilizzato come sostituto del gas naturale ad una pressione adatta per la rete di distribuzione nazionale ed inoltre, le operazioni di assorbimento di CO₂ sono facilitate dalle condizioni operative [39].

Variando le condizioni di funzionamento è possibile spostare l'equilibrio delle reazioni verso la produzione di prodotti di interesse economico rispetto ai processi convenzionali di pirolisi e gassificazione [40].

In questo lavoro, attraverso il software di simulazione Aspen Hysys® v.7.0.1, sono stati analizzati e confrontati, per tre differenti layout di impianto, il recupero energetico ottenibile dal trattamento di reflui zootecnici.

Dalla simulazione è stato possibile dedurre i seguenti vantaggi derivanti dalla Gassificazione in Acqua Supercritica per il trattamento di matrici umide:

- Realizzazione di un processo continuo con minori volumi di impianto;
- Possibilità di convertire il contenuto entalpico del fluido supercritico attraverso il lavoro di espansione in turbina;
- Cleaning spinto del syngas, grazie alla polarità dell'acqua in condizioni supercritiche che solubilizza le sostanze organiche, come i tars;
- Utilizzo di questo processo in alternativa o in aggiunta alla digestione anaerobica;
- Riduzione delle emissioni di gas serra, grazie alla presenza dell'unità di cattura della CO₂;
- Possibilità di utilizzo della tecnologia in diversi settori sia civili che agro-industriali;
- Maggiore competitività economica dei biocombustibili ottenuti attraverso il processo SCWG.

Infine, il basso contenuto di bio-liquidi potrebbe suggerire un processo adatto non soltanto per la produzione di energia, ma anche per il trattamento dei reflui, civili e industriali, nonché degli scarti agro-industriali.

A tale proposito le criticità da affrontare sono rappresentate da:

- il trasferimento di calore ed il suo recupero;
- l'influenza delle impurità contenute nelle matrici;
- la formazione e la composizione del solido ottenuto nelle differenti alimentazioni;
- l'identificazione dei percorsi di reazione;
- la disattivazione dei catalizzatori;
- l'effetto parete;
- Il pompaggio su ampia scala.

In tali direzioni, ancora tanti gli sforzi da fare nell'ambito della ricerca per sostenere lo sviluppo industriale anche se le prospettive di sviluppo tecnologico rendono molto interessante il processo per la sua versatilità nelle materie prime gassificabili in relazione all'ampia potenzialità del processo.

5 Riferimenti bibliografici

1. D. Yin, W. Liu, N. Zhai, G. Yang, X. Wang, Y. Feng, G. Ren. Anaerobic digestion of pig and dairy manure under photo-dark fermentation condition. *Bioresource Technology*. **166**, 373–380 (2014).
2. E.A. Youssef, E. Elbeshbishy, H. Hafez, G. Nakhla, P. Charpentier. Sequential supercritical water gasification and partial oxidation of hog manure. *International journal of hydrogen energy*. **35**, 11756 – 67 (2010).
3. S. Ghosh, J.P. Ombregt, P. Pipyn. Methane production from industrial wastes by two-phase anaerobic digestion. *Water Res.* **19**, 1083-1088 (1985).
4. M.B.G. Jarana, J.Sanchez-Oneto, J.R. Portela, E.N. Sanz, E.J. Martinez de la Ossa. Supercritical water gasification of industrial organic wastes. *Journal of Supercritical Fluids*. **46**, 329–334 (2008).
5. S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* **89**. 913–933 (2010).
6. D.O. Hall, F. Rosillo-Calle, R.H. Williams, J. Woods. Biomass for Energy: Supply prospects. *Renewable Energy: Sources for Fuels and Electricity*. Island Press. Washington, DC, 1993.
7. Energy Information Administration. *Renewable Energy Annual 2005*, (July 2007).
8. W. Seiler, P.J. Crutzen. Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Climatic Change*. **2**, 207-247 (1980).
9. D. Thrän, E. Billig, T. Persson, M. Svensson, J.D. Gromke, J. Ponitka, M. Seiffert, J. Baldwin, L. Kranzl, F. Schipfer, J. Matzenberger, N. Devriendt, M. Dumont, J. Dahl, G. Bochmann. Biomethane – status and factors affecting market development and trade. *Task 37 and 40 of the IEA Bioenergy Implementing Agreement*. Joint Study. (2014).
10. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing directives 2001/77/EC and 2003/30/EC.
11. J.F. Dallemand, A. Leip, N. Rettenmaier. Biocarburants liquides pour le transport: le défi d'une correcte évaluation du bilan environnemental. *Pollution Atmosphérique*. (2009).
12. D. Schmidt. Anaerobic Digestion Overview. *University of Minnesota Department of Biosystems and Agricultural Engineering*.
13. V.N. Gunaseelan. Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. *Biomass and Bioenergy*. **13**, 83-114 (1997).
14. A. Molino, A. Erto, F. Di Natale, A. Donatelli, P. Iovane, D. Musmarra. Gasification of granulated scrap tires for the production of syngas and a low-cost adsorbent for removal from wastewaters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **52**, 12154-60 (2013).
15. A. Molino, G. Braccio, G. Fiorenza, F.A. Marraffab, S. Lamonacab, G. Giordano, G. Rotondo, U. Stecchi, M. La Scala. Classification procedure of the explosion risk areas in presence of hydrogen-rich syngas: Biomass gasifier and molten carbonate fuel cell integrated plant. *Fuel*. **99**, 245-253 (2012).
16. Renewable Fuels and Energy Factsheet: Anaerobic Digestion. *National Non-Food Crops Centre. NNFC*. (2011).
17. Y.C. Song, S.J. Kwon, J.H. Woo. Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge. *Water Res.* **38**, 1653–62 (2004).
18. V. Anikeev, M. Fan. *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*. Elsevier. (2014).
19. Y. Yun, J. Kamler, J.A. Soria. Supercritical Water Gasification of Municipal Sludge: A Novel Approach to Waste Treatment and Energy Recovery. *Gasification for Practical Applications*. **6**, 131–182 (2012).

20. D.K. Johnson, H.L. Chum, R. Anzick, R.M. Baldwin. Lignin Liquefaction in Supercritical Water. *Thermochemical Biomass Conversion*. 485-496 (1988).
21. T. Funazukuri, N. Wakao, J.M. Smith. Liquefaction of lignin sulphonate with subcritical and supercritical water. *Fuel*. **69**, 349-353 (1990).
22. S. Stucki, F. Vogel, C. Ludwig, A.G. Haiduc, M. Brandenberger. Catalytic gasification of algae in supercritical water for biofuel production and carbon capture. *Energy Environ.* **2**, 535-541 (2009).
23. A. Demirbas. Hydrogen Production from Biomass via Supercritical Water Gasification. *Energy Sources*. **32**, 1342–1354 (2010).
24. P. Xiao, L. Guo, X. Zhang, C. Zhu, S. Ma. Continuous hydrogen production by biomass gasification in supercritical water heated by molten salt flow: System development and reactor assessment. *International journal of hydrogen energy*. **38**, 12927-37 (2013).
25. A. Byrd, K. Pant, R. Gupta. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*. **87**, 2956–2960 (2008).
26. F.L. Pacheco de Resende. Supercritical water gasification of biomass. (2009).
27. S.N. Reddy, S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*. **39**, 6912-6926 (2014).
28. A.G. Chakinala, D.W.F. Brilman, W.P.M. van Swaaij, S.R.A Kersten. Catalytic and Non-catalytic Supercritical Water Gasification of Microalgae and Glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry*. **49**, 1113–1122 (2010).
29. Z. Liu, B. Chu, X. Zhai, Y. Jin, Y. Cheng. Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel*. **95**, 599–605 (2012).
30. A. Serrera, F.J. Gutierrez Ortiz, P. Ollero. Syngas methanation from the supercritical water reforming of glycerol. *Energy*. **76**, 584-592 (2014).
31. V. Barbarossa, G. Vanga, R. Viscardi, D. Mirabile Gattia. CO₂ as carbon source for fuel synthesis. *Energy Procedia*. **45**, 1325 – 1329 (2014).
32. W.A.W. Abu Bakar, R. Ali, S. Toemen. Catalytic methanation reaction over supported nickel–ruthenium oxide base for purification of simulated natural gas. *Scientia Iranica*. **19**, 525–534 (2012).
33. V. Barbarossa, G. Vanga. Methanation of carbon dioxide. XXXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute. Rome (2011).
34. H. Er-rbib, C. Bouallou. Modelling and Simulation of Methanation Catalytic Reactor for Renewable Electricity Storage. *Chemical engineering transactions*. **35**, 541-546 (2013).
35. P. Iovane, F. Nanna, Y. Ding, B. Bikson, A. Molino. Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO₂ and H₂S. *Fuel*. **135**, 352–358 (2014).
36. I. Pioro, S. Mokry, W. Peiman, E. Saltanov , L. Grande. Application of Supercritical Fluids in Power Engineering. *Faculty of Energy Systems and Nuclear Science, University of Ontario Institute of Technology* (2000).
37. A. Franco, A.R. Diaz. The future challenges for “clean coal technologies”: Joining efficiency increase and pollutant emission control. *Energy*. **34**, 348–354 (2009).
38. Supercritical Power Plants. <http://power4georgians.com/supercritical.aspx>, (2014).
39. A. Molino. Stato dell’arte industriale della gassificazione con acqua in condizioni supercritiche e potenzialità di applicazioni per il territorio nazionale, con individuazione delle principali materie convertibili. *Report Ricerca di Sistema Elettrico - ENEA RdS/20*, (2012).
40. A. Molino, F. Nanna, V. Lauro, G. Santarcangelo, P. Iovane, D. Macrì, A. Villone. Produzione di biocombustibili attraverso processo integrato di gassificazione in acqua supercritica di biomasse umide. *Report Ricerca di Sistema Elettrico - ENEA RdS/130*, (2013).