



Accordo di Programma MSE-ENEA



Ministero dello Sviluppo Economico



RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO



Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Attività di ricerca 2.1.2 : Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti

Obiettivi Realizzativi:

C: Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano di biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete

D: Sistemi di generazione/cogenerazione a biogas/syngas da biomasse-Analisi delle tecnologie per specifiche applicazioni

E: Avvio alla sperimentazione di un sistema da 125kW gassificatore di biomasse/celle a combustibile

Giacobbe Braccio

ENEA, Unità Tecnica Tecnologie Trisaia UTTRI

Roma, 23 novembre 2011

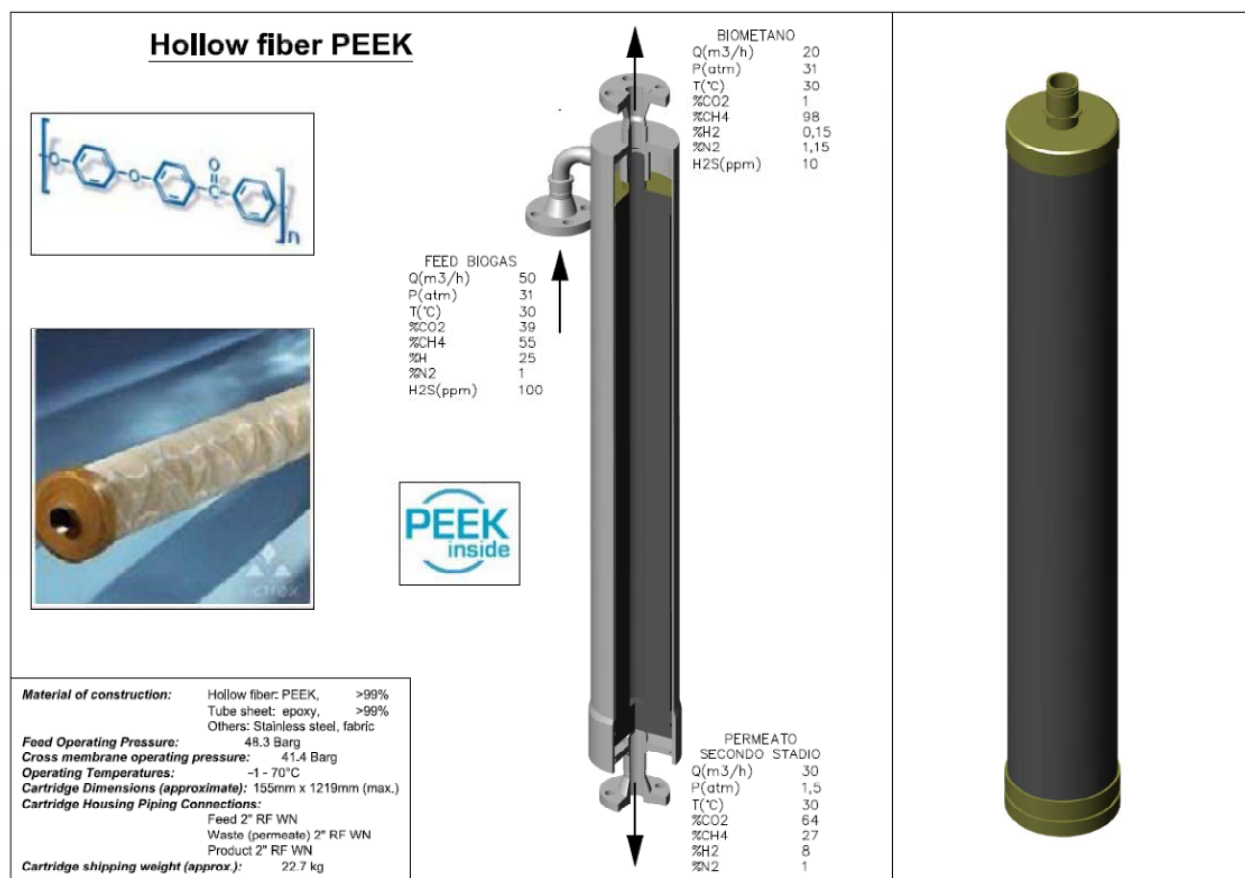


Attività 2.1.2 – Obiettivo C: Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano di biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete



C3. Sviluppo di un processo di upgrading a moduli polimerici per la rimozione congiunta di H₂S e CO₂ dal biogas

- *Caratterizzazione membrane PEEK con gas simulato*
- *Realizzazione dell'impianto pilota per test di upgrading con moduli polimerici;*
- *Sviluppo un processo a stadi multipli mediante l'utilizzo di moduli polimerici in PEEK (Polieterchetone), finalizzati all'ottenimento di biometano con elevato recupero;*
- *Produzione di metano a partire da sostanze fermentescibili attraverso l'ausilio dell'impianto integrato DA*



Collaborazioni:

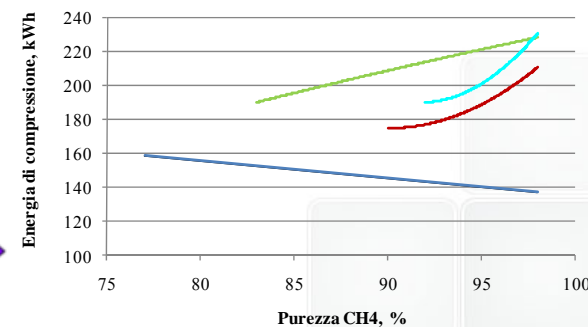
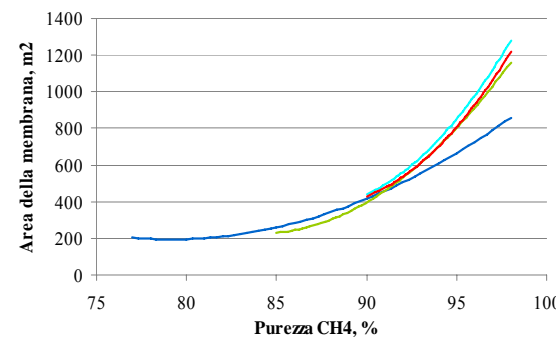
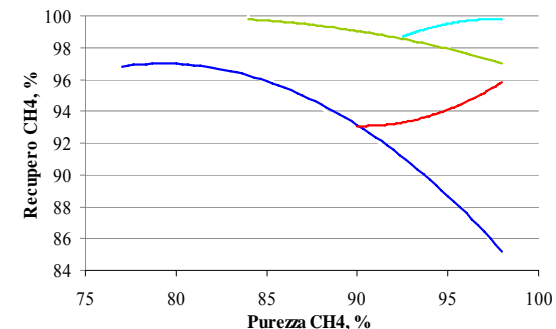
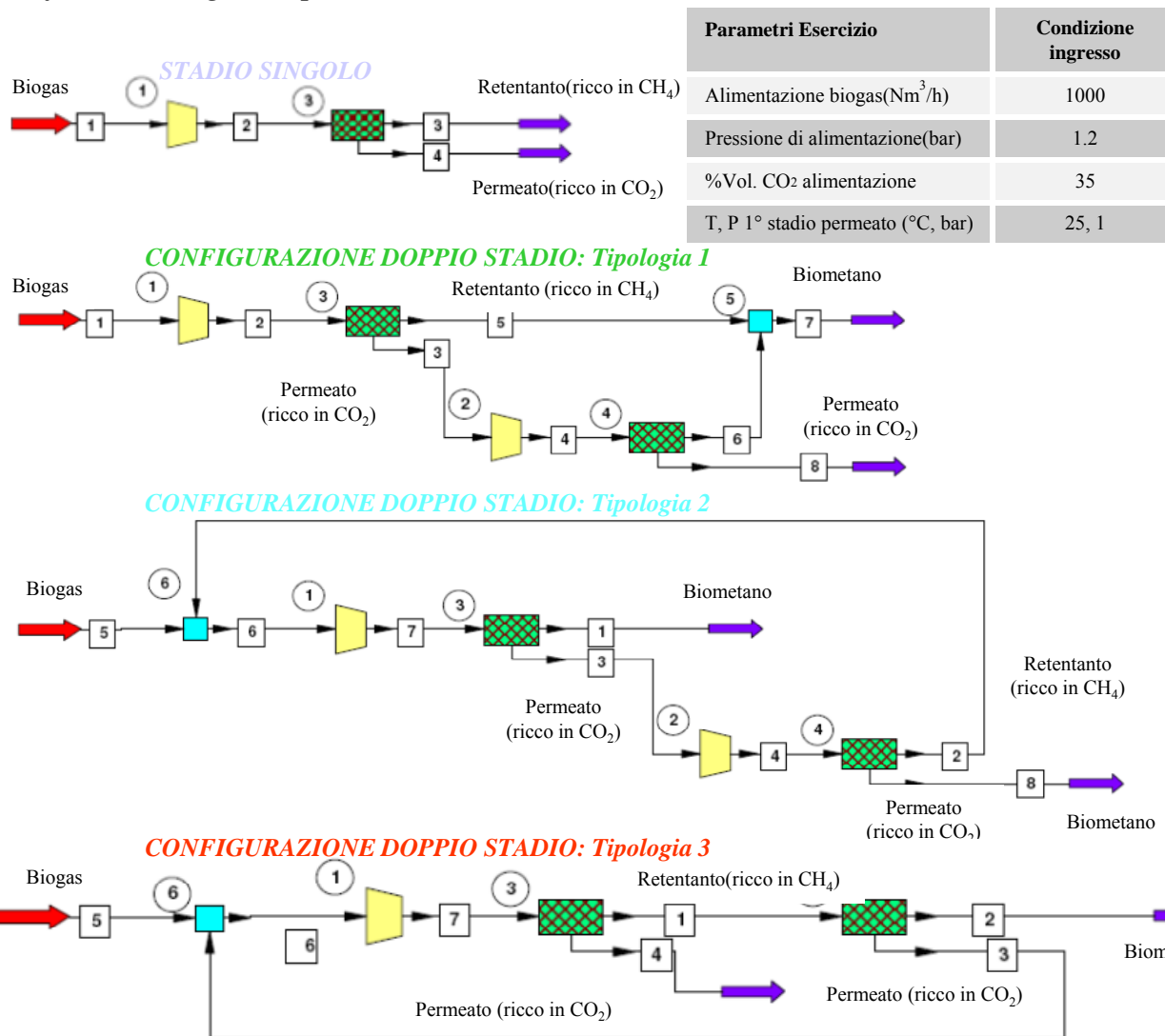


Dipartimento di INGEGNERIA CHIMICA
E DEI MATERIALI

Attività 2.1.2 – Obiettivo C: Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano di biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete



Confronto energetici processi



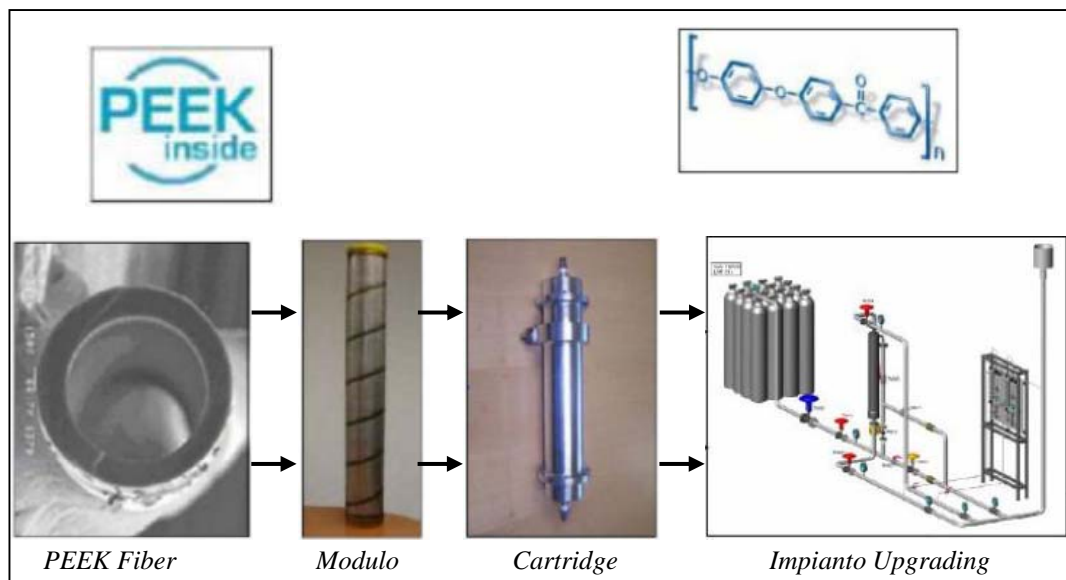
Sviluppo di un processo di upgrading a moduli polimerici



Linea di Attività 2.1.2 – Obiettivo C: Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano di biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete

Sviluppi futuri:

- Caratterizzazione del comportamento del modulo in presenza di inquinanti;
- Prove test di upgrading su gas reale proveniente dal digestore anaerobico;
- Realizzazione del modulo polimerico con società italiane per lo sviluppo di filiera.



Sviluppo di filiera per l'upgrading del biogas

	Stadio singolo	Doppio stadio Tipologia 1	Doppio stadio Tipologia 2	Doppio stadio Tipologia 3
Alimentazione biogas(Nm ³ /h)	1000	1000	1000	1000
Pressione al 1° e 2° stadio(bar)	20, -	20, 20	20, 20	20, 19.5
Portata di upgrading(Nm ³ /h)	566	745	769	638
Purezza in CH ₄ (%Vol)	98	98	98	98
Purezza in CO ₂ (%Vol)	78	92.2	98.1	92.5
Recupero di CH ₄ (%Vol)	85.5	97.3	99.7	95.7
Rapporto di riciclo	-	-	0.24	0.26
Area membrana(m ²)	956	1167	1297	1226
Energia oraria di compressione(kWh/h)	157	220	220	203
Costo capitale(M€)	1.33	2.14	2.19	1.67
Costo esercizio (€cent/Nm ³ biogas upgradato)	4.43	6.36	6.29	6.01
Costi totali incluso biogas grezzo (€cent/Nm ³ biogas)	16.3	14.63	14.37	21.57

La configurazione a doppio stadio, tipo 2, rappresenta un ottimo compromesso tra area della membrana e recupero del metano nella corrente di biogas e, pur risultando fortemente energivoro a causa dei costi di compressione, consente lo sviluppo di un processo con costi di esercizio che si attestano intorno a 6-7 €cent/Nm³ biogas upgradato

Collaborazioni:



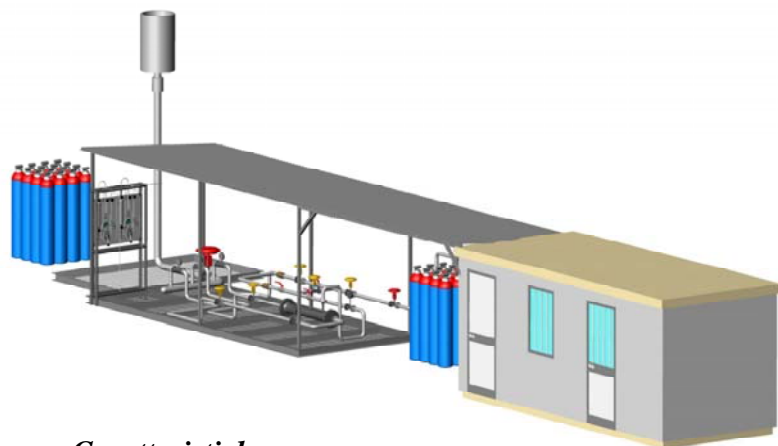
SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Attività 2.1.2 – Obiettivo C: Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano di biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete



Subattività C3: Realizzazione impianto di upgrading a moduli di membrane polimeriche

Stato di Progetto



As-Built impianto di Upgrading



Caratteristiche:

- Hollow fiber PEEK (Polieterchetone);
- L=1219mm; Dint=2"- Dest=6";
- Rimozione congiunta di H₂S e CO₂;
- Peserczio=5-40bara;
- Produzione max 30m³/h di biometano;



Sampling per analisi gas



Modulo di upgrading



Misuratore di portata con visualizzazione in campo e gestita da DCS

Collaborazioni:

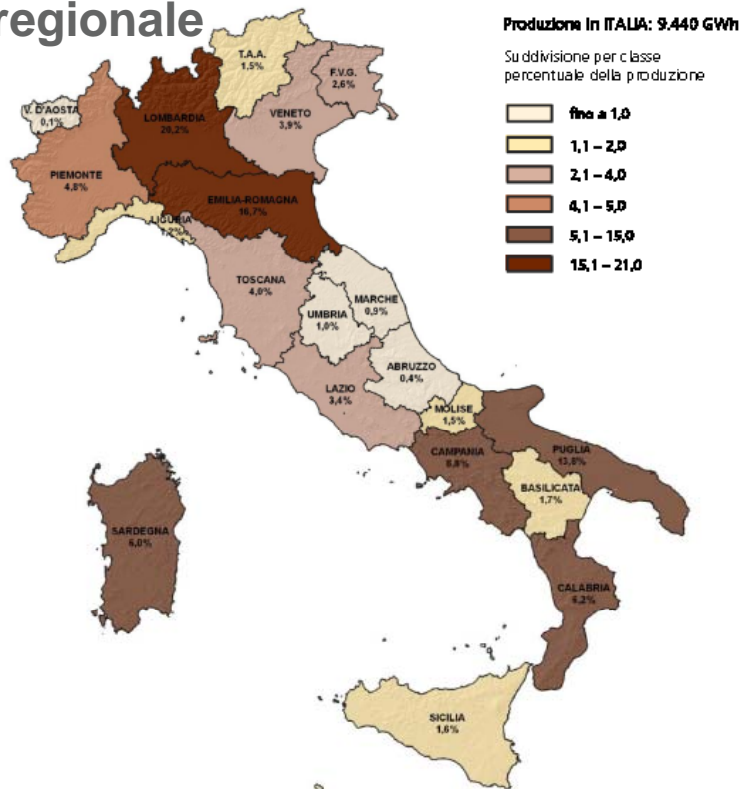


Dipartimento di INGEGNERIA CHIMICA
E DEI MATERIALI

ENERGIA ELETTRICA: impianti di gassificazione delle biomasse per produzione di energia elettrica anche cogenerativo



2010 - Distribuzione regionale



Potenza totale 2352 MWe
Energia da biomasse 9440 GWh



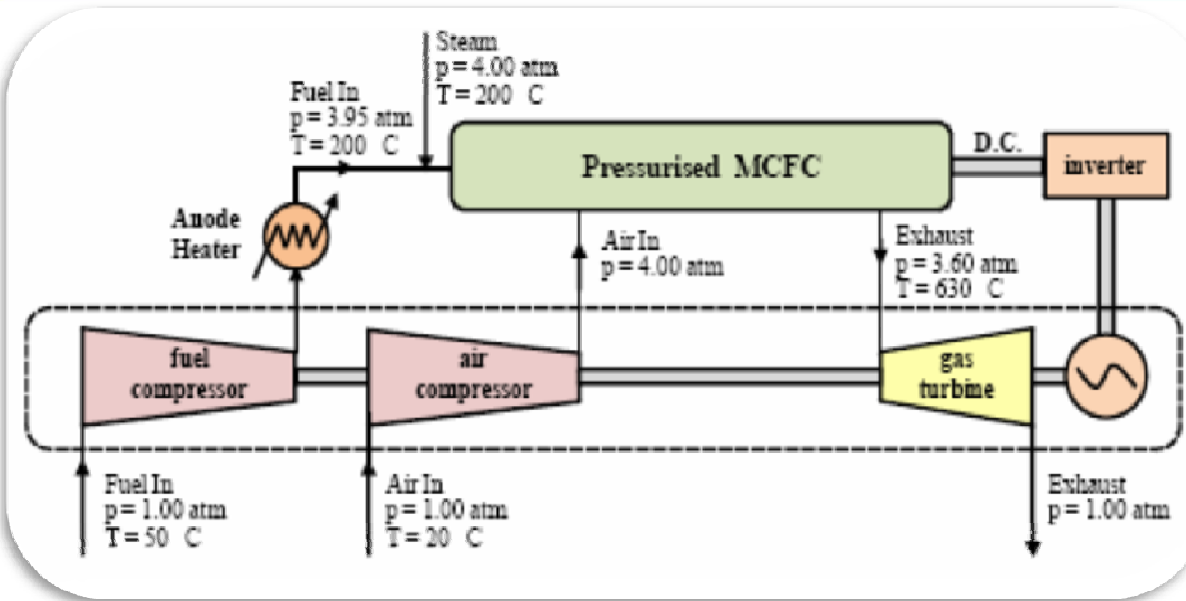
IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE DELLE BIOMASSE IN ITALIA AL 2010 (Ptot 5,5 Mwe- Epr=12 GWh)

Impianto	Potenza(kWe)	Impresa produttrice dell'impianto	Caratteristiche dell'impianto
Belluno(BL)	1000	Modello GAS-1000	L'impianto viene alimentato con 8500t/a di cippato di legno
Parma	1000		L'impianto produce 7.5GWhe e 15GWht e viene alimentato con 9000 t/a di kenaf
Gadesco Pieve(CR)	960	Agroenergia	Il pirogassificatore è alimentato con biomassa vegetale trinciata o cippata
Alessandria	640		L'impianto è di tipo sperimentale e il processo è stato messo a punto da poliTO; l'impianto è alimentato con 4100 t/a di biomasse di origine forestale
Vigevano(PV)	500	Modello GAS-500	L'impianto produce 3.75GWhe e 7.5 GWht e viene alimentato con 4100 t/a di cippato di legno
Caluso(TO)	400	Autogas Nord	L'impianto è alimentato con residui di produzione agricola e biomasse forestali, foglie, scarti dell'industria alimentare
Oltrepo Pavese(PV)	300	Bio&Watt	L'impianto utilizza un motore endotermico
Castel San Pietro(BO)	250	Bio&Watt	Il pirogassificatore è alimentato con scarti di potature, stocchi di mais, cippato di pioppo
Orzinuovi(BS)	250	Bio&Watt	Il pirogassificatore è alimentato con biomasse di origine agroforestale
Verbania	250	CoVer Energy	L'impianto è classificato come sperimentale

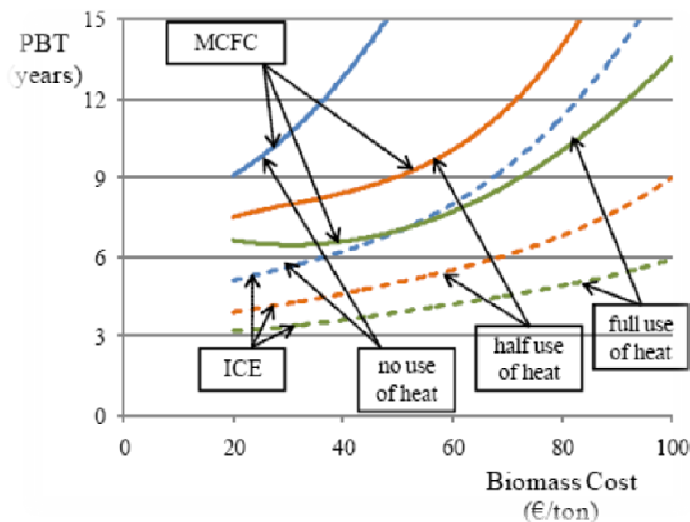


Nel corso del 2010 le richieste di qualifiche IAFR che sono arrivate al GSE riguardano altri 20 impianti in fase di realizzazione per una potenza complessiva di circa 20MWe

ANALISI ECONOMICA IMPIANTO INTEGRATO



COSTI FISSI	VALORE
Gassificatore & Cleaning(€/kW termico)	800
MCFC(€/kW elettrico)	2200
Turbina & Compressori(€/kW elettrico)	1200
Ausiliari(€/kW elettrico)	1000
Opere Civili(€/kW elettrico)	500
Progettazione(%costi d'investimento)	5
DATI IMPIANTO	
Produttività impianto	8000
Tasso di Interesse	4.08
Personale a ciclo continuo H24	3
Costo specifico di personale(€/anno)	60000
Manutenzione impianto(%inv/anno)	5
Stack life(anni)	5
RICAVI	
Vendita energia elettrica(per 15anni)	0.28€/kWh
Vendita energia termica	0.06€/kWh



LHV si presume pari al 20% e 16 MJ/kg risulta essere il potere calorifico del syngas ottenuto dalla gassificazione di biomassa

Costo di mercato della biomassa al 2010
60 €/tonn(filiera corta – 70 km)

Linea di Attività 2.1.2 – Obiettivo E: Avvio alla sperimentazione di un sistema da 125kW gassificatore di biomasse/celle a combustibile



Linea di Attività 2.1.2 – Obiettivo E: Avvio alla sperimentazione di un sistema da 125kW gassificatore di biomasse/celle a combustibile



Piazzola stoccaggio serbatoi criogenici



Piazzola produzione aria compressa



Bunker stoccaggio idrogeno

- Completamento nelle opere civili necessari all'allocazione dei serbatoi criogenici e del bunker stoccaggio idrogeno necessari per lo start-up ed esercizio dell'impianto;
- Predisposizione sala controllo dell'impianto all'interno della quale sono collocati i quadri di comando dei riscaldatori elettrici, della soffiante, nonché il quadro di potenza dell'impianto;
- Completamento impianto per ciò che concerne la regolazione ed il controllo esterno dei flussi anodico e catodico;
- Analisi numeriche per l'ottimizzazione del processo integrato e studio della fluidodinamica interno vessel al variare dei carichi alla cella.

Collaborazioni:



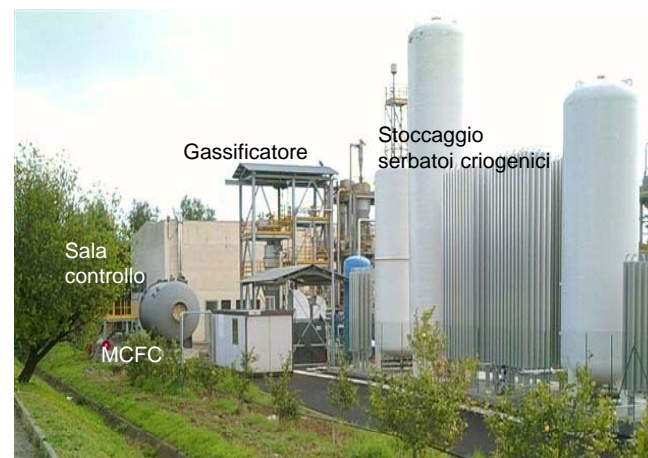
Impianto MCFC

SIMULAZIONI NUMERICHE IMPIANTO A CELLE A COMBUSTIBILE: Risultati

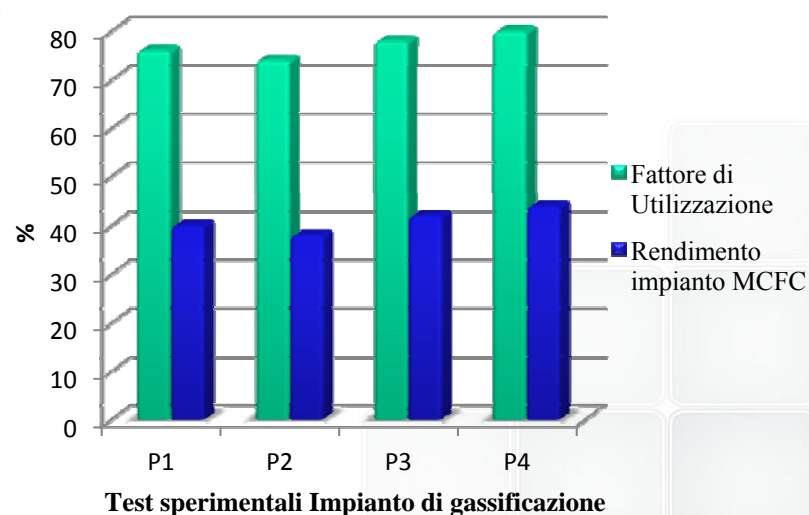


Linea di Attività 2.1.2 – Obiettivo E: Avvio alla sperimentazione di un sistema da 125kW gassificatore di biomasse/celle a combustibile

SYNGAS	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Portata Syngas [kg/h]	170.6	134.5	208.3	198.5
Temperatura di processo [° C]	795.1	816.4	839.1	834.8
Portata (secco) [kg/h]	74.1	54.9	122.1	119.4
CO [% vol.]	19.0	20.6	23.6	25.1
CO ₂	20.6	20.8	21.6	19.3
H ₂	26.0	33.4	32.7	33.1
CH ₄	9.2	9.1	9.6	10.4
C ₂ H ₆	0.2	0.2	0.1	0.2
C ₃ H ₈	2.2	2.1	2.4	2.3
N ₂	22.8	13.9	9.9	9.6
PCI [MJ/Nm ³]	10.62	11.44	12.21	12.71

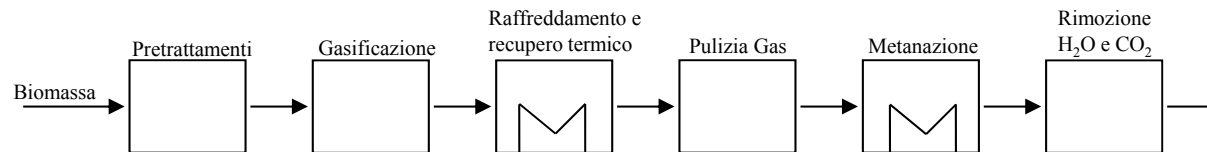


Fattore di utilizzazione



CELLA	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Portata syngas [kg/h]	170.6	134.5	208.3	198.5
Temperatura [° C]	656.3	652.7	678.4	682.5
Utilizzo combustibile [%]	76.4	79.5	81.3	83.4
Rendimento cella [%]	43.0	46.3	47.4	48.7

Studio di configurazioni impiantistiche e variabili processuali per massimizzare la resa di metano



Schema per la produzione di SNG da biomassa

Sezione di gassificazione: Gassificazione della biomassa a P atmosferica per la produzione di syngas ricco in H_2 , CO , CO_2 , e CH_4 , contaminato da tar (500 mg/Nm^3), NH_3 (500 ppm), H_2S (50 ppm), HCl (50ppm)

Sezione recupero termico: la corrente uscente dal gassificatore è inviata ad una sezione di recupero di calore, tramite scambiatori ad H_2O in pressione, e raffreddata fino alla temperatura $T=150^\circ C$.

Sezione eliminazione composti solforati, azotati, tar:

Scrubber ad H_2O per assorbire i composti azotati e NH_3

Scrubber a biodiesel per eliminare il tar.

Colonna di desolfurazione.

Letto di guardia a carboni attivi: per l'eliminazione di tutte le impurezze rimaste in traccia.

Compressione del syngas e WGS: fino a $P=30 \text{ bar}$ (da valutare se da collocare a monte o a valle del reattore di Water Gas Shift (WGS): $T=350^\circ C$).

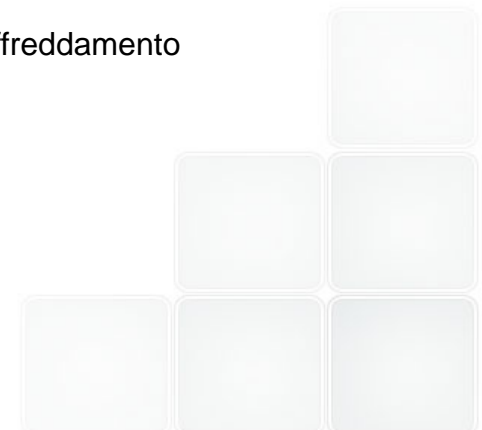
Raffreddamento della corrente alla T ottimale per la metanazione.

Sezione di metanazione: Costituita da 3 reattori in serie, adiabatici, a letto fisso con raffreddamento intermedio.

Sezione eliminazione H_2O e CO_2 :

Condensazione alta P dell' H_2O fino a $T=25^\circ C$.

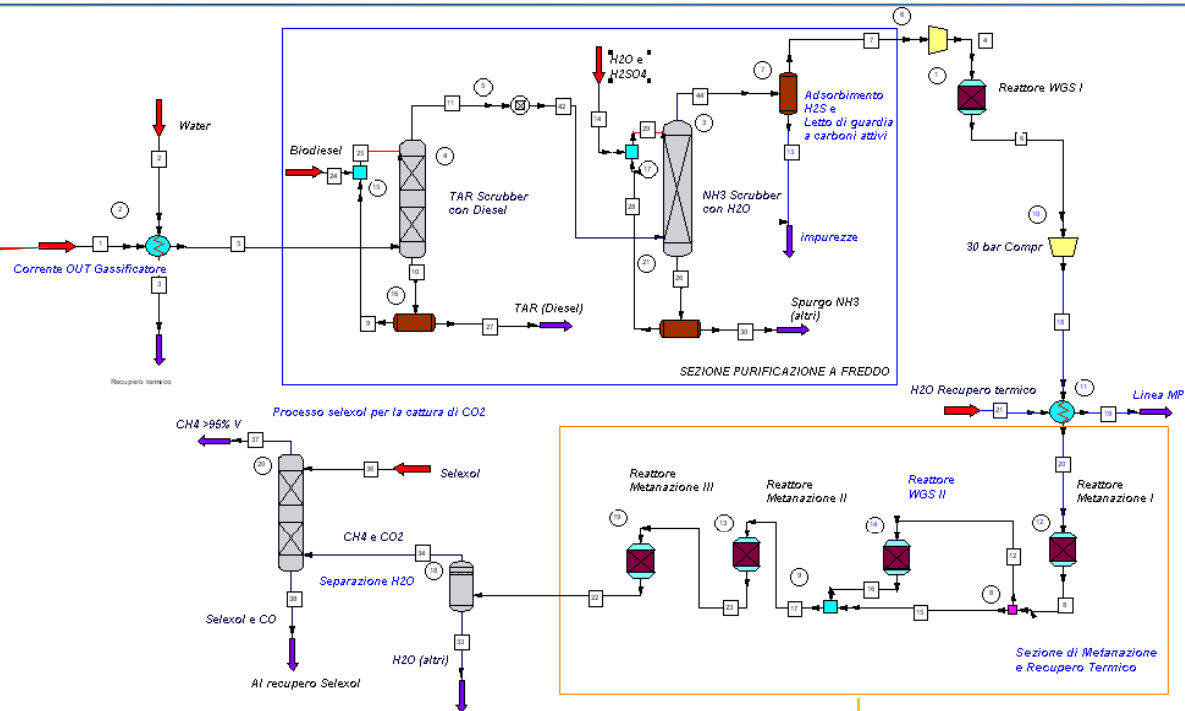
Cattura CO_2 : Processo Selexol a bassa temperatura e $P=30 \text{ bar}$.



Studio della valorizzazione dell'impianto di gassificazione di biomasse a letto fluidizzato internamente ricircolante per la produzione di bio-SNG



**LETTO FLUIDO
RICIRCOLANTE DA 1MWth**



Rendimento chimico di conversione 60-75% a seconda della configurazione impiantistica

STADI INTERMEDI PER LA PRODUZIONE DI METANO DA SYNGAS

- Pulizia tars;
- Scrubber per l'abbattimento dell'ammoniaca;
- Abbattimento sostanze acide mediante utilizzo di sorbenti low cost;
- Reattore di CO-shift per raggiungere il rapporto H₂/CO necessario per la metanazione:
 $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \quad \Delta H^\circ_{Reaz} = -206,28 \text{ kJ/mol}$
- Stadio di compressione per favorire la termodinamica della metanazione ed aver disponibile bio-SNG con pressione idonea all'immissione in rete;
- Processo Selexol per la separazione della CO₂.

COMPOSIZIONE SYNGAS	
Specie	% Vol.
H ₂	32
CO	17
CH ₄	6.2
N ₂	0.9
CO ₂	20.9
H ₂ O	32

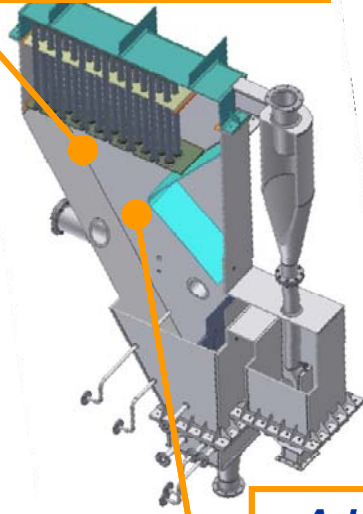
Collaborazioni:



Studio di configurazioni impiantistiche e variabili processuali per massimizzare la resa di metano



candele catalitiche



Additive e catalizzatori 'in bed'

Casi studio	Gassificazione Tecnologia UNIQUE	Gassificazione O ₂ /H ₂ O Test laboratorio	Gassificazione O ₂ /H ₂ O simulazione
Gas yield, Nm ³ dry/kg daf	1,75	1,25	1,5
Tar content, g/Nm ³ dry	0,5	0,1	0,5
H ₂ (vol% dry gas, N ₂ free)	56,48	31,69	33,5
CO ₂ (vol% dry gas, N ₂ free)	22,07	35,58	33,5
CO (vol% dry gas, N ₂ free)	17,36	25,15	25
CH ₄ (vol% dry gas, N ₂ free)	4,09	7,57	8
HCl (ppm)	50	50	n.d.a.
H ₂ S (ppm)	50	50	
NH ₃ (ppm)	500	500	500

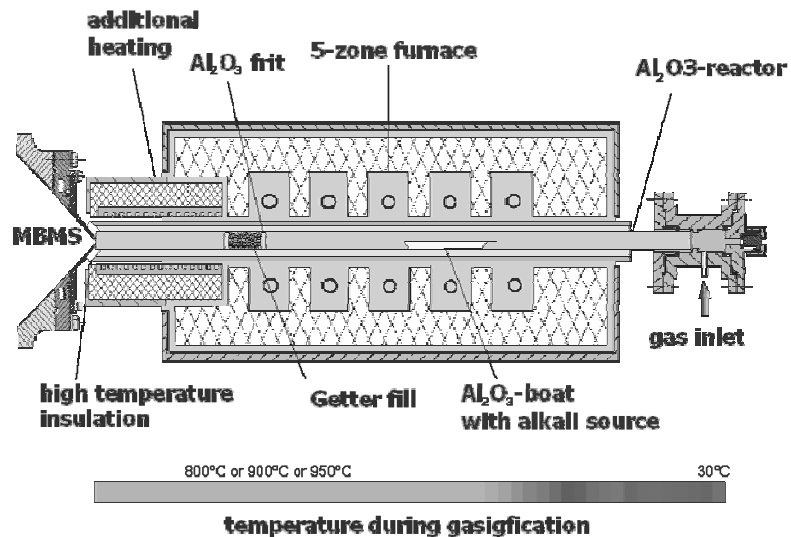
Risultati casi studio	Gassificazione Tecnologia UNIQUE	Gassificazione O ₂ /H ₂ O Test laboratorio	Gassificazione O ₂ /H ₂ O simulazione
Portata CH ₄ prodotta kg/h	50,47	33,31	39,7
Rendimento chimico	0,78	0,51	0,61

- ❖ il processo di gassificazione pesa sulle rese del metano prodotto e sui rendimenti, dimostrando le potenzialità della tecnologia UNIQUE
- ❖ La qualità del syngas prodotto influenza i costi d'investimento, in quanto la pulizia a caldo del gas evita l'installazione delle sezioni di scrubber e adsorbimento con un considerevole risparmio di costi di investimento e di esercizio
- ❖ Resta inalterata per i tre casi la sezione di compressione e raffreddamento per il recupero termico e la produzione di una linea di vapore a media pressione.

CLEANING DEL SYNGAS: Purificazione a caldo degli acidi(HCL-H₂S)



Test di caratterizzazione in muffola da laboratorio nel quale viene posto un tubo di quarzo interno al quale vengono posti i differenti sorbenti idonei le neutralizzazione a caldo.



CONDIZIONI OPERATIVE

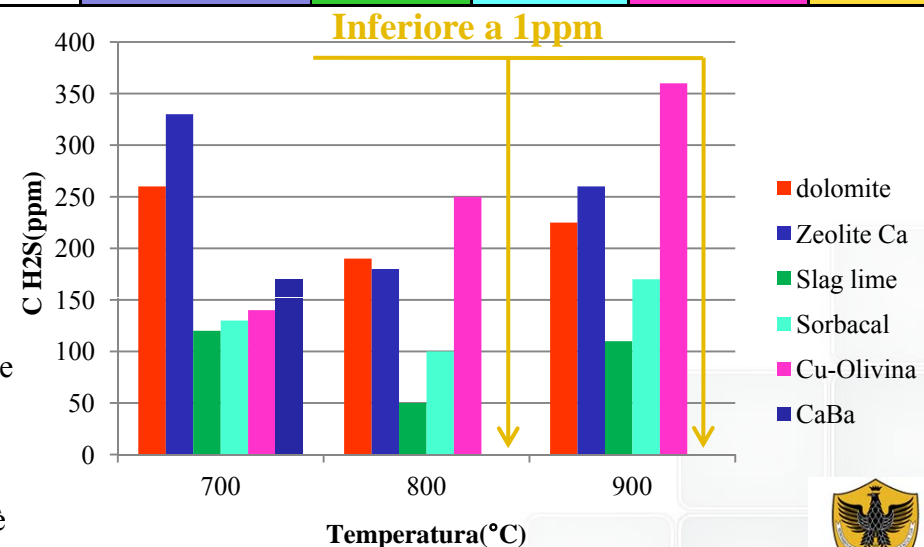
Portata: 4 l/min di gas di (s.t.p.) è stata inviata ad un letto di assorbente contenente circa 25 g di materiale, per una lunghezza di circa 50 mm.

Dimensioni della particelle del letto: 2-4 mm.

Temperatura: è stata fatta variare tra 700 e 900°C.

Per determinare la composizione del gas uscente dal letto assorbente, è stato utilizzato uno spettrometro di massa a fascio molecolare (*molecular beam mass spectrometer, MBMS*)

	<i>n.o. zeolite Ca</i>	<i>slag lime</i>	<i>sorbacal</i>	<i>Cu-olivine</i>	<i>CaBa</i>
Al ₂ O ₃	13.22	22.1	0.15	-	-
SiO ₂	54.21	8.57	0.54	41.92	-
Fe ₂ O ₃	3.00	7.72	0.17	-	-
K ₂ O	1.69	0.10	0.03	-	-
Na ₂ O	1.48	0.09	0.04	-	-
CaO	6.44	44.35	98.07	-	76.71
MgO	1.26	7.63	0.75	50.58	-
CuO	-	-	-	8.89	-
BaO	-	-	-	-	23.29
as	14	1.2	2.6	<0.1	<0.1



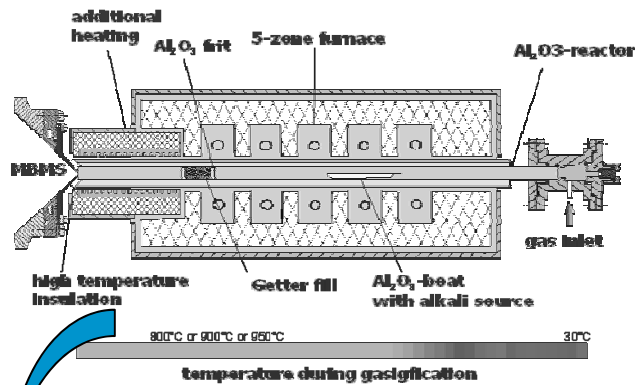
CLEANING DEL SYNGAS: Tars Cracking



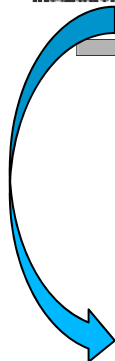
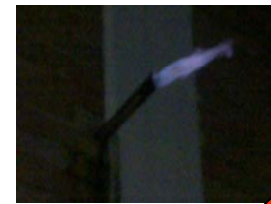
Test di caratterizzazione in muffola da laboratorio di catalizzatori per il tar cracking ed implementazione sull'impianto a letto fluido da laboratorio 10kWth sia per il cleaning a caldo che a freddo



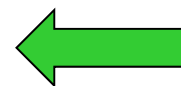
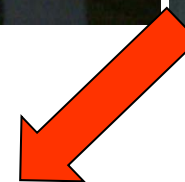
Gusci mandorla



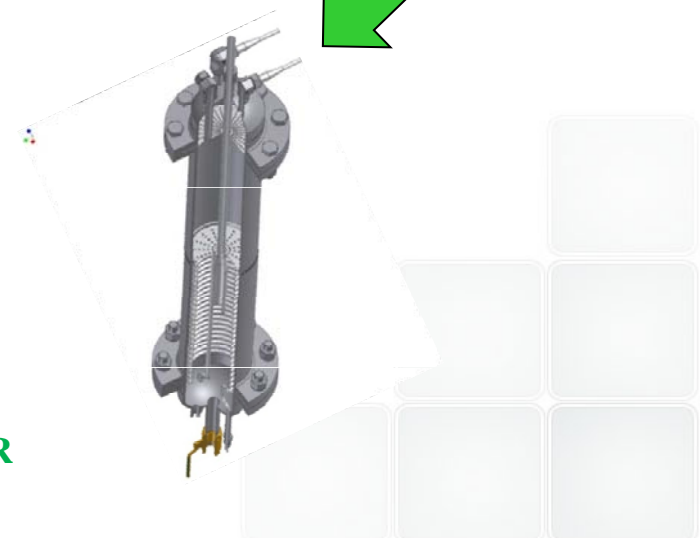
Impianto a letto fluido ricircolante da 10kWth



Cleaning a caldo	Tar (g/Nm ³)
Gassificatore Letto olivina	10
Gassificatore Letto Ferro/olivina	7
Cleaning a freddo	Tar (g/Nm ³)
Scrubber a bio-diesel	0.1
Scrubber ad acqua	1



SCRUBBER



Gassificazione con vapore in condizioni supercritiche



Linea di Attività 2.1.2 – Obiettivo D: Sistemi di generazione/cogenerazione a biogas/syngas da biomasse-Analisi delle tecnologie per specifiche applicazioni

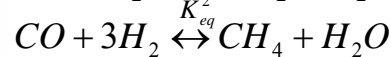
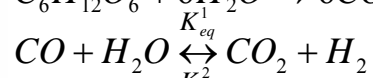
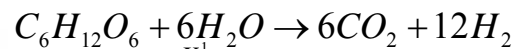
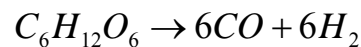
Apparato sperimentale



Vantaggi del processo SCW

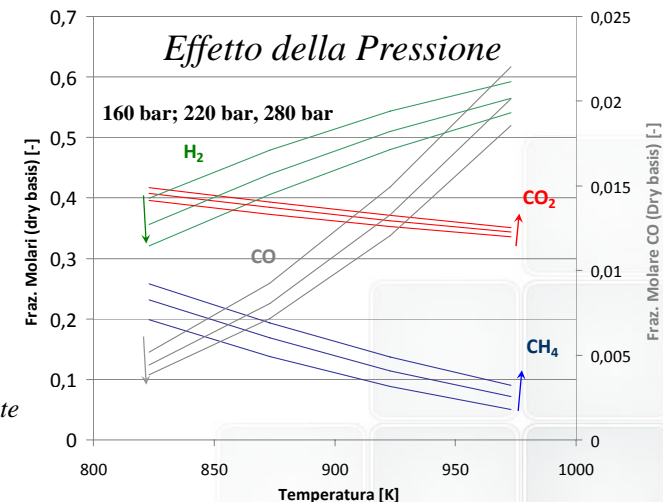
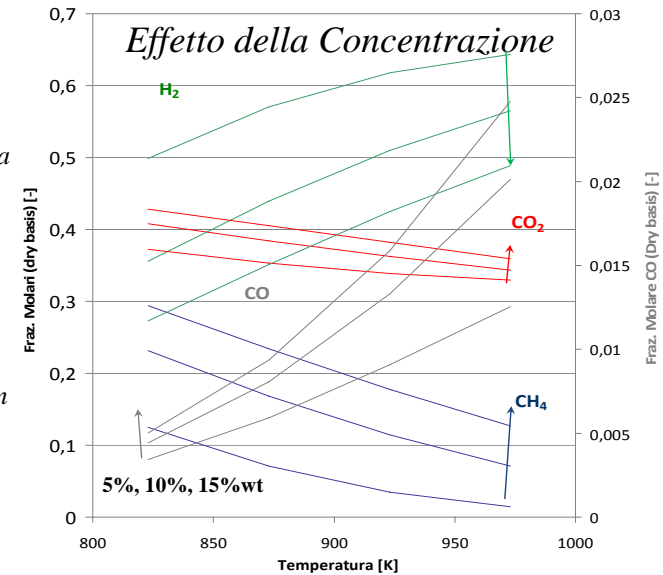
- La presenza di acqua in forma supercritica, promuove le reazioni di idrolisi, agevolando la possibilità di attaccare strutture polimeriche quali la lignina riducendo ad oligomeri più facilmente processabili;
- La SCW è un reagente a tutti gli effetti infatti fino al 50% dell'idrogeno prodotto proviene dall'acqua;
- Non sono richiesti processi di pretrattamento della biomassa, anzi la sua presenza agevola i processi;
- Promuove le reazioni di shift del gas d'acqua arricchendo ulteriormente in idrogeno il syngas prodotto;
- Produce un syngas privo di TARS;
- E' utilizzabile anche per i fanghi di depurazione;

Glucosio quale "Model Compound"



Implementazioni all'autoclave per il funzionamento della gassificazione SCWG

- Pompa HPLC per pressurizzazione autoclave con feed;
- Installazione valvola sicurezza tarata a 330bar che consente l'apertura in uscita del syngas a 300bar in continuo;
- Alimentazione del sistema in continuo



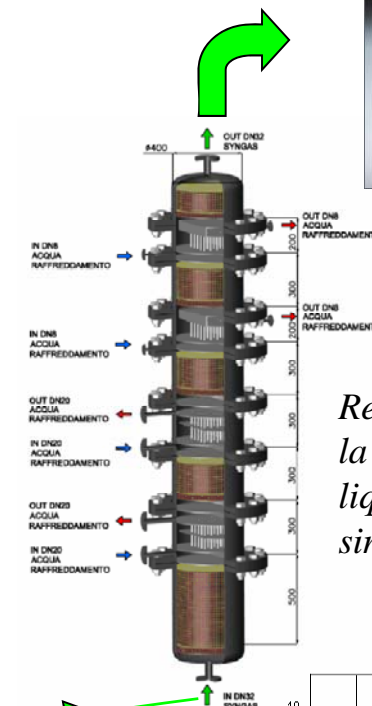
Gassificazione con vapore in condizioni supercritiche



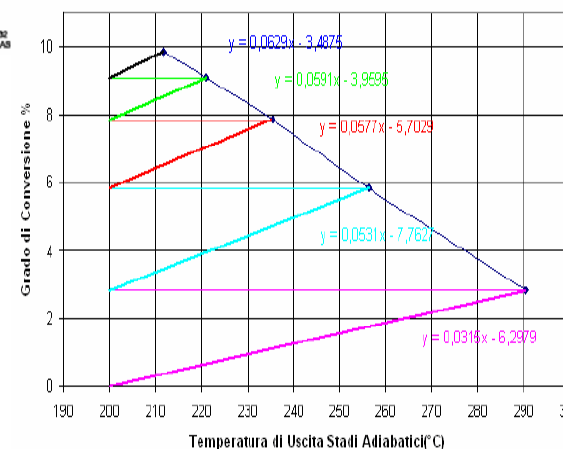
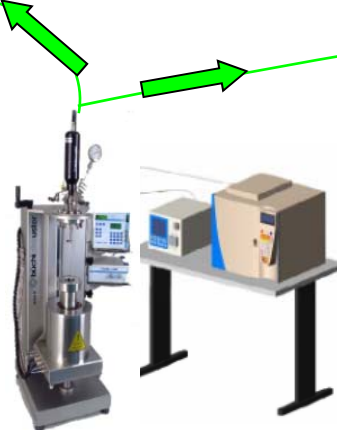
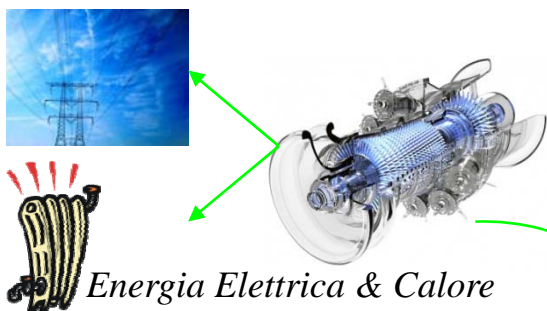
Linea di Attività 2.1.2 – Obiettivo D: Sistemi di generazione/cogenerazione a biogas/syngas da biomasse-Analisi delle tecnologie per specifiche applicazioni

Usi finali del syngas ottenuto dal processo SCW

- Facilità di rimozione della CO_2 essendo il syngas già pressurizzato;
- Elevatissima purezza del syngas in idrogeno;
- Pulizia del syngas senza necessità di cleaning energivori;
- Utilizzo del syngas tal quale (H_2/CO_2) in processi catalitici per la produzione di biocombustibili liquidi;
- Valorizzazione energetica dei fanghi e biomasse umide



Reattore a stadi adiabatici per la produzione di biocombustibili liquidi mediante catalizzatore di sintesi processanti CO_2/H_2



Sintesi principali risultati ottenuti e sviluppi futuri

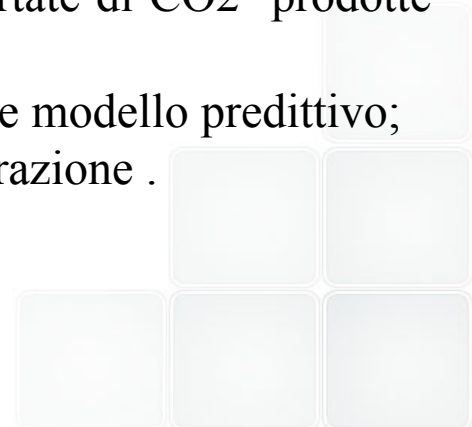


Risultati ottenuti:

- Realizzazione di un processo per la rimozione congiunta di H₂S e CO₂ dal biogas;
- Realizzazione di un impianto di upgrading di biogas mediante moduli polimerici;
- Definizione di processi ibridi per l'upgrading del biogas;
- Simulazioni numeriche processo di produzione di bio-SNG dalla gassificazione delle biomasse;
- Implementazione dell'autoclave per test con alimentazione in continuo in condizioni SCW

Sviluppi futuri prossima annualità:

- Integrazione degli impianti di upgrading e DA con una unità di compressione;
- Verifiche del processo di upgrading in presenza di altri inquinanti: BTEX, PCB, composti organici alogenati, altri acidi(HCl e HF);
- Prove test di upgrading su gas reale proveniente dal digestore anaerobico;
- Studio Integrazione dell'impianto di upgrading con lavaggio amminico al fine di ridurre i costi di esercizio e di impianto nel caso di elevate concentrazioni e portate di CO₂ prodotte dagli impianto a biogas;
- Bench scale test di metanazione con catalizzatori low cost e validazione modello predittivo;
- Test in condizioni SCW su biomasse lignocellulosiche e fanghi di depurazione .



Collaborazioni:



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA



FINE PRESENTAZIONE