



Accordo di Programma MSE-ENEA



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO



Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B

**PROCESSI INNOVATIVI PER IL CLEAN-UP E
L'UPGRADING DEL BIOGAS**

Giulia Monteleone

M. Carewska, E. De Luca, C. Felici, S. Galli,
M. Granati, P. Gislón, A. Masci
ENEA, Unità Tecnica Fonti Rinnovabili

Le Bioenergie e la ricerca di sistema elettrico
ENEA Sede – 25 giugno 2015



- Introduzione
- Clean-up del biogas
 - Desolforazione a secco
 - Desolforazione fotobiologica
- Upgrading del biogas
 - Ammine in solventi organici
 - Idrati di CH₄ e CO₂



Il biogas è un prodotto della digestione anaerobica di substrati organici.
E' composto principalmente da metano e anidride carbonica.
Può essere utilizzato come fonte di energia rinnovabile in impianti di cogenerazione o come sostituto del gas naturale (Biometano).

Oltre ai due componenti principali, il biogas all'uscita dal digestore è in genere saturo di vapor d'acqua e contiene impurezze in quantità variabile dipendente dalle caratteristiche della biomassa e dal processo produttivo utilizzato. Tali impurezze includono principalmente acido solfidrico; possono inoltre essere presenti ammoniaca, ossigeno, azoto, particelle solide trascinate.

La purificazione e l'arricchimento in metano di correnti di gas naturale costituiscono da sempre operazioni fondamentali nel settore della produzione dell'industria petrolifera. Sono pertanto disponibili diversi processi consolidati per la rimozione di vapore acqueo, anidride carbonica ed acido solfidrico da correnti di gas naturale.

Nel caso del petrolio e delle sue frazioni il processo utilizzato idrodesolforazione, in quanto richiede l'utilizzo di idrogeno per idrogenare i legami C–S con produzione di H_2S . L' H_2S prodotto viene inviato al processo Claus, ove viene convertito in zolfo elementare.

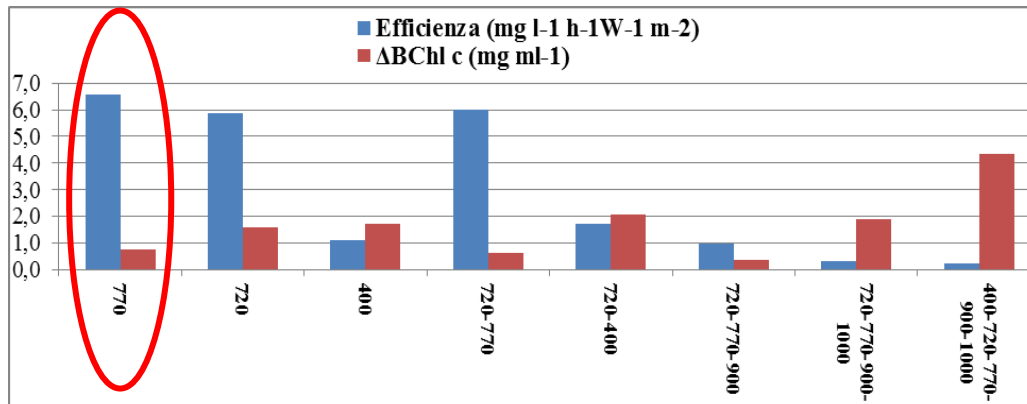
Nel caso della desolforazione del gas naturale (processo di addolcimento), ove lo zolfo è presente come H_2S , sono disponibili varie tecnologie, basate su processi di

- assorbimento ad umido in soluzioni basiche
- adsorbimento a secco su solidi rigenerabili
- ossidazione catalitica con formazione di zolfo elementare
- processi biologici

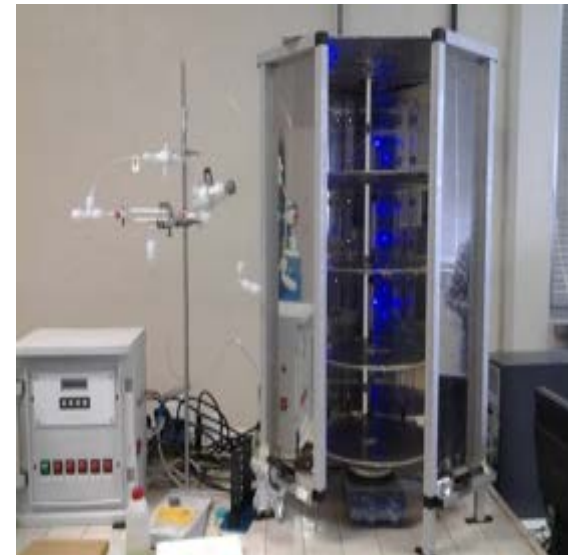
Abbattimento dell'H₂S tramite fotosintesi anossigenica



ulteriore ossidazione a SO₄²⁻ in condizioni di eccesso di illuminazione e/o poca disponibilità di H₂S



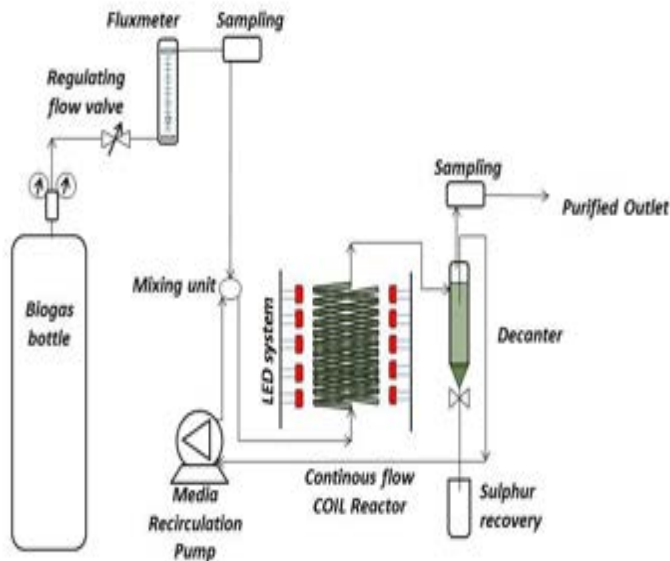
Chlorobium limicola



I LED consentono di utilizzare le lunghezze d'onda specifiche riducendo i costi di illuminazione

I LED che emettono a 770nm consentono di ottenere valori di efficienza maggiori con un minore incremento in batterioclorofilla

Non si evidenziano effetti sinergici



Dati tecnici

- spirale tubolare di Teflon®-PFA
- pompa peristaltica: HRT di 10-15min
- Volume Coil: 0,7l
- Volume decanter: 0,8l
- l'irradianza: $0,5 \text{ W m}^{-2}$
- Monitoraggio di tutti i composti dello zolfo per evidenziare efficienza del sistema
- Analisi molecolari mediante Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE) per verificare la purezza e la stabilità dell'inoculo in condizioni di non sterilità

E' stato testato in due condizioni sperimentali

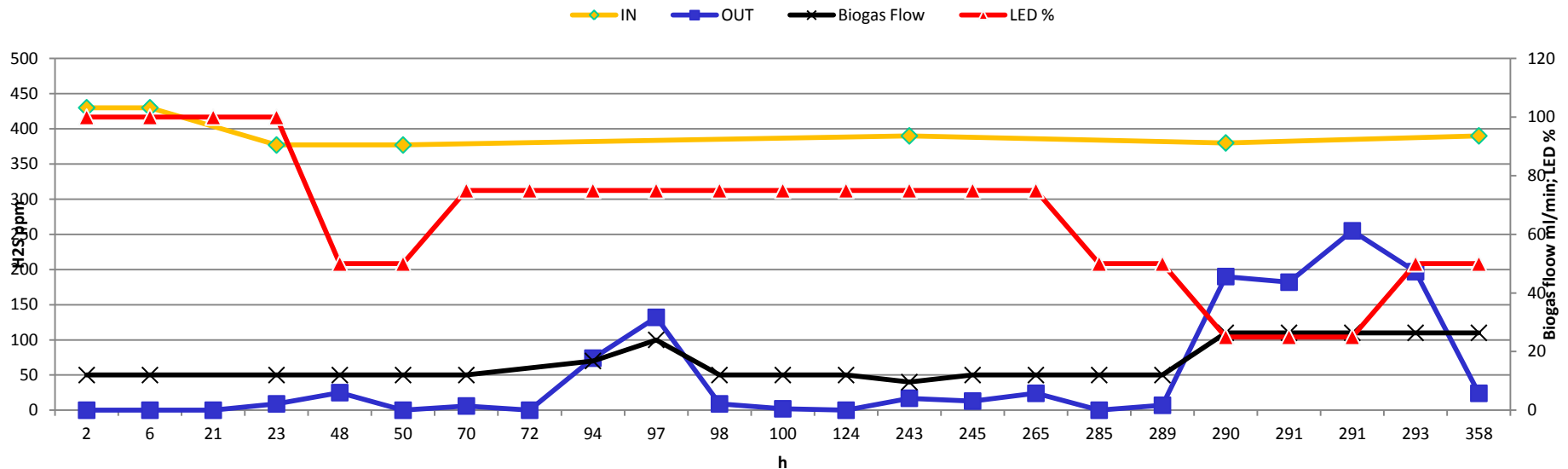
- Biogas sintetico: 2000ppm di H_2S 70 ml min^{-1}
- Biogas DA: 400ppm di H_2S circa 50ml min^{-1}

Abbattimento dell'H₂S con *Chlorobium limicola* in fotobioreattori (FBR) dati tecnici e di efficienza di precedenti studi e del Fotobioreattore testato con biogas sintetico a 2000ppm di H₂S

Bibliografia	Matrice trattata	Tipo di FBR	Sorgente luminosa	W	W/m ²	Tasso di abbattimento S ²⁻ mg l ⁻¹ h ⁻¹	Efficienza (mg h ⁻¹ l ⁻¹)/(W m ⁻²)
Ball et al. 2007	H ₂ S Gas (30ml min ⁻¹)	CSTR	Lampade a incandescenza	400	4,5	11,2	2,49
Syed & Henshaw 2005	Liquid medium	Tygon Tubes, Biofilm	LED 760	-	25	331	13,24
Kim et al. 1996	Biogas sintetico	Planare	LED 710	-	15,2	19	1,25
GSBCoil	BIOGAS	Coltura movimentata in spirale di teflon	LED 770nm	20	0,5	16,92	33,84

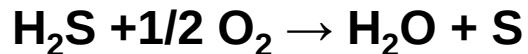
Dopo 30 giorni di funzionamento in condizioni di non sterilità le analisi molecolari hanno evidenziato la presenza di un altro batterio associato a *C. limicola* appartenente alla classe degli Epsilonproteobacteria, anche esso coinvolto nel metabolismo dell'H₂S. Tale presenza non sembra perturbare il sistema, ma va comunque ulteriormente indagata

Clean-up biologico - biogas reale: 400ppm di H₂S



Alimentando il fotobioreattore con biogas a 400ppm a 0,38 W/m² si ottiene il clean-up del 100% con alcune oscillazioni tra il 89 e 98%. Il sistema risponde come previsto alle variazioni di flusso di biogas in entrata e di irradianza. Questa prima prova consente ottimizzare il sistema fornendo indicazioni importanti per la configurazione del fotobioreattore.

Sintetizzati catalizzatori strutturati a base di VO_x/CeO_2 per la purificazione di biogas da H_2S mediante la reazione di ossidazione parziale selettiva di H_2S a zolfo.



Tali catalizzatori sono risultati attivi e molto selettivi nell'intervallo di temperatura di $150 - 200^\circ \text{C}$ in condizioni di rapporto di alimentazione stechiometrico.

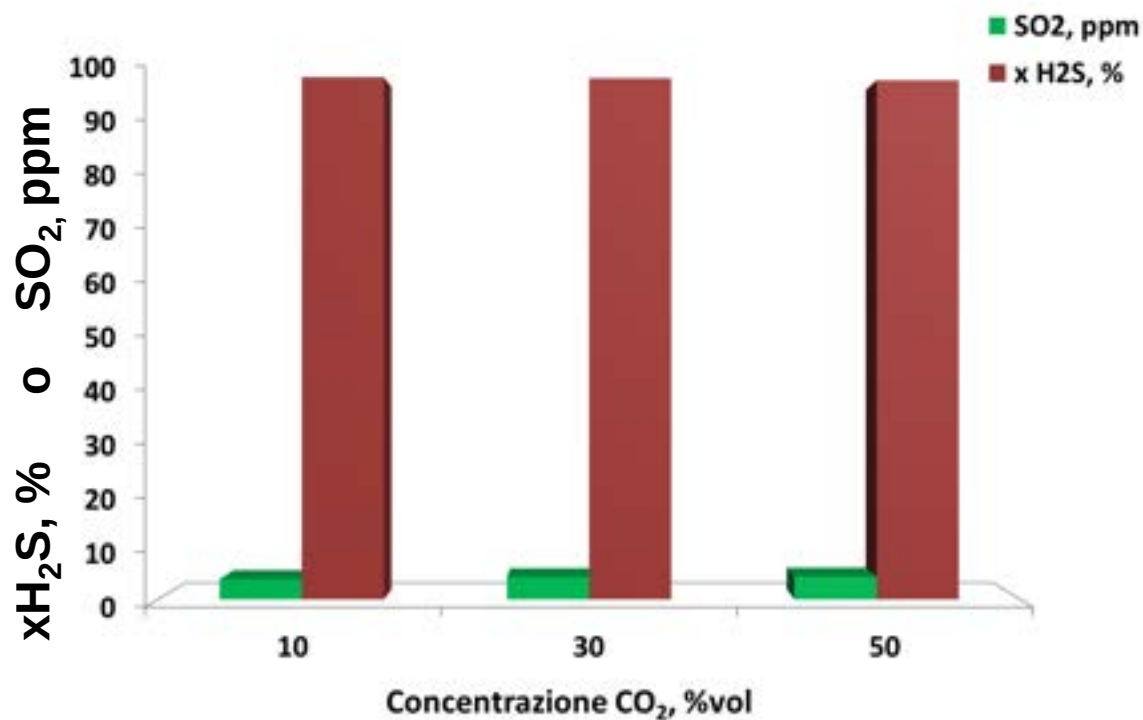
Rapporti di alimentazione $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ superiori a 0,5, porterebbero a drammatiche conseguenze sulla selettività del sistema ad SO_2 .

Poiché dal punto di vista termodinamico, la formazione di SO_2 si ottiene già alla temperatura di 150°C , si rende necessario far avvenire la reazione di ossidazione parziale selettiva di H_2S in condizioni di più bassa temperatura.

Le prove sono state condotte, in un intervallo di temperatura di $80-150^\circ \text{C}$, al fine di individuare le condizioni operative ottimali che consentono di ottenere una buona attività unitamente ad una bassa selettività ad SO_2



Condizioni operative: 500 ppm H_2S , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0.5$, $T = 150^\circ \text{C}$
Catalizzatore: 20% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$

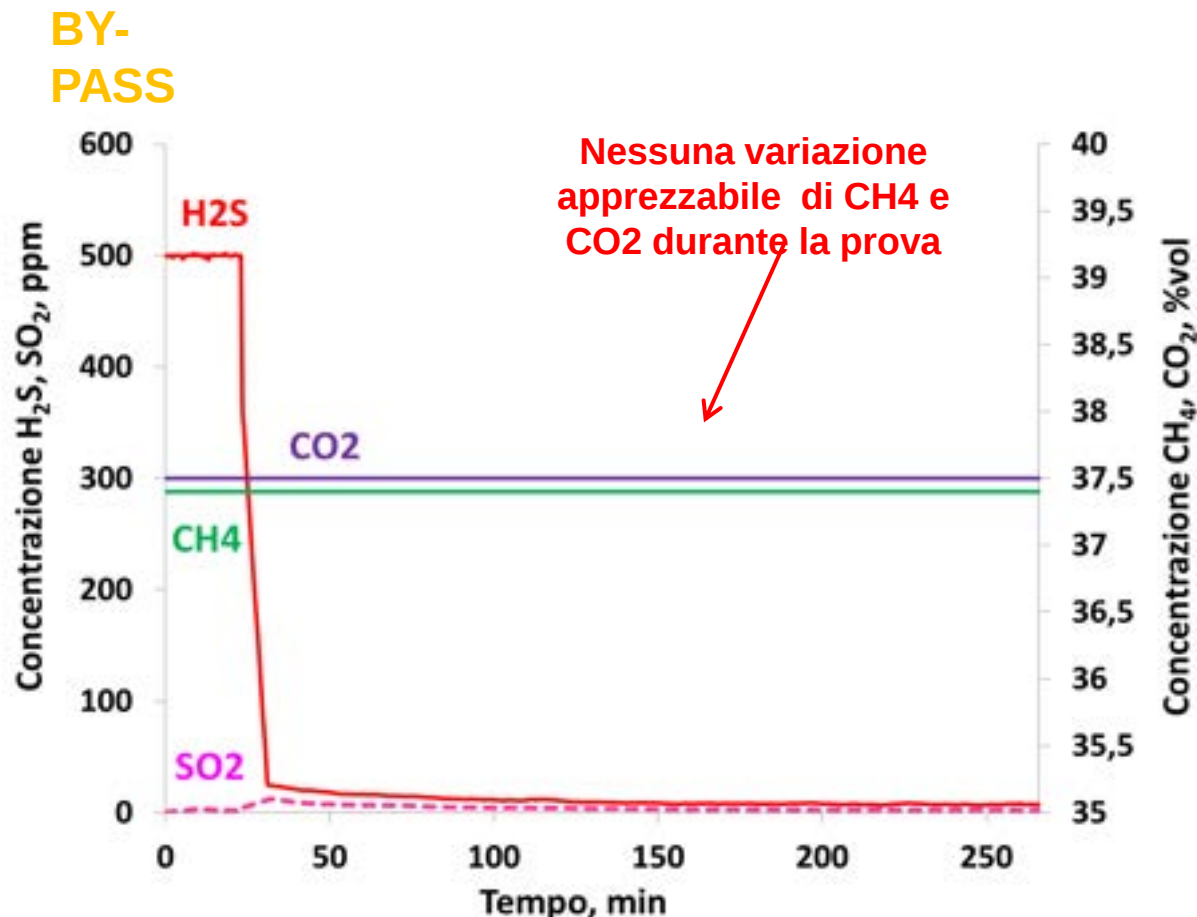


Presenza CO_2 : NESSUN EFFETTO SU CONVERSIONE DI H_2S , RESA A ZOLFO E SELETTIVITA' A SOTTOPRODOTTI (SO_2 , COS , CS_2)

Ossidazione catalitica

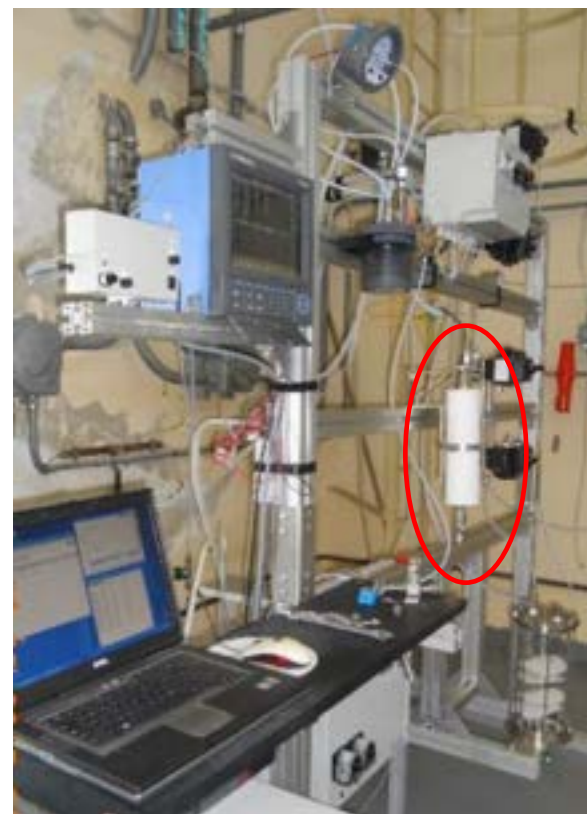
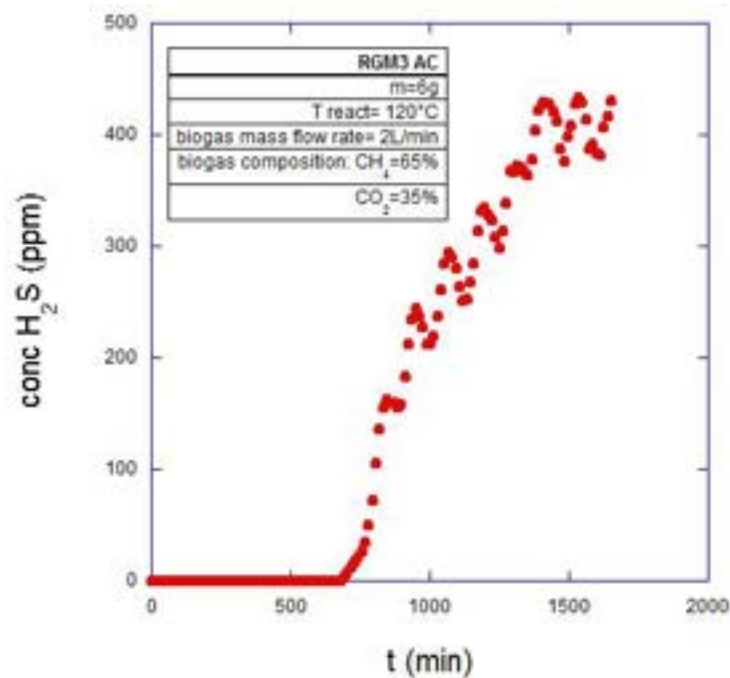
(Università di Salerno – V. Palma, D. Barba)

Condizioni operative: 500 ppm H_2S , $\text{CH}_4=37,4\%$, $\text{CO}_2=37,5\%$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}=0.5$, $T=150^\circ\text{C}$
Catalizzatore: 20% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$



TEST con biogas sintetico: NESSUNA FORMAZIONE DI COS E CS2

Clean-up a secco – adsorbimento su carbone attivo



Dimensione reattore: d.i. 15 mm, H 100 mm

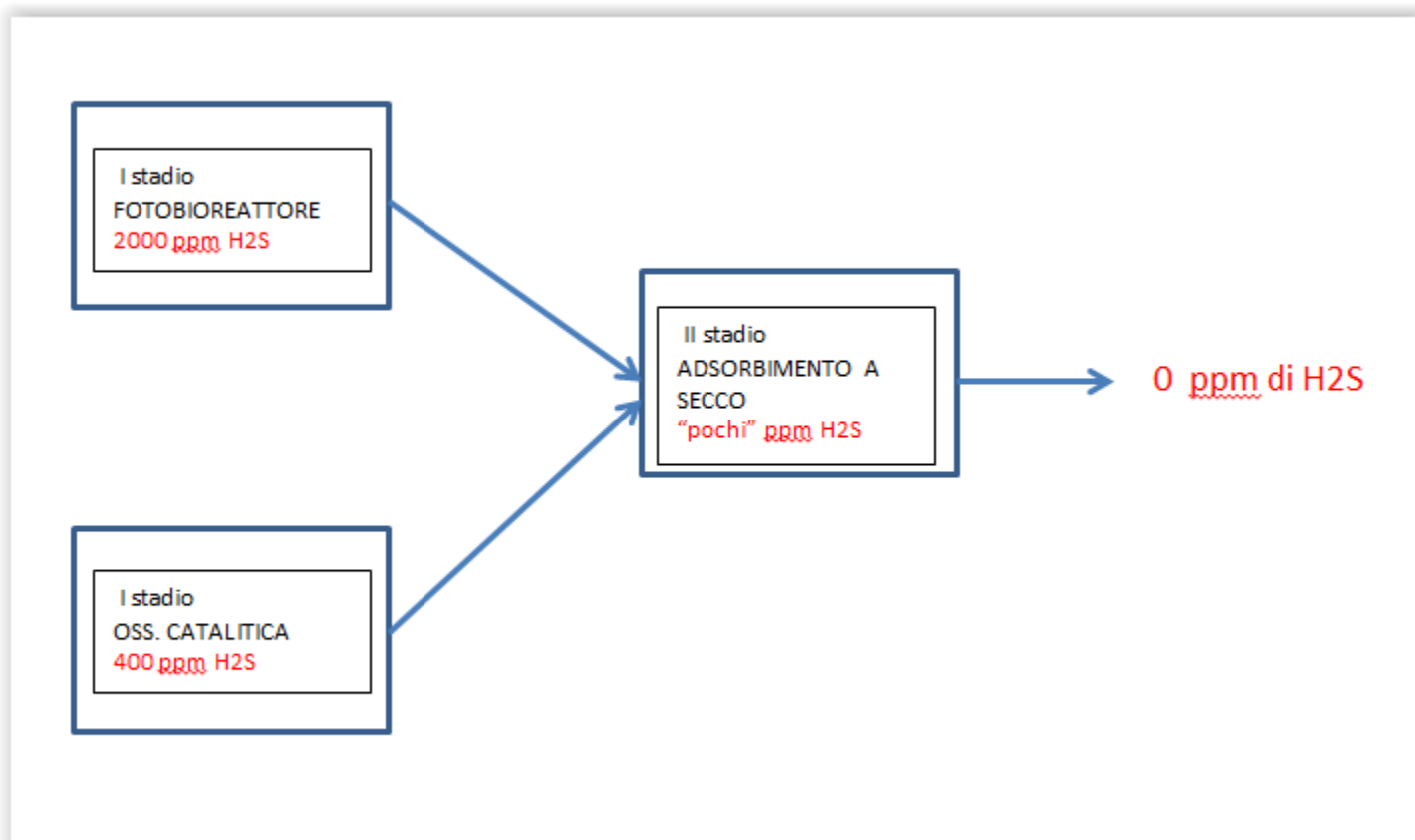
Q.tà carbone: 30 g

Portata biogas: 2 l/min

H_2S =10 ppm

Durata cartuccia: 2000 ore

Clean-up di biogas da digestione anaerobica



Sebbene siano da anni disponibili diversi processi consolidati per la rimozione dell'anidride carbonica, esistono tuttavia delle importanti differenze tra il trattamento del gas naturale e l'upgrading di biogas:

- CO₂ è presente nel gas naturale in modeste percentuali, mentre, può costituire fino a oltre il 40% del biogas;
- la capacità degli impianti per i due tipi di applicazione può essere molto diversa in quanto, nella produzione di gas naturale, le portate da trattare superano facilmente i 50'000 Sm³/h, mentre nel caso dell'upgrading del biogas si ha interesse anche a piccoli impianti di capacità inferiore ai 100 Nm³/h.

Una panoramica dei processi attualmente utilizzati o in corso di studio per l'upgrading del biogas può essere riassunta come segue:

– Operazioni di contatto gas-liquido

- * assorbimento in acqua (water scrubbing)
- * assorbimento in soluzione acquose basiche
- * assorbimento in solventi organici

– Operazioni di contatto gas-solido

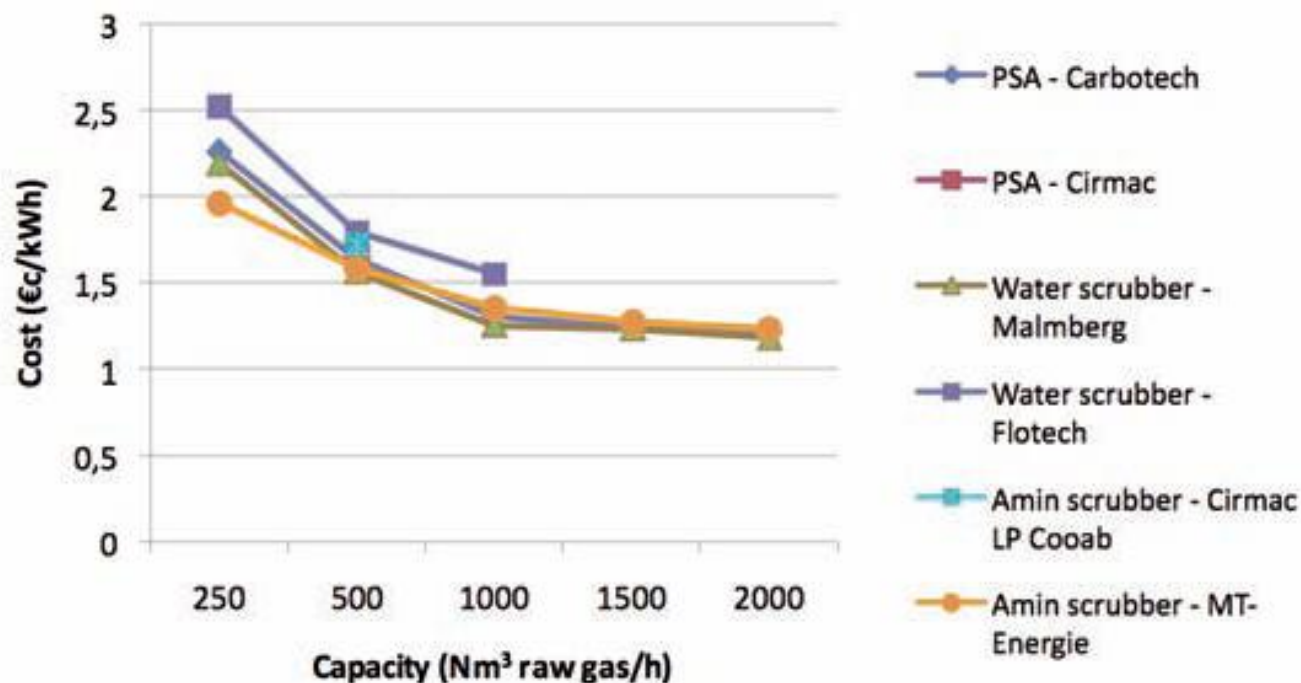
- * adsorbimento
- * reazione gas solido

– Processi criogenici

– Processi a membrana



Confronto costi tecnologie per l'upgrading



Tab.5. Comparison between selected parameters for common upgrading processes (Urban et al. 2008).

Parameter	PSA	Water scrubbing	Organic physical scrubbing	Chemical scrubbing
Pre-cleaning needed ^a	Yes	No	No	Yes
Working pressure (bar)	4–7	4–7	4–7	No pressure
Methane loss ^b	<3 % / 6–10 % ^f	<1 % / <2 % ^g	2–4 %	<0.1 %
Methane content in upgraded gas ^c	>96 %	>97 %	>96 %	>99 %
Electricity consumption ^d (kWh/Nm ³)	0.25	<0.25	0.24–0.33	<0.15
Heat requirement (°C)	No	No	55–80	160
Controllability compared to nominal load	+/- 10–15 %	50–100 %	10–100 %	50–100 %
References ^e	>20	>20	2	3

Sono stati formulati nuovi assorbenti chimici non acquosi per separare un componente acido CO_2 da un componente gassoso “neutro”.

Questi liquidi sono basati sull'ammina 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP), singola o miscelata ad altre ammine, e su alcoli alto bollenti.

La sostituzione dell'acqua con un solvente organico, grazie alla temperatura di desorbimento-rigenerazione relativamente bassa, ha la potenzialità di:

- Ridurre la perdita dell'ammina per evaporazione e degradazione termica;
- Ridurre la corrosione degli impianti;
- Ridurre la richiesta di energia nello stadio di rigenerazione

Le ammine impiegate:

2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP); $(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-OH}$

2-amminopropanolo (AM2P); $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-OH}$

2-amminoetanolo (MEA); $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

2-metilamminoetanolo (MMEA); $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

2-(*t*-butilammino)etanolo (TBMEA); $(\text{CH}_3)_3\text{C-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

2-(*i*-propilammino)etanolo (IPMEA); $(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

2,2'-dietanolimina (DEA); $\text{HN}(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_2$

N-metil-2,2'-dietanolimina (MDEA); $\text{CH}_3\text{-N}(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_2$

2-(2-amminoetossi)etanolo (DGA); $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

I solventi utilizzati:

Mix glicol etilenico ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, EG) e propanolo ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, PrOH)

singolo etere monometilico del glicol dietilenico ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, DEGMME).

Sulla base dei risultati ottenuti nei test di laboratorio, è stato selezionato il sistema 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP)/glicol etilenico (GE) 1-propanolo (NP).

La concentrazione di AMP nella soluzione è pari a 3 mol/litro, quindi in ogni litro della soluzione ci sono 267 g o 286 ml di ammina.

Il rapporto tra glicole etilenico e 1-propanolo è 1:1 in volume o 1,12 :1.25 in peso

La portata di progetto dell'impianto è di 100 NL/h di biogas in uscita dal digestore a temperatura ambiente.

Colonne di assorbimento e desorbimento:

Dimensioni: $d_i = 140 \text{ mm}$, $h = 330 \text{ mm}$

Volume soluzione = 4 lt

Concentrazione AMP = 3 moli/lt

Glicol etilenico : n-propanolo = 1 : 1

Diaframmi: n.4

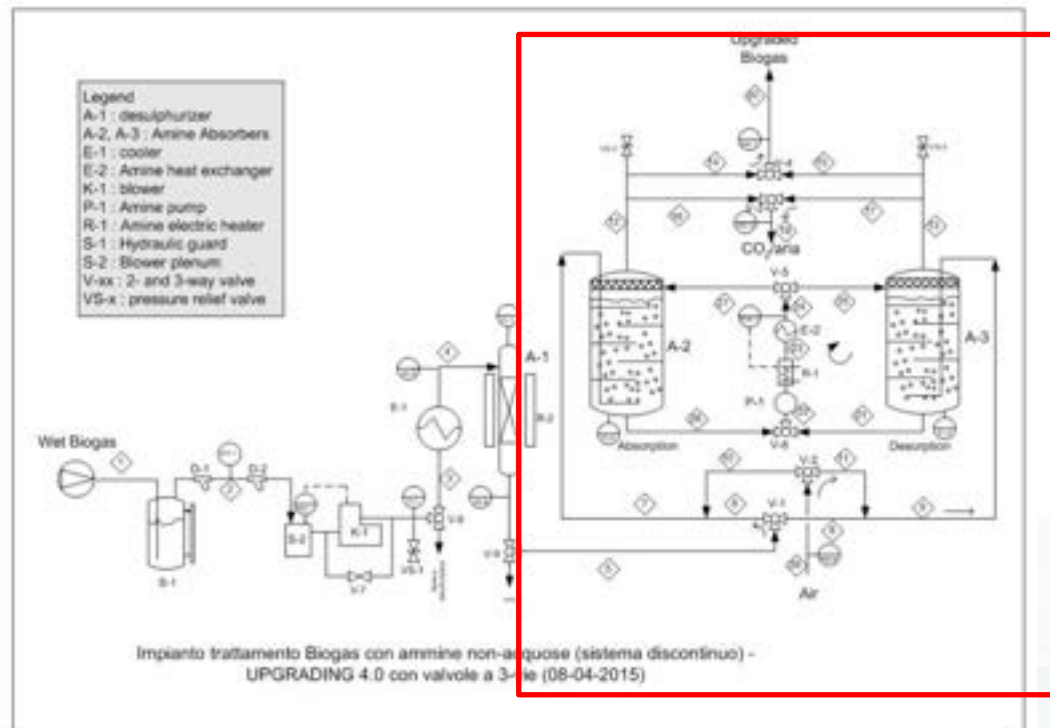
Superficie di passaggio = 25%

Volume totale colonna: 5 lt

Riempimento: 80% ca.

altezza liquido = 250 mm ca

Distanza tra i diaframmi = 50 mm = 0.35 di



Upgrading del biogas – Idrati di CH_4 e CO_2

(Università G. D'Annunzio di Chieti-Pescara/ RD Power)



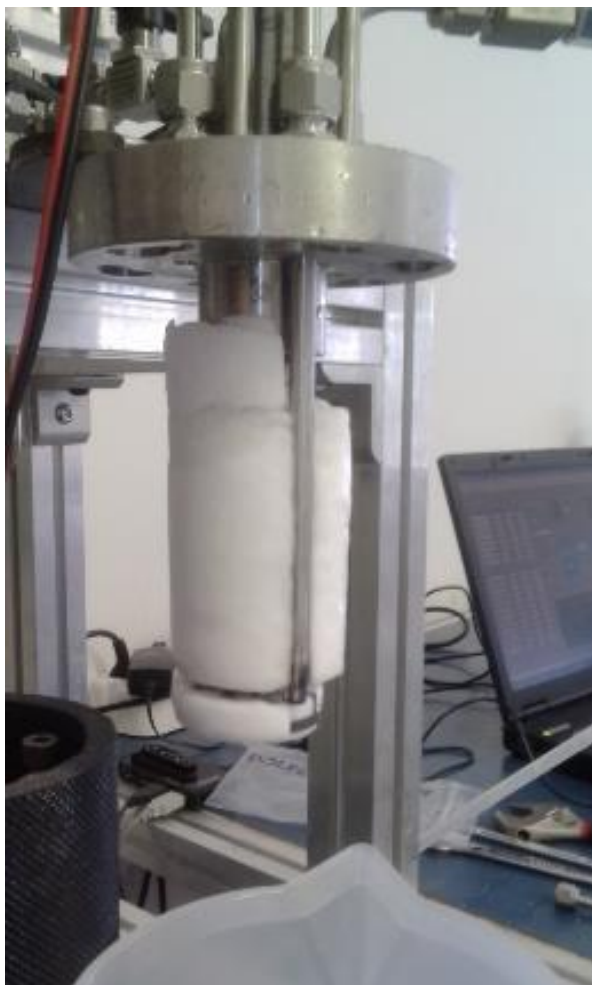
Si tratta di un processo basato sulla formazione selettiva di idrati dell'anidride carbonica e/o metano, che prevede la formazione di fasi cristalline diverse dal ghiaccio, chiamate Clatrati Idrati o più semplicemente gas idrati. La loro particolare struttura cristallina è tale da originare delle cavità abbastanza ampie da poter ospitare una molecola di gas.

La separazione di miscele gassose tramite gas idrati è una tecnologia emergente che potrebbe essere applicata secondo due possibili approcci: (1) **separazione per formazione di idrato, selettiva o preferenziale, di una delle componenti della miscela;** (2) **dissociazione, selettiva o preferenziale, di uno dei componenti della miscela da un idrato misto**

Vantaggio: capacità degli idrati di concentrare i gas nella loro fase solida fino a 450 volte in volume

Tuttavia le condizioni termodinamiche di formazione di idrati di CO_2 e CH_4 , principali costituenti del biogas, sono alquanto vicine (a differenza delle miscele di CO_2 - N_2 e CO_2 - H_2) per cui la loro separazione risulta più complessa.

Upgrading del biogas – Idrati di CH₄ e CO₂



Apparato sperimentale

Esempio di formazione idrato della miscela CH₄/CO₂

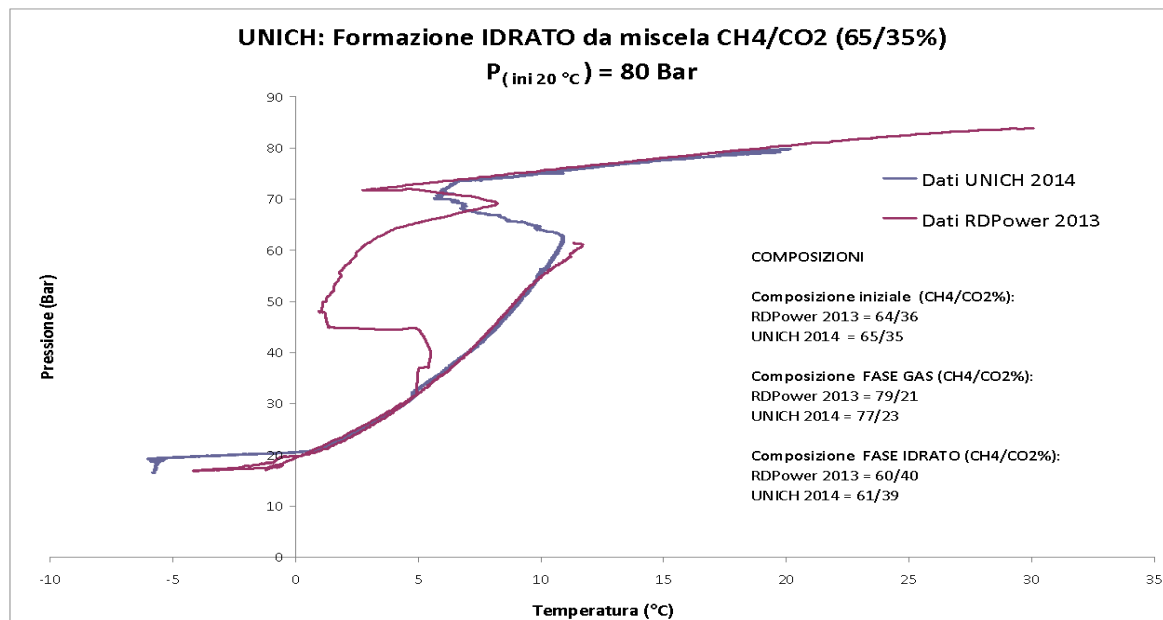
La formazione di idrati da miscele di CO₂ - CH₄ è caratterizzata da **anomalie cinetiche** che consentono di ipotizzare un processo di separazione basato su idrati:

- la formazione di idrati di CO₂ e CH₄ procede con cinetiche molto diverse in funzione della pressione parziale dei due gas;
- è stato dimostrato che in una miscela di CO₂ - CH₄ è il metano ad iniziare il processo di formazione di idrati contrariamente a quanto ci si dovrebbe attendere dai dati termodinamici, essendo il CH₄ il componente che forma idrati più instabili;
- nelle prime fasi di dissociazione la CO₂ viene rilasciata in maniera preferenziale rispetto al metano;
- fenomeno della “*Self Preservation*”, un fenomeno relativo al comportamento degli idrati misti di CO₂-CH₄, secondo cui gli idrati di metano risultano particolarmente stabili a pressione ambiente e temperature prossime ai -5° C.

Inoltre **particolari additivi, essenzialmente di struttura tensioattiva, condizionano favorevolmente i parametri operativi, aumentando la selettività del processo, l'efficienza di separazione e influenzando positivamente sui consumi energetici**

Upgrading del biogas – Idrati di CH₄ e CO₂

In questo modo è possibile ipotizzare che la CO₂ venga catturata principalmente nella fase solida dell'idrato, in modo da avere una fase gassosa residuale arricchita in metano.



	Dati RDPower 2013 Mix 60/40 (IR)		Dati UniCH 2104 Mix 60/40 (IR)	
	%CH ₄	%CO ₂	%CH ₄	%CO ₂
Mix Iniziale	64	36	65	35
Fase Gas	79	21	78	22
Fase Idrato	60	40	65	35

ATTIVITA' IN CORSO:

- Messa a punto del processo a pressioni di 40 bar e cicli di temperatura compresi tra 0° e 15° C (da miscela 40/60 in un solo stadio si ottiene miscela 20/80);
- Ricerca di promotori naturali (proteine, polifenoli, saponine, ecc.) che fungano da promotori economici ed ecosostenibili della formazione di idrati. (reflui di produzione agricola, estratto di semi di pompelmo, estratto di foglie di edera ed estratto secco di propoli;
- Studio dell'effetto legato alla presenza di H₂S. Non influenza la termodinamica del sistema, mentre ha un ruolo di promotore sulle cinetiche di formazione.