



Accordo di Programma MSE-ENEA



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

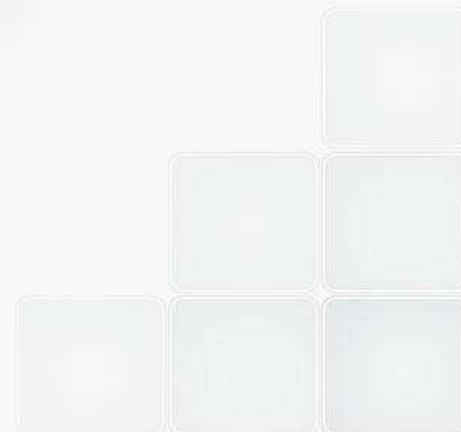


Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti

Vito Pignatelli

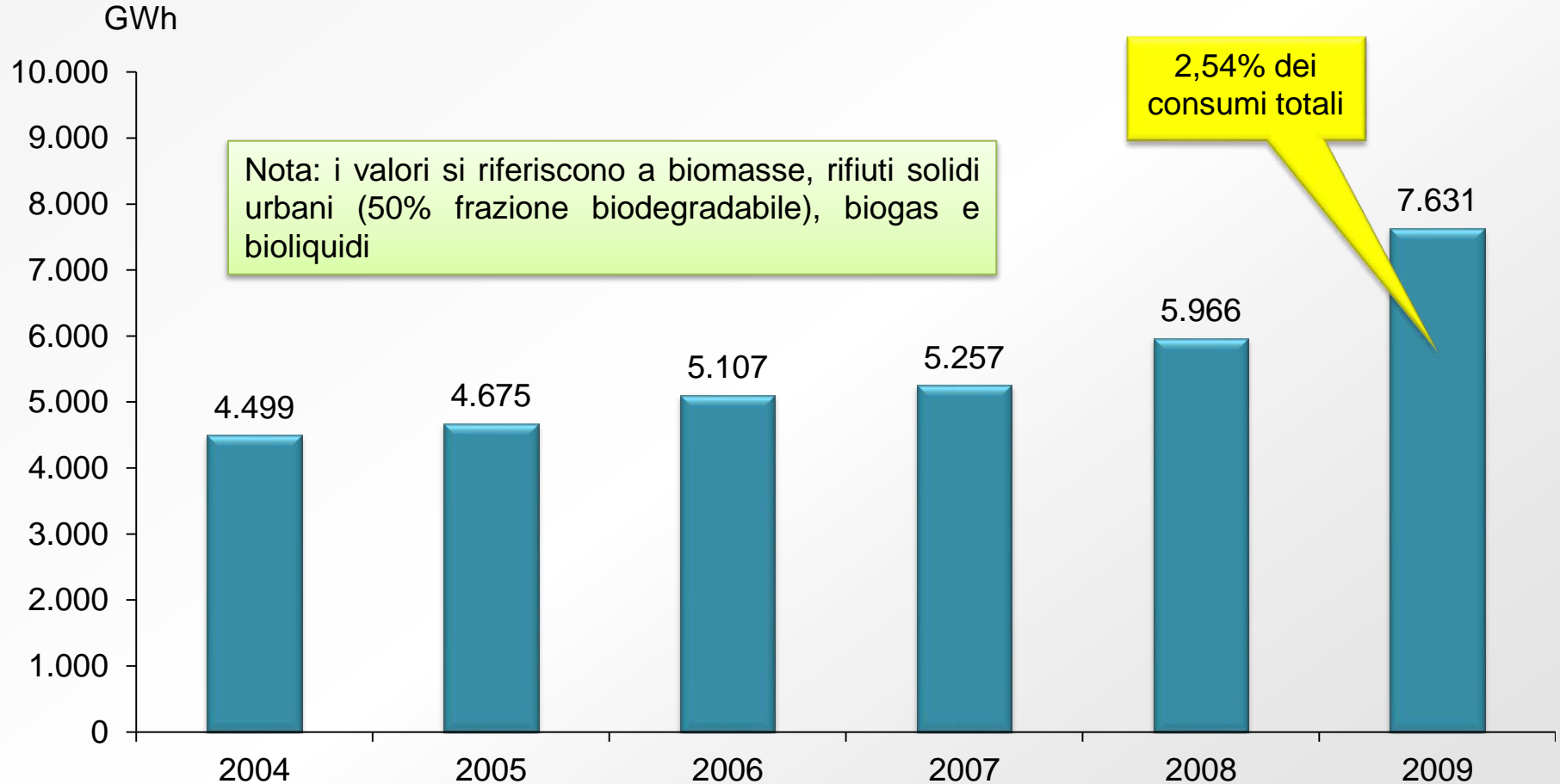
ENEA, Unità Tecnica Fonti Rinnovabili

Roma, 23 novembre 2011



- La bioenergia è un fonte rinnovabile **continua e programmabile**, con previsioni di sviluppo importanti in termini assoluti e relativi:
 - 2009: 5.775 ktep - 28% totale produzione energia da FER in Italia
 - 2020 (previsioni PAN): 19% elettricità (18.780 GWh), 54% calore e raffrescamento (5.670 ktep), 87% trasporti (2.530 ktep) su totale consumi energia da FER
- La bioenergia può contare su una **pluralità di materie prime** (biomasse residuali e/o da colture dedicate) e sulla **disponibilità di tecnologie mature e affidabili**:
 - **elettricità da biomasse, biogas e bioliquidi**
 - **calore da biomasse solide**
 - **biocarburanti da colture dedicate**

Produzione di elettricità da biomasse in Italia (2004-2009)



Fonte: GSE, 2011

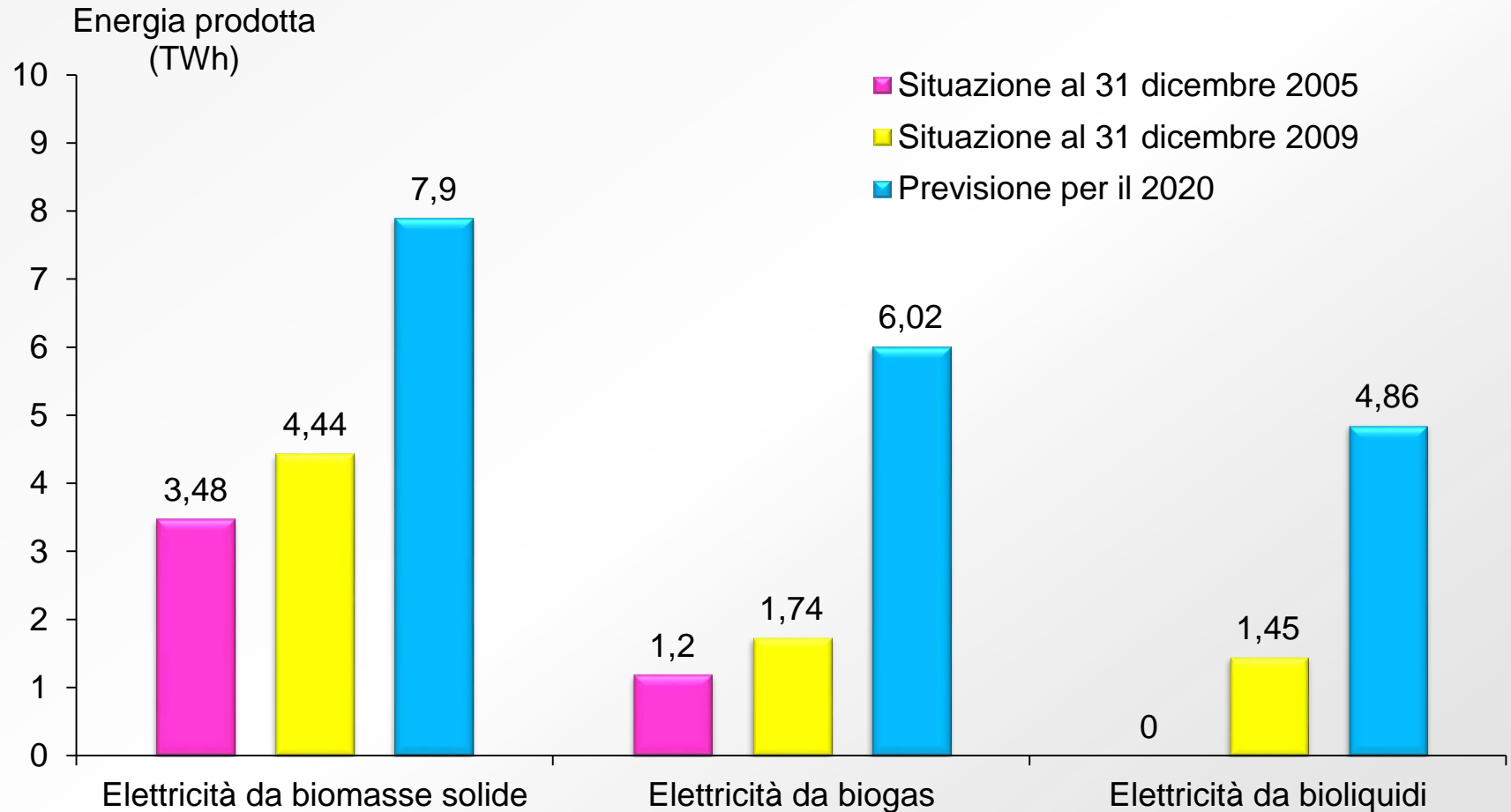
Consumo lordo totale di elettricità nel 2009: 299,9 TWh

Sviluppo previsto della bioenergia in Italia: elettricità da biomasse solide, bioliquidi e biogas

Elettricità	Situazione al 31 dicembre 2005		Situazione al 31 dicembre 2009		Previsioni per il 2020	
	Potenza installata (MW)	Energia prodotta (GWh)	Potenza installata (MW)	Energia prodotta (GWh)	Potenza installata (MW)	Energia prodotta (GWh)
Impianti alimentati con biomasse solide	653	3.477	964	4.444	1.640	7.900
Impianti alimentati con biogas	284	1.198	378	1.740	1.200	6.020
Impianti alimentati con bioliquidi	-	-	385	1.448	980	4.860
TOTALE	937	4.675	1.728	7.631	3.820	18.780

Fonte: Ministero dello Sviluppo Economico - Piano di Azione Nazionale per le Energie Rinnovabili, 30 giugno 2010 / GSE, 2011

Sviluppo previsto della bioenergia in Italia: elettricità da biomasse solide, bioliquidi e biogas



Elaborazione su dati del Ministero dello Sviluppo Economico - Piano di Azione Nazionale per le Energie Rinnovabili, 30.06.2010 e GSE, 2011

- ▾ Contribuire alla messa a punto di sistemi per la valorizzazione energetica di biomasse, residui agroindustriali e rifiuti sia mediante lo sviluppo di sistemi per l'impiego del biogas o syngas da gassificazione di biomasse per produzione di elettricità e calore, sia mediante produzione di biometano, da utilizzare per l'immissione in rete e l'autotrasporto
- ▾ Fornire alla PA il supporto necessario per la definizione di programmi di sviluppo nel settore e per un'efficace partecipazione alle collaborazioni internazionali

Collaborazioni:

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

Università di Bologna, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali

Università di Perugia, Dipartimento di Ingegneria Industriale

Università della Tuscia, Dipartimento Ecologia e Sviluppo Sostenibile

Università dell'Aquila, Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali

Università di Roma La Sapienza, Dipartimento di Idraulica, Trasporti e Strade e Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali e Ambiente

Università di Roma Tor Vergata, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Università di Napoli Federico II, Dipartimento Energetica, Termofluidodinamica Applicata e Condizionamento Ambientale e Dipartimento di Ingegneria Chimica

Università di Salerno, Dipartimento di ingegneria Chimica e Alimentare

Università della Calabria, Dipartimento di Ingegneria modellistica

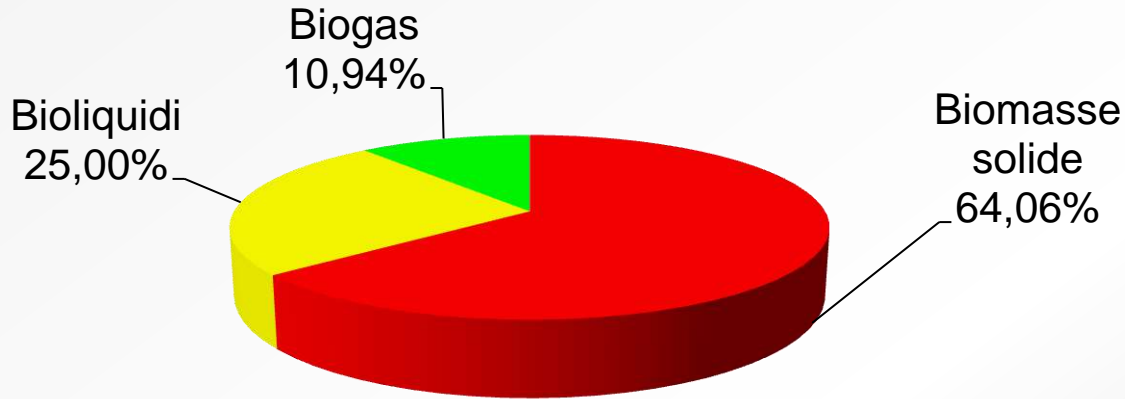


Impianti per la produzione di elettricità da biomasse in Italia (31 dicembre 2010)

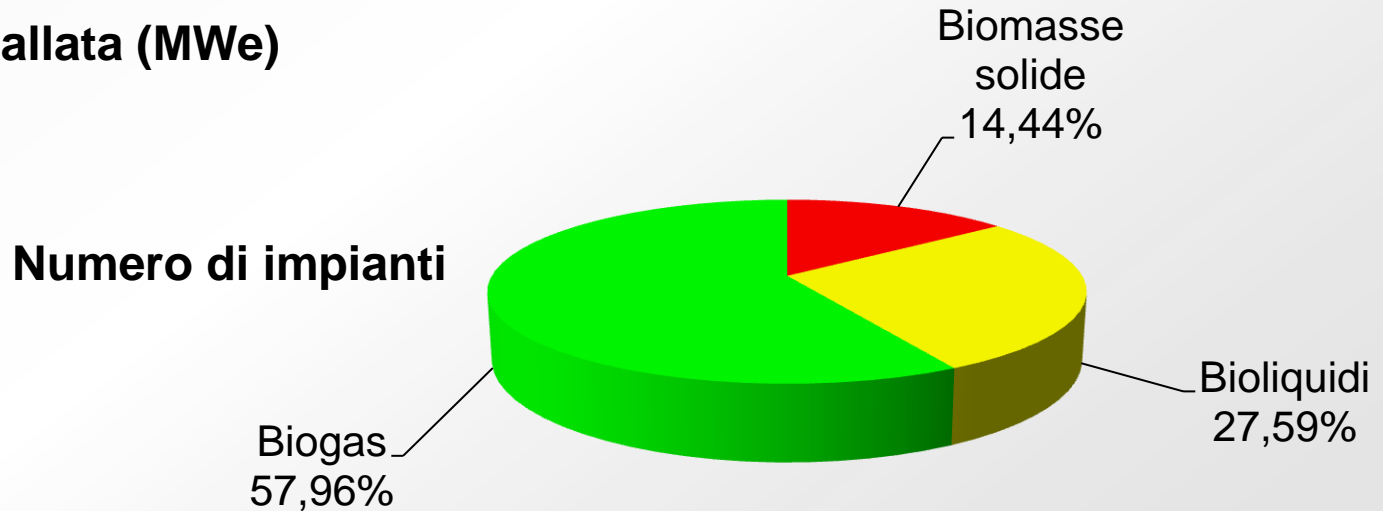
Tipologia di biomasse utilizzate	Numero di impianti	Potenza installata (MWe)
Biomasse solide	78	1.436,9
Biocombustibili liquidi	149	617,6
Biogas	313	209,2
Totale	540	2.263,7

Fonte: GSE, 2011

Composizione parco impianti di potenza a biomasse (esclusi RSU) in Italia nel 2009



Potenza installata (MWe)

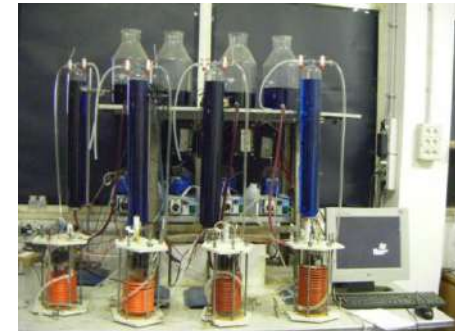


Fonte: Elaborazione ENEA su dati GSE 2011

- A** Ottimizzazione della produzione di biogas attraverso processi fermentativi e sviluppo di un prototipo da laboratorio
- B** Ottimizzazione dei processi di abbattimento degli inquinanti dal biogas e di trattamento del digestato
- C** Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano del biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete
- D** Sistemi di generazione/cogenerazione a biogas o syngas da biomasse: analisi delle tecnologie per specifiche applicazioni; sviluppo di componenti di celle a combustibile ad alta temperatura a minor costo e resistenti agli inquinanti
- E** Sperimentazione di un sistema da 125 kW gassificatore da biomasse/celle a combustibile
- F** Comunicazione e diffusione dei risultati e supporto ai ministeri per le collaborazioni internazionali nel settore

A. Ottimizzazione della produzione di biogas attraverso processi fermentativi e sviluppo di un prototipo da laboratorio

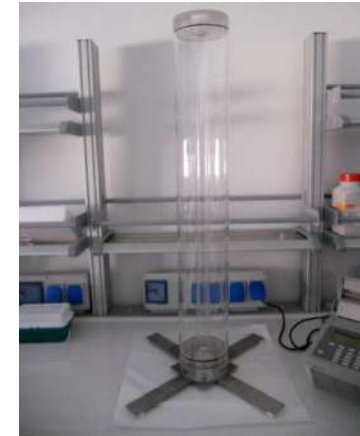
- ▼ Studio e identificazione dei principali parametri di esercizio dei processi fermentativi di diverse miscele (FORSU / deiezioni animali / rifiuti agroalimentari / fanghi di depurazione) e confronto tra diverse configurazioni del DA e tipologie di processo (produzione di CH_4 o di miscele H_2 / CH_4 mediante separazione delle fasi di idrolisi-acidogenesi e metanogenesi)
- ▼ Studio e prove preliminari della DA di biomasse lignocellulosiche, con selezione di ceppi batterici adatti allo scopo



- ▼ Realizzazione di un prototipo di digestore anaerobico mobile da 6 m^3 , utilizzabile sia per prove da laboratorio che sul campo

B. Ottimizzazione dei processi di abbattimento degli inquinanti dal biogas e di trattamento del digestato

- ▼ Identificazione di batteri in grado di abbattere lo zolfo nel DA e realizzazione di un fotobioreattore da laboratorio per lo studio del processo di fotosintesi anossigenica:



- ▼ Identificazione dei materiali più adatti per la purificazione del biogas a valle del DA (carboni attivi, ossidi metallici) e realizzazione di un prototipo da laboratorio in grado di trattare 0,5 m³/h
- ▼ Studio delle problematiche connesse con l'uso agronomico del digestato e identificazione di un processo innovativo potenzialmente utilizzabile per ridurre la componente azotata dello stesso

Linea B.2: Sperimentazione di materiali per il clean up del biogas a valle del DA in condizioni operative simulate e realizzazione di un prototipo

OBIETTIVI

- ▶ Studio sperimentale di processi e materiali per la rimozione di H_2S in varie condizioni operative (temperatura, concentrazione iniziale di H_2S , concentrazione iniziale di O_2), e valutazione degli effetti legati alla presenza della CO_2
- ▶ Studio sperimentale sulla rimozione di altri inquinanti (silossani, alidi)
- ▶ Sulla base dei risultati raggiunti, realizzazione di un prototipo della taglia necessaria per alimentare un sistema da 1kW

Collaborazioni: Università Di Salerno, Dip. di Ing. Chimica ed Alimentare
Università di Napoli Federico II Dip. di Ing. Chimica

Apparato sperimentale e condizioni operative:

- portata = 0 - 200 ml/min
- massa AC= 300mg
- GHSV = 1500/h
20000/h
- H_2S = 50 - 1000 ppm
- T = 30 - 300 C
- P = atmosferica



Clean up del biogas a valle del digestore: sperimentazione abbattimento H₂S

Materiali adsorbenti / catalizzatori utilizzati e parametri di processo calcolati

CARBONI ATTIVI		OSSIDI METALLICI	
AC1	AC2	OS1	OS2
Sali di Cu ^{II} < 8% Cr ^{VI} < 4%	impregnato KOH ≈ 10%	MnO ₂ > 25% CuO > 25%	ZnO > 99%
estrusi 3mm	estrusi 3mm	estrusi 1.6 mm	estrusi 4mm
ρ _a = 480 kg m ⁻³	ρ _a = 550-620 kg m ⁻³	ρ _a = 650 kg m ⁻³	ρ _a = 510 kg m ⁻³

$$Capacità = \frac{M_{adsorbita}}{M_{campione}}$$

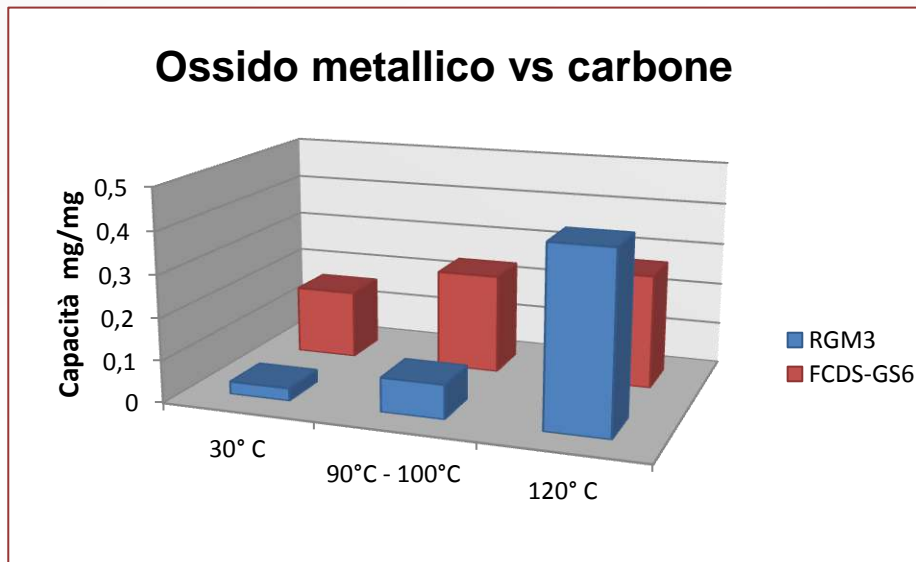
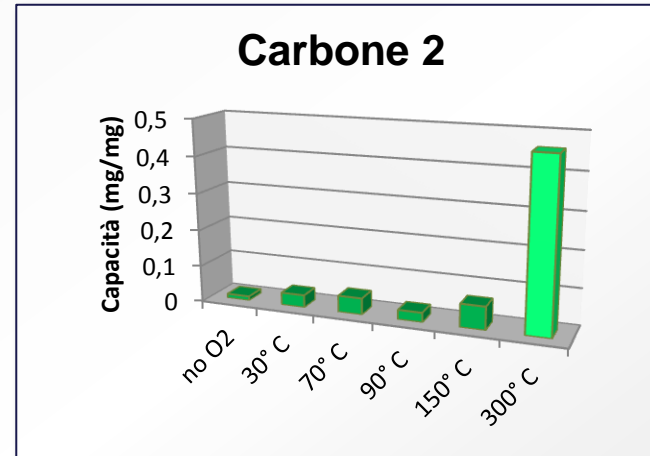
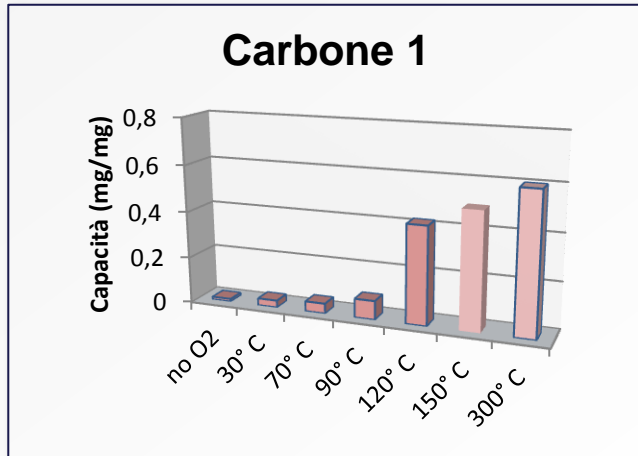
$$M_{ads} = \frac{C_{in} PM Q_{tot} t_r}{V_m}$$

$$X_{H_2S} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{out}}$$

$$\%SO_2 = \frac{\text{moli/min } SO_2}{\text{moli/min } H_2S}$$

Clean up del biogas a valle del digestore: sperimentazione abbattimento H_2S

Capacità di rimozione: massa di H_2S rimosso per massa di materiale utilizzato (%)

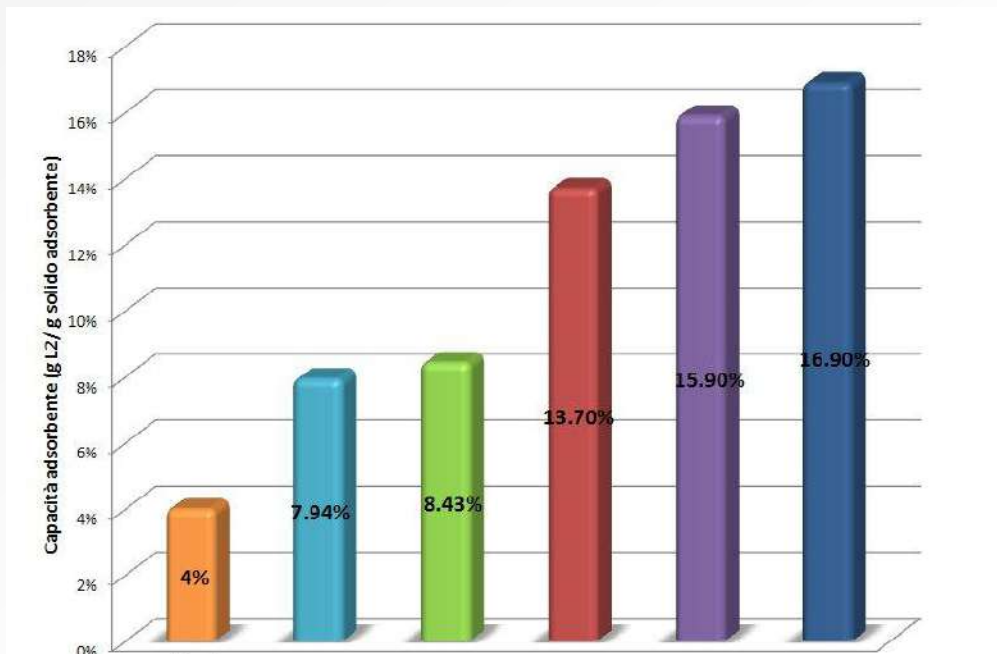


Alcuni materiali favoriscono la rimozione in presenza di O_2 nel biogas da trattare (adsorbimento + ossidazione selettiva).

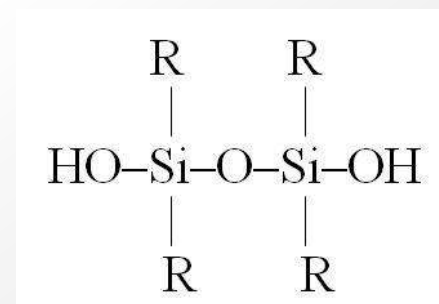
La % di rimozione aumenta all'aumentare della T.

T troppo elevate ($> 150\text{ C}$) favoriscono formazione di SO_2

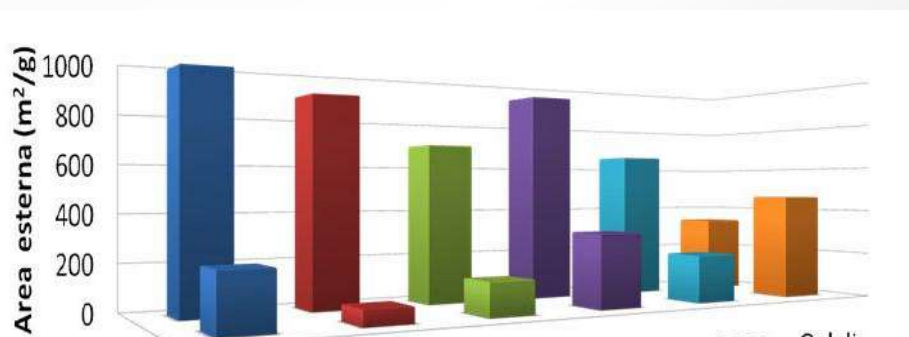
Clean up del biogas a valle del digestore: sperimentazione abbattimento silossani



- ▼ Diversi materiali, alcuni dei quali già con buoni risultati con l'H₂S (AC1, AC2), sono stati studiati per la rimozione dei silossani

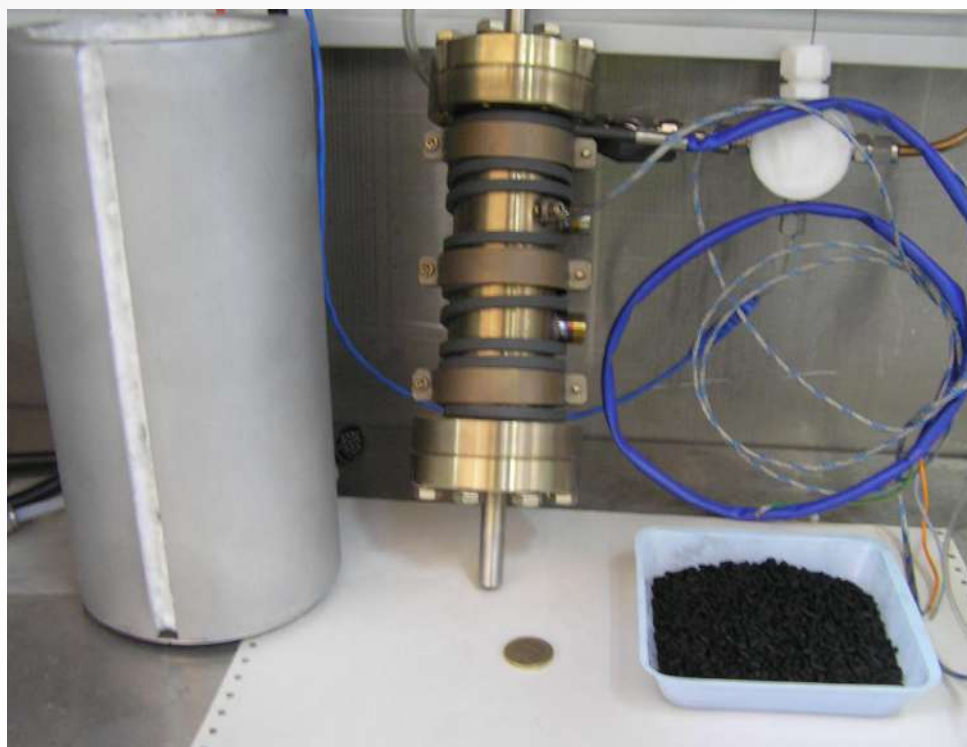


- ▼ I test preliminari sono stati condotti tutti a T ambiente
- ▼ I primi risultati depongono per un adsorbimento puramente fisico, dipendente solo dall'estensione dell'area superficiale del materiale adsorbente utilizzato.



Clean up del biogas a valle del digestore: prototipo adsorbimento su carboni attivi

	Condizioni operative	Cap. Ads. Sper. g H ₂ S/ g carb.	Massa Carb. (1500 h)	Massa Carb. (3000 h)
I	30 °C, no O ₂	0.0972	527 g	1056 g
II	30°C, con O ₂	0.191	269 g	536 g
III	90 °C, con O ₂	0.37	138 g	277 g
IV	120°C, con O ₂	0.42	122 g	244 g



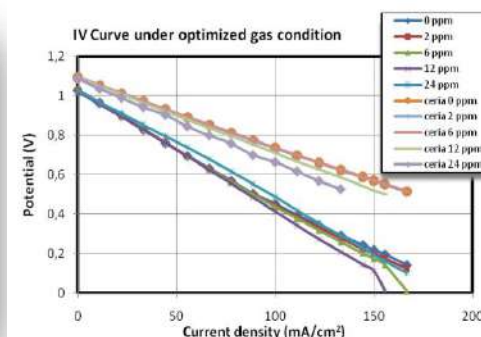
Nella configurazione IV, 122 g di carbone (al costo indicativo di 15 euro/kg) sono sufficienti per purificare una portata portata di biogas di 0.5 Nm³/h (per alimentazione di un sistema da circa 1 kW), per un tempo di 1500h.

I 122 g di carbone necessari occupano un volume di circa 270 cm³. Il letto di carboni occupa un diametro di 5 cm e si sviluppa per un altezza di circa 14 cm. Il raggiungimento della temperatura richiesta di 120 C è garantito attraverso una resistenza elettrica esterna. Tutto il sistema è poi coibentato per il mantenimento della temperatura.

- ▼ Test dinamici e caratterizzazione chimico fisica (prima e dopo test) di diversi materiali adsorbenti e/o catalizzatori per la rimozione di H_2S da biogas
- ▼ Selezione dei materiali con le migliori capacità di rimozione dell' H_2S e test degli stessi in diverse condizioni operative
- ▼ Ottimizzazione dei parametri operativi e realizzazione di un prototipo
- ▼ Analisi sperimentale degli eventuali effetti “competitivi” dovuti alla presenza di CO_2 , sulla rimozione dell' H_2S
- ▼ Test dinamici e caratterizzazione chimico-fisica (prima e dopo test) di diversi materiali adsorbenti per la rimozione dei silossani (alcuni dei quali già selezionati come idonei per abbattere l' H_2S)

D. Sistemi di generazione/cogenerazione a biogas o syngas da biomasse: analisi delle tecnologie per specifiche applicazioni; sviluppo di componenti di celle a combustibile ad alta temperatura a minor costo e resistenti agli inquinanti

- ▼ Realizzazione di una piattaforma informatica per l'analisi e l'individuazione delle soluzioni impiantistiche più convenienti per l'utilizzo delle biomasse disponibili nelle diverse aree
- ▼ Produzione di campioni di elettrodi per MCFC con processi di formatura in plastico
- ▼ Sviluppo e caratterizzazione di anodi per MCFC più resistenti ai composti solforati (ricoperti con ceria / zirconia / rame)

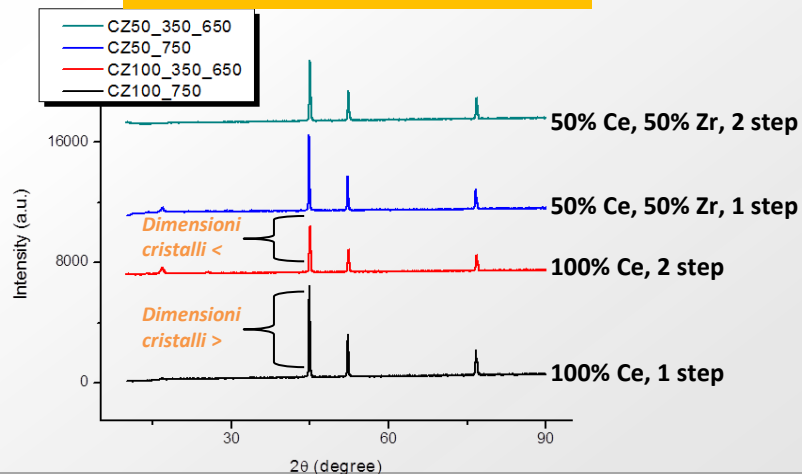
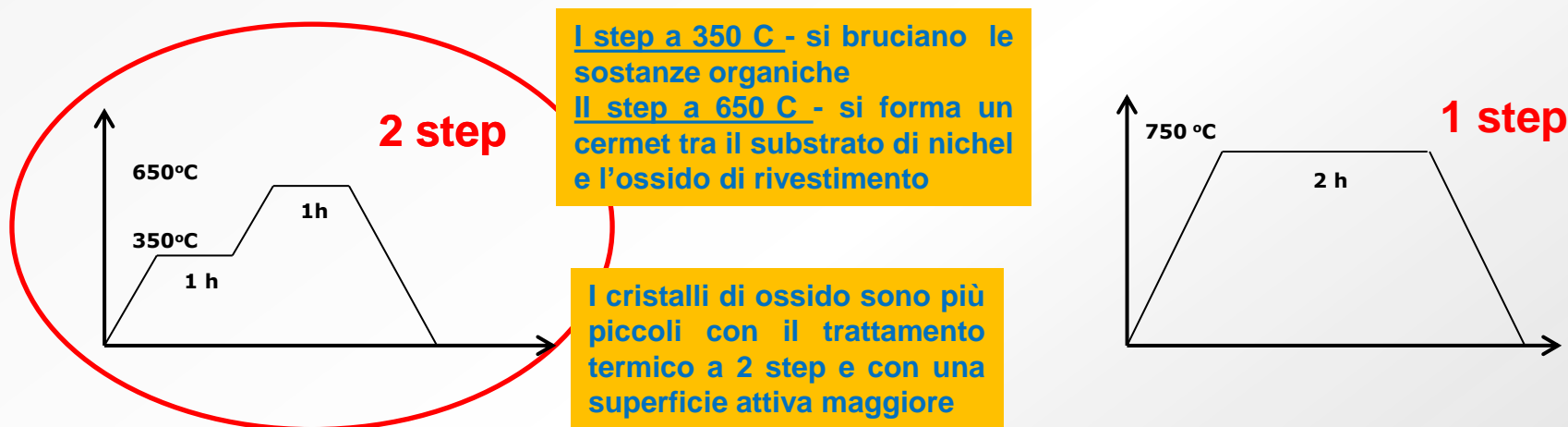


Sulla base dei risultati finora ottenuti con la realizzazione di anodi di piccole dimensioni rivestiti con composti in grado di fissare lo zolfo e con le prime prove in cella degli stessi, è stato migliorato il processo di preparazione e si è proceduto alla verifica delle prestazioni in cella degli anodi prodotti, al fine di valutare le potenzialità della soluzione individuata e la scalabilità del processo di preparazione

Collaborazioni: Università di Roma Tor Vergata

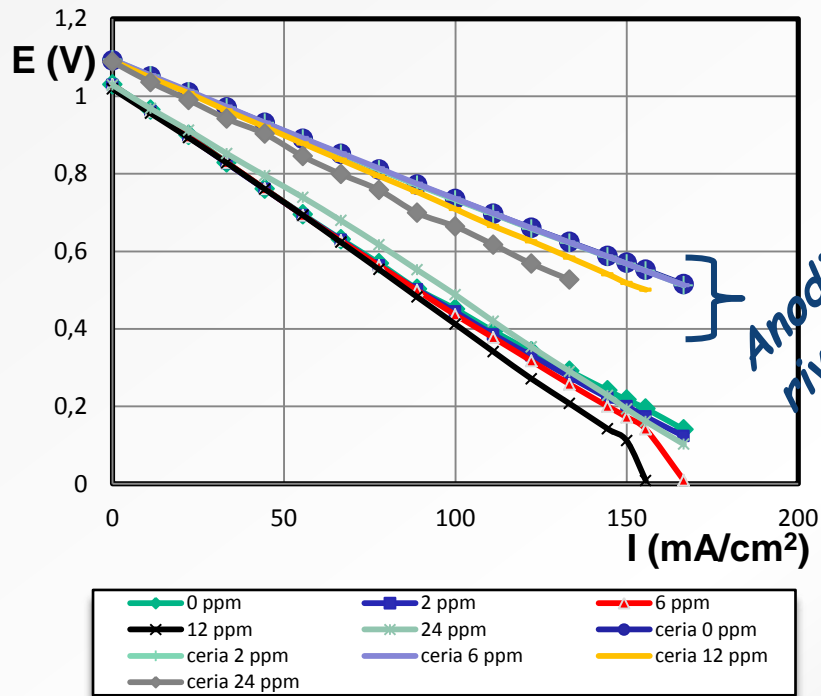
Ottimizzazione di anodi Ni-Cr rivestiti con ceria e ceria / zirconia

- Principale contaminante nel biogas dopo il clean-up è l'idrogeno solforato H_2S
- Anodi industriali Ni-Cr sono stati rivestiti con la tecnica dip coating con ceria o ceria-zirconia per creare uno strato sacrificabile: $2CeO_2 + H_2S + H_2 \rightleftharpoons Ce_2O_2S + 2H_2O$
- La preparazione degli elettrodi rivestiti è stata ottimizzata con un trattamento termico prima dell'utilizzo in cella allo scopo di fissare lo strato di ceria o ceria-zirconia al substrato in modo permanente



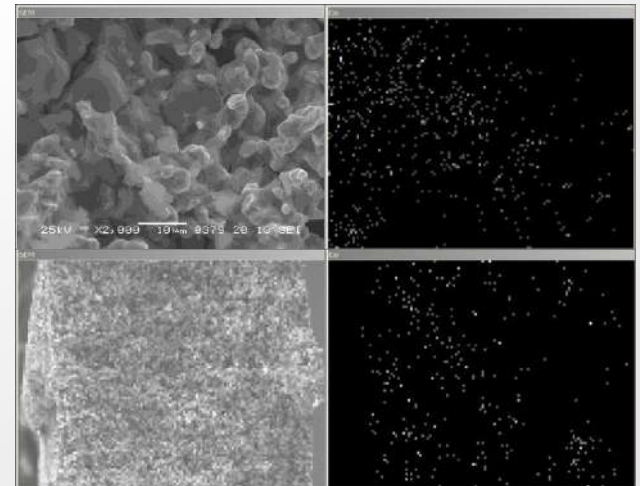
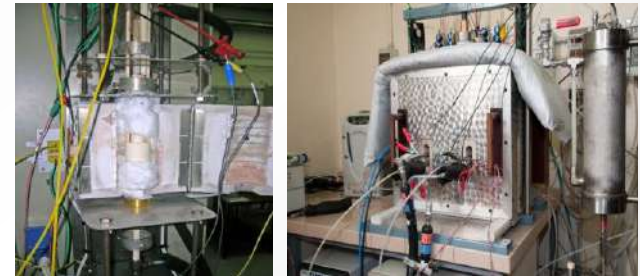
Diffratogramma a raggi x dei campioni sottoposti a due diversi trattamenti termici

Risultati dei test in cella: curve di polarizzazione



Anodi rivestiti con Ceria

Stazioni di prova per MCFC da 3 e 100 cm²



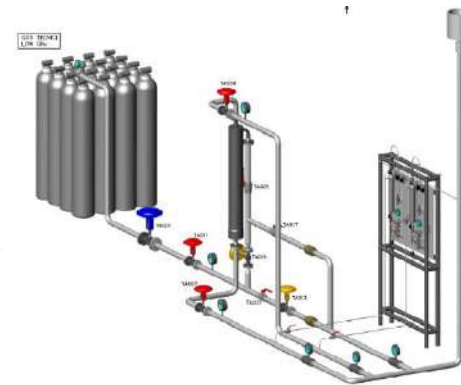
A
B

Con l'elettrodo rivestito di ceria (2 wt %) la perdita di prestazioni della cella ha inizio a 12 ppm di H₂S anziché 6 ppm; in generale migliori prestazioni per l'anodo rivestito.

Immagine SEM e mappatura EDX del cerio sull'anodo rivestito prima del test in cella:
 A) superficie (1:2000); B) cross-section (1:200)
Distribuzione uniforme della ricopertura

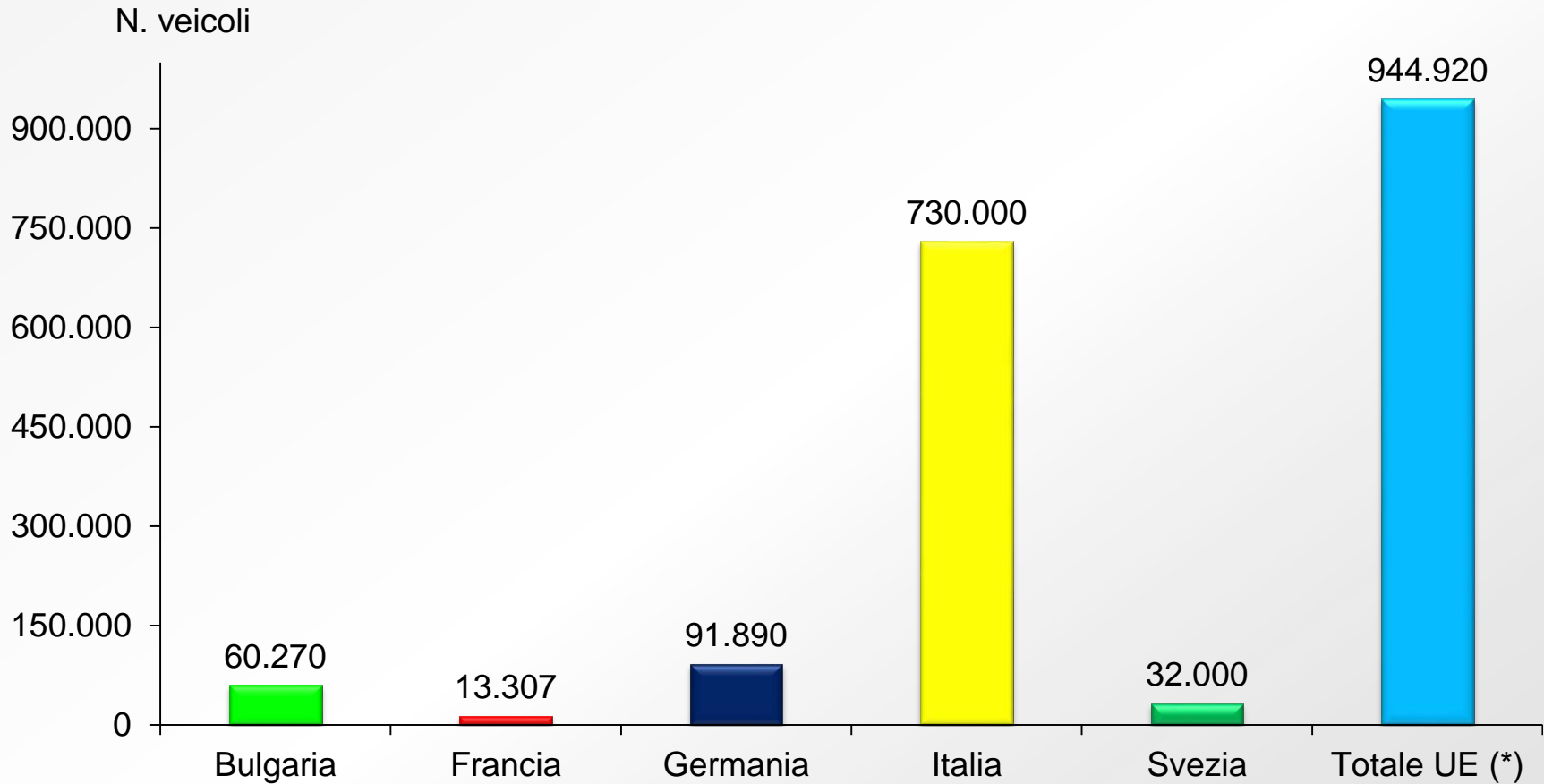
C. Sviluppo di processi e sistemi per l'arricchimento in metano di biogas, al fine di ottenere la composizione richiesta dalla rete

- Analisi dello stato dell'arte e confronto dei diversi sistemi di rimozione della CO₂ dal biogas (assorbimento fisico e chimico, PSA, metodi criogenici) ed in particolare dei sistemi a membrana
- Individuazione del processo per la produzione di membrane ceramiche (tape casting supporto poroso + CVD membrana), realizzazione primi campioni e loro caratterizzazione su stazione di prova
- Test di membrane polimeriche e analisi dei sistemi utilizzando le stesse; progettazione e realizzazione di un impianto di prova moduli



Collaborazioni: Università di Bologna (DICMA), Università di Genova (DICAT), Università di Roma “La Sapienza” (DICMA), Università della Calabria (Dip. Modellistica per l’Ingegneria), FN

Veicoli a gas naturale nei Paesi UE (2010)



(*) Esclusi Cipro, Malta e Romaniaa

Fonte: Natural Gas Vehicle Association - NGVA Europe, 2011

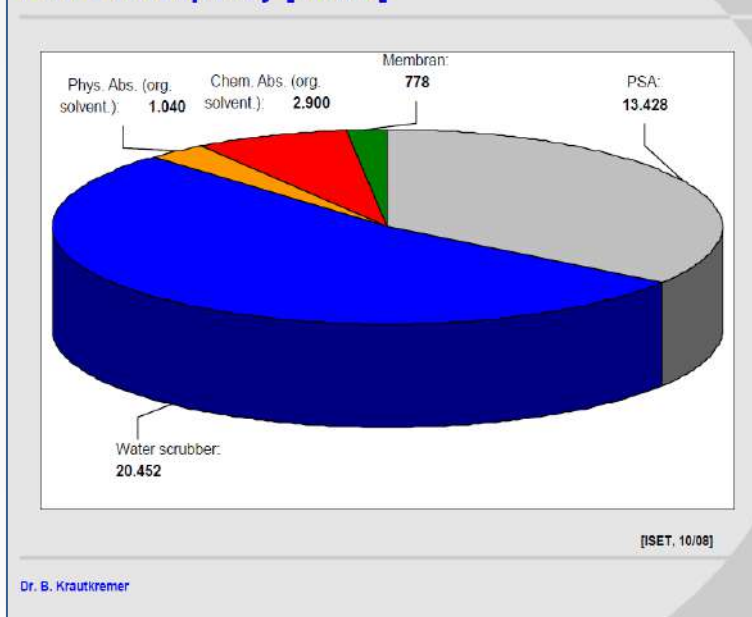
Sono stati analizzati i diversi processi esistenti per l'upgrading del biogas, valutandone sia gli aspetti tecnologici sia **l'applicabilità agli impianti con < 1 MW di potenza installata** (corrispondente ad una portata di biogas di circa 500 Nm³/h)

I processi valutati sono classificati in:

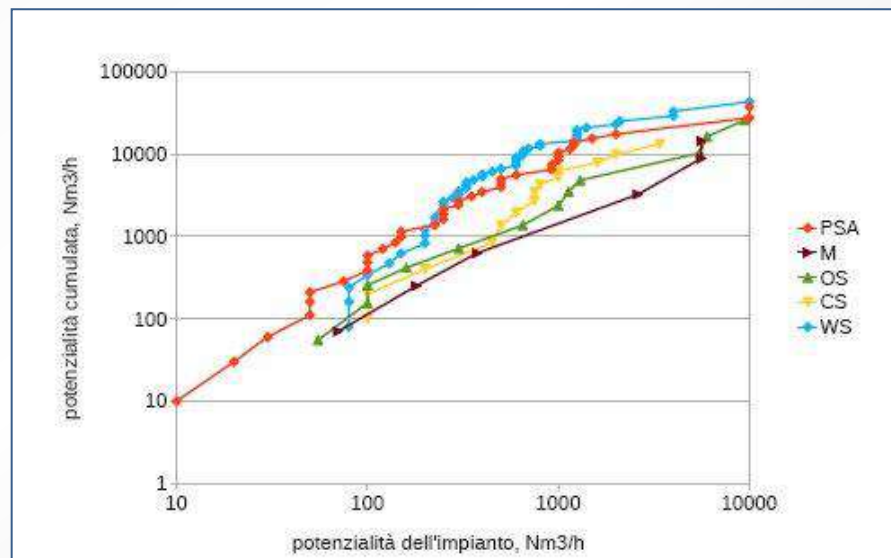
- ▼ processi di upgrading in situ (si separa la CO₂ nel digestore)
- ▼ processi di upgrading a valle della digestione:
 - processi di assorbimento, con contatto gas-liquido (fisico con acqua o solventi organici, chimico con soluzioni basiche (in particolare con ammine))
 - processi di contatto gas-solido, condotti in unità a letto fisso, con adsorbimento della CO₂ o reazione chimica della CO₂ con solidi alcalini (possibilmente con materiali di scarto)
 - processi criogenici
 - **processi con membrane**

Upgrading del biogas: stato dell'arte

Upgrading of Bio Gas in Europe – Raw Gas Capacity [Nm³/h]



Tra i processi convenzionali quello con PSA più di tutti consente lo sviluppo di impianti di piccola taglia, fino a 10 Nm³/g di gas da trattare



	PWS	CA	PSA	MS	CL	Large Scale	Small Scale
Gas quality	High	High	High	High	High	High	High
Gas quantity v.	High	High	Medium	Low	Medium	High	Low
Investment	Medium	Medium+	High	Low	High	Medium	Low
Maintenance	Medium	Medium	Medium+	Low	High	Medium	Low
Operation	Medium	Complex	Complex	Easy	Complex	Medium	Easy
Compact	Medium	Medium	No	Yes	No	Medium	Yes
Methane eff.	High	High	Medium	Low	High	High	Low
Emissions	Low	Low	Medium	Medium	Low	Low	Medium
Waste streams	Continues	Continues+	Batch	Batch	Continues	Continues	Batch

Green: best match for small scale plants

Yellow: best match for large scale plants

Proprietà delle diverse tecniche di upgrading:

- PWS** – water scrubbing,
- CA** – catalytic absorption,
- PSA** – pressure swing absorption,
- MS** – membrane separation,
- CL** – cryogenic liquefaction)

Analisi di permeabilità di gas puri attraverso una poliimide commerciale (Matrimid):

- Sono stati ottenuti valori di permeabilità doppia rispetto ai dati di letteratura (riconducibile al trattamento termico seguito durante la fase di preparazione del film polimerico)
- Per migliorare ulteriormente le proprietà del polimero nella separazione della CO₂, si sta procedendo all'aggiunta di nano particelle di silice al polimero stesso al fine di determinarne l'effetto sulle proprietà di trasporto

E' stato sviluppato un modello del modulo a membrane finalizzato a *equipment design, rating e simulation* (quindi formulato in termini di permeanza) e predisposto per l'integrazione in modelli di processo.

Test di permeazione con membrana ceramica commerciale e membrana inorganica prodotta in laboratorio a base di palladio depositato su supporto in acciaio poroso

(Università di Cosenza)

- ▼ Stato dell'arte di tutte le tecnologie esistenti nella separazione della CO₂ (convenzionali e con sistemi a membrana)
- ▼ Sviluppo di un modello matematico per la simulazione di operazioni di PSA in colonna a letto fisso
- ▼ Sviluppo di un modello del modulo a membrane formulato in termini di permeanza;
- ▼ Sviluppo e test di materiali ceramici (ENEA Brindisi e FN)
- ▼ Test di permeanza di gas puri attraverso poliimidi commerciali
- ▼ Confronto tra test di permeanza su membrane ceramiche di tipo commerciale e test di permeanza su membrana inorganica sviluppata in laboratorio (Univ. Cosenza)
- ▼ Sviluppo di un impianto prototipo (ENEA Trisaia)

Grazie per l'attenzione