



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Rapporto PERT2

“Proposta di una metodologia di controllo delle tecnologie”

Paolo Greppi



Report RdS/2011/315

RAPPORTO PERT1 - "PROPOSTA DI UNA METODOLOGIA DI CONTROLLO DELLE TECNOLOGIE"

Paolo Greppi (Università di Genova, Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni, dell'Ambiente e del Territorio)

Marzo 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

DICAT

Dipartimento di Ingegneria delle Costruzioni, dell'Ambiente e del Territorio

16145 GENOVA - Via Montallegro, 1 - Tel. 39 - 010 3532491 - Fax 39 - 010 3532546

Ricerca di Sistema Elettrico

Piano Annuale di Realizzazione 2008-2009

Rapporto PERT2

“Proposta di una metodologia di controllo delle tecnologie”

Autore: Paolo Greppi
Relatori: E. Arato, B. Bosio

PERT – *Process Engineering Research Team*

16145 GENOVA - Via Opera Pia, 15 - Tel. 39 - 010 3536504 - Fax 39 - 010 3532589

Sommario

1. Introduzione	5
2. Metodologia di confronto delle tecnologie	5
2.1. Basi	5
2.2. Elementi generici	5
2.3. Key Performance Parameters	6
2.4. Tecnologie da confrontare	7
2.5. Esempio di matrice	8
3. Format per la raccolta dei dati	9
3.1. Definizioni ed unità di misura	9
3.2. Condizioni operative del processo	10
3.3. Proposta per protocollo misure sperimentali	10
3.4. Esempio di matrice	11
4. Indice delle figure	12
5. Indice delle tabelle	13
6. Simbologia	14
7. Riferimenti	15

1. Introduzione

Questo report rappresenta il deliverable PERT2 relativo al punto “A. Ricerca Bibliografica e Metodologia di Comparazione delle Tecnologie” di cui all'Allegato Tecnico all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e UNIGE, DICAT, gruppo PERT (rif. [Pert2010]), realizzato nel quadro dell'Obiettivo C (Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano di biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete), sotto-obiettivo C.1 (Analisi dello stato dell'arte dei processi di rimozione della CO₂ da biogas) del Progetto 2.1.2 (Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti) del piano annuale di realizzazione ricerca di sistema elettrico 2008-09, area “Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente”, tematica di ricerca “Sviluppo e diffusione dell'uso delle fonti rinnovabili: energia elettrica da biomasse”.

Esso propone una metodologia di confronto delle tecnologie convenzionali ed innovative per la rimozione dall'anidride carbonica da biogas, e un “format” comune per la raccolta dei dati sperimentali per le membrane polimeriche e ceramiche oggetto del progetto.

2. Metodologia di confronto delle tecnologie

2.1. Basi

Per effettuare un confronto è imperativo definire delle basi di progetto e dei limiti di batteria comuni. La proposta è:

- Impianto di taglia fissata, da definire – ad esempio: primo scenario portata di biogas dal digestore 530 Nm³/h, pari a 1000 kW_{el} equivalenti riferito ad impianto biogas anaerobico + motore a combustione interna standard [Monteleone2011]; secondo scenario 53 Nm³/h corrispondente ad una taglia ridotta di un fattore 10 rispetto allo scenario precedente;
- *Recovery* CH₄ ottimizzata in modo da massimizzare le rese;
- Concentrazione CO₂ nel CH₄ *upgradato* inferiore al 3% v/v;
- Definire se si intende ottemperare ai limiti di batteria alla specifica per il punto di rugiada dell'acqua nei parametri di qualità per l'immissione del gas metano in rete; [Snam2011] è molto stringente: -5°C @7000 kPa g, condizione che equivale a 60 ppm, pari ad un punto di rugiada inferiore a -53 °C alla pressione atmosferica;
- Pressione di consegna del metano *upgradato* definita (es. 250 kPa g se a media pressione < 500 kPa g, oppure 2500 kPa g se ad alta pressione nel range 1200-6000 kPa g) rif. Codice di rete – SNAM RETE GAS, Pressione di esercizio come riportata in [Piccinini2009];
- Pressione di ammissione del biogas dal digestore definita (es. 20 kPa g);
- Pressione di ammissione del biogas al motore a combustione interna definita (es. 20 kPa g);
- Non esiste utenza termica (no cogenerazione).

2.2. Elementi generici

Per un generico confronto tra tecnologie, di norma vengono presi in considerazione i seguenti aspetti:

- Specifiche sulle materie prime; nel caso in esame in particolare massime impurezze ammissibili nel biogas: vapore acqueo, acido solfidrico, idrocarburi a catena lunga (alcani e cicloalcani), ammoniacale, idrocarburi alogenati, silossani, idrocarburi solforati, acidi organici volatili, alcol a catena corta;

- Elementi dimensionali:
 - Peso complessivo (con quadri elettrici e accessori), kg
 - Ingombro orizzontale delle apparecchiature, m²
 - Altezza massima da terra dell'impianto, m
- Elementi di natura ambientale:
 - Portata e qualità degli effluenti continui;
 - Quantità e frequenza dei rifiuti discontinui (cambio catalizzatore, cambio set di membrane, cambio fluido assorbente);
- Elementi economici:
 - Operatori necessari al funzionamento normale, Full Time Employee (FTE) equivalenti
 - Costi di investimento (CAPEX);
 - Costi operativi (OPEX) esclusa manodopera.

2.3. Key Performance Parameters

Per rendere il confronto significativo per l'applicazione specifica, occorre definire dei parametri di performance. I Key Performance Parameters (KPI) tipicamente sono numeri adimensionali (rese, efficienze) oppure produzioni / consumi specifici (es. per unità di prodotto) in modo da essere indipendenti dalla taglia.

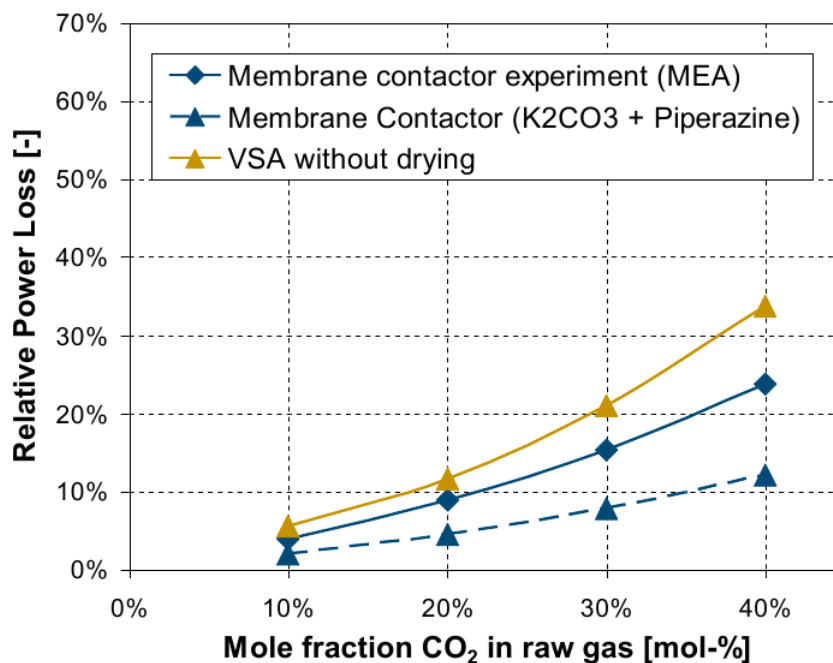


Figura 1 Dalla presentazione dei risultati del progetto europeo [Hyvolution2010]

In un progetto analogo (Figura 1) le varie opzioni sono state confrontate in termini della perdita di potenza (Relative Power Loss) imputabile al sistema di separazione. Questo Relative Power Loss è in qualche modo assimilabile ad una resa chimica (ovvero quanta dell'energia termochimica nel combustibile grezzo in ingresso è disponibile nel combustibile purificato). Nel nostro

caso c'è la complicazione che il metano upgradato può essere destinato alla produzione di energia termica oppure elettrica.

Se si assume che il metano upgradato venga destinato alla produzione di energia elettrica, partendo dal concetto di Relative Power Loss, si può proporre un Relative Power Gain su base elettrica (RPGel) così definito: beneficio relativo della tecnologia innovativa rispetto al benchmark in termini di produzione elettrica al netto dei consumi.

Come benchmark si propone l'impianto biogas anaerobico + motore a combustione interna standard della potenza nominale di 1 MW [Monteleone2011] che ha una produzione elettrica istantanea al netto dei consumi PLOCAL,0 (pari appunto a circa 1000 kW).

Nell'applicazione della tecnologia innovativa, si assume che il metano upgradato venga trasportato dalla rete gas e trasformato in energia elettrica in una centrale termoelettrica remota con efficienza best-of-class per le centrali a ciclo combinato: PREMOTTE.

Il consumo energetico (losses) dell'impianto di upgrading va computato con il segno meno: LLOCAL.

Vi può inoltre essere un'ulteriore produzione di energia elettrica, nel caso in cui il tail gas dell'impianto di upgrading venga avviato al motore a combustione interna; questa componente è definita PLOCAL.

Sulla base delle variabili così definite, il Relative Power Gain su base elettrica si può calcolare con la formula:

$$\text{RPGel} = (\text{PREMOTTE} + \text{PLOCAL} - \text{LLOCAL}) / \text{PLOCAL,0} - 1 \quad (1)$$

Se si assume invece che il metano upgradato venga trasportato dalla rete gas e trasformato in energia termica nelle utenze, si potrebbe anche formulare un analogo Relative Power Gain su base termica (RPGth).

Nella definizione dell' RPGth tuttavia non è così chiaro come conteggiare la produzione locale di energia elettrica del benchmark PLOCAL,0 e della tecnologia innovativa PLOCAL – LLOCAL.

Una possibilità potrebbe essere computare il beneficio derivante dal metano di rete reso disponibile per le utenze termiche in quanto non consumato nella centrale termoelettrica remota grazie all'energia elettrica prodotta localmente nei due casi.

Questa definizione è tuttavia piuttosto macchinosa e non è stata esplicitata nella proposta.

2.4. Tecnologie da confrontare

Tra i sistemi convenzionali [Piccinini2009] per l'upgrading del biogas meritevoli di considerazione nella matrice di confronto per la comparazione tra le varie tecnologie, si propongono:

- Adsorbimento: *Pressure swing adsorption* (PSA);
- Assorbimento: Lavaggio ad acqua;
- Assorbimento: Lavaggio con polietilenglicole;
- Assorbimento: Lavaggio con ammine.

Tra i sistemi innovativi per l'upgrading del biogas, basati su membrane per la separazione di gas, sarebbe opportuno confrontare sistemi a uno ed a due stadi.

Tra i sistemi innovativi alternativi alle membrane, vanno segnalati:

- I *Membrane Contactor* [Beggel2010], [Mansourizadeh2010]
- La *Pressure Swing Absorption* (PSA) su zeoliti o setacci molecolari in carbonio (CMS, Carbon Molecular Sieves) [Grande2007].

Come da accordi, dettagli inerenti le tecnologie alternative saranno disponibili nel report sullo stato dell'arte redatto dai colleghi dell'Università Sapienza di Roma partecipanti al presente progetto.

2.5. Esempio di matrice

Una matrice per il confronto delle tecnologie potrebbe quindi avere questa struttura:

Indicatore	PSA	Lavaggio acqua	Lavaggio con polietilenglicole	Lavaggio con ammine	Membrane Contactor	PSA zeoliti	PSA CMS	Membrana A	Membrana B
Specifiche sulle materie prime									
Peso, kg									
Ingombro orizzontale, m ²									
Altezza, m									
Effluenti continui [kg/Nm ³]									
Rifiuti discontinui [kg/Nm ³]									
FTE equivalenti [1/(Nm ³ /h)]									
CAPEX [k€(Nm ³ /h)]									
OPEX escl. manod. [€(Nm ³)]									
RPGel [%]									

Tabella 1 Proposta di matrice di confronto delle tecnologie

3. Format per la raccolta dei dati

3.1. Definizioni ed unità di misura

È necessario definire quali sono le STP (Standard Temperature & Pressure), ad esempio temperatura 273,15 K e pressione 100 kPa [Iupac1997].

Costante dei gas $R = 8314.472$ [J / kmol / K].

Il trasporto dei componenti attraverso la membrana viene descritto con l'equazione:

$$J_i = Q_i \cdot A \cdot (P \cdot x_i - p \cdot y_i) \quad (2)$$

Nella letteratura si trova la permeanza espressa in unità di misura non-SI, la Tabella 2 permette la conversione.

Permeanza	kmol /m ² /s /Pa	m ³ (STP) /m ² /s /Pa	m ³ (STP) /m ² /h /bar	gpu
kmol /m ² /s /Pa	1	0,0440316	15851363	3,02788E+12
m ³ (STP) /m ² /s /Pa	22,71098	1	360000000	1,33322E+11
m ³ (STP) /m ² /h /bar	6,30861E-08	2,77778E-09	1	370,3399
gpu	3,30264E-13	7,50062E-12	2,70022E-03	1

Tabella 2 Conversione delle unità di misura non-SI per la permeanza

In particolare gpu è la gas permeation unit, definita come 10000 barrer / cm = 1E-6 cm³STP /cm² /s /cmHg.

In generale la permeanza è funzione di tutte le variabili in gioco:

$$Q_i = f(P, x_i, p, y_i) \quad (3)$$

quindi nelle misurazioni vanno indicate tutte le condizioni operative.

In alternativa alla permeanza viene usata la permeabilità, definita come:

$$J_i = \frac{K_i}{l} \cdot A \cdot (P \cdot x_i - p \cdot y_i) \quad (4)$$

$$Q_i = \frac{K_i}{l} \quad (5)$$

Anche la permeabilità si trova espressa in unità di misura non-SI, la Tabella 3 permette la conversione. In particolare il barrer è definito come: 1E-10 cm³(STP) cm / cm² / s / cmHg = 1E-4 gpu cm.

Permeabilità	kmol /m /s /Pa	m ³ (STP) /m /s /Pa	barrer
kmol /m /s /Pa	1	0,0440316	3,02788E+18
m ³ (STP) /m /s /Pa	22,71098	1	1,33322E+17
barrer	3,30264E-19	7,50062E-18	1

Tabella 3 Conversione delle unità di misura non-SI per la permeabilità

Nelle applicazioni lo spessore della membrana non è un grado di libertà nel *design* del processo, bensì un parametro costruttivo che viene minimizzato compatibilmente con i vincoli di tenuta meccanica e resistenza alla degradazione del materiale.

Quindi la permeabilità è adatta al confronto tra materiali, mentre la permeanza è adatta al confronto tra processi; pertanto nelle attività sperimentali che verranno condotte nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione proponiamo di usare la permeanza.

La selettività è il rapporto tra le permeanze tra due componenti (tipicamente il componente chiave del prodotto e il componente chiave delle impurezze):

$$\alpha_{i,j} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (6)$$

Nell'applicazione in oggetto la selettività che interessa è quella tra CH₄ (il componente chiave del prodotto) e CO₂ (l'impurezza chiave).

Le misure sperimentali tuttavia non dovrebbero misurare la selettività, che è un dato ottenuto indirettamente.

3.2. Condizioni operative del processo

Nell'*upgrading* del biogas le membrane operano con miscele in ingresso di composizione indicativa:

- CO₂ 35% v/v
- CH₄ 60% v/v
- H₂O 5% v/v

con *recovery* nel retentato del componente chiave:

- CH₄: 50 – 90 %

e *recovery* nel permeato dell'impurezza chiave:

- CO₂: 95 – 98%

Le pressioni operative sono comprese tra 0 e 2 MPa g.

3.3. Proposta per protocollo misure sperimentali

Le condizioni sperimentali migliori sono quelle più simili all'applicazione (in termini di pressione e di composizioni a monte ed a valle della membrana). L'introduzione di inerti permette di determinare le permeanze in condizioni diluite e quindi minimizzando gli effetti di miscela, tuttavia nelle condizioni interessanti per l'applicazione sappiamo che questi effetti sono presenti.

Ci aspettiamo che la permeanza sia significativamente influenzata dalla pressione e dagli effetti di miscela. Si propone pertanto di condurre prove:

- A livelli di pressione diversi (Pressione 1: 200 kPa g, Pressione 2: 1 MPa g);
- Con i componenti chiave CO₂ e CH₄ puri nonché con una miscela standard in ingresso corrispondente alla composizione del biogas grezzo
- Per la miscela, a diversi livelli di *stage cut* (*definito come rapporto locale fra la portata molare di permeato e la portata molare alimentata*).

Nelle misurazioni a *stage cut* significativamente diverso da zero, a causa dei gradienti nella direzione del flusso, le condizioni variano da punto a punto e la permeanza può essere identificata solo per mezzo di un modello a parametri distribuiti. Se viene calcolata dalle misure sperimentali una “permeanza globale” va indicato il metodo usato per il calcolo delle medie di pressione e di composizione.

3.4. Esempio di matrice

Una matrice per la raccolta dei dati esemplificativa potrebbe quindi avere la struttura mostrata in Tabella 4.

permeabilità	pressione	stage cut	miscela	Tipo di membrana					
				polimeriche glassy	polimeriche facilitate	polimeriche e rubbery	ceramiche omogenee	MMM	...
CO ₂	P1	100 %	CO ₂ pura						
	P2								
CH ₄	P1	100 %	CH ₄ puro						
	P2								
CH ₄	P1	5%	standard						
	P2								
CO ₂	P1	5%	standard						
	P2								
CH ₄	P1	25%	standard						
	P2								
CO ₂	P1	25%	standard						
	P2								
CH ₄	P1	75%	standard						
	P2								
CO ₂	P1	75%	standard						
	P2								

Tabella 4 Proposta di matrice per raccolta dati sperimentali

4. Indice delle figure

Figura 1 Dalla presentazione dei risultati del progetto europeo [Hyvolution2010].....6

5. Indice delle tabelle

Tabella 1 Proposta di matrice di confronto delle tecnologie.....	8
Tabella 2 Conversione delle unità di misura non-SI per la permeanza.....	9
Tabella 3 Conversione delle unità di misura non-SI per la permeabilità	10
Tabella 4 Proposta di matrice per raccolta dati sperimentali	11

6. Simbologia

A	area di passaggio	[m ²]
J _i	flusso di ciascun componente attraverso la membrana	[kmol/s]
K _i	permeabilità del componente i-esimo	[kmol/m/s/Pa]
l	spessore della membrana	[m]
P	pressione del comparto ad alta pressione	[Pa]
p	pressione del comparto a bassa pressione	[Pa]
Q _i	permeanza del componente i-esimo	[kmol/m ² /s/Pa]
x _i	frazione molare del componente i-esimo nel comparto ad alta pressione	[]
y _i	frazione molare del componente i-esimo nel comparto a bassa pressione	[]

7. Riferimenti

- [Beggel2010] Franz Beggel, Isabella J. Nowik, Michael Modigell, Maxim G. Shalygin, Vladimir V. Teplyakov and Victor B. Zenkevitch, A novel gas purification system for biologically produced gases, *Journal of Cleaner Production*, Volume 18, Supplement 1, December 2010, Pages S43-S50, Sustainable Hydrogen from Biomass, doi: 10.1016/j.jclepro.2010.06.015
- [Grande2007] Carlos A. Grande and Alírio E. Rodrigues, Biogas to Fuel by Vacuum Pressure Swing Adsorption I. Behavior of Equilibrium and Kinetic-Based Adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46 (13), pp 4595–4605, doi: 10.1021/ie061341+
- [Iupac1997] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed., 1997
- [Hyvolution2010, HYVOLUTION Integrated Project 019825: Non-thermal production of pure hydrogen from biomass, funded in the EU Framework Programme 6, priority 6.1 Sustainable Energy Systems, Start date is Jan 1, 2006; end date is Dec 31, 2010, <http://www.biohydrogen.nl/hyvolution>
- [Mansourizadeh2010] A. Mansourizadeh, A.F. Ismail and T. Matsuura, Effect of operating conditions on the physical and chemical CO₂ absorption through the PVDF hollow fiber membrane contactor, *Journal of Membrane Science*, Volume 353, Issues 1-2, 1 May 2010, Pages 192-200, doi: 10.1016/j.memsci.2010.02.054
- [Monteleone2011] Giulia Monteleone, Caratteristiche richieste dal sistema di arricchimento in gas metano del biogas, Gennaio 2011
- [Pert2010] Allegato Tecnico all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e UNIGE, DICAT, gruppo PERT, per una attività di ricerca dal titolo: "Modellizzazione di Sistemi a Membrane per la Separazione di CO₂ da Biogas" Settembre 2010
- [Piccinini2009] Studio di fattibilità della filiera del biometano da effluenti zootecnici e/o da discarica per autotrazione/immissione in rete, (Aggiornamento ed integrazioni al Novembre 2009), Sergio Piccinini, Centro Ricerche Produzioni Animali CRPA S.p.A, Reggio Emilia, <http://www.regione.piemonte.it/commercio/carburan/>
- [Snam2011] SNAM-Codice di Rete-Qualità del gas, aggiornato all'11 gennaio 2011