

principi di UTILIZZAZIONE INDUSTRIALE delle BIOMASSE

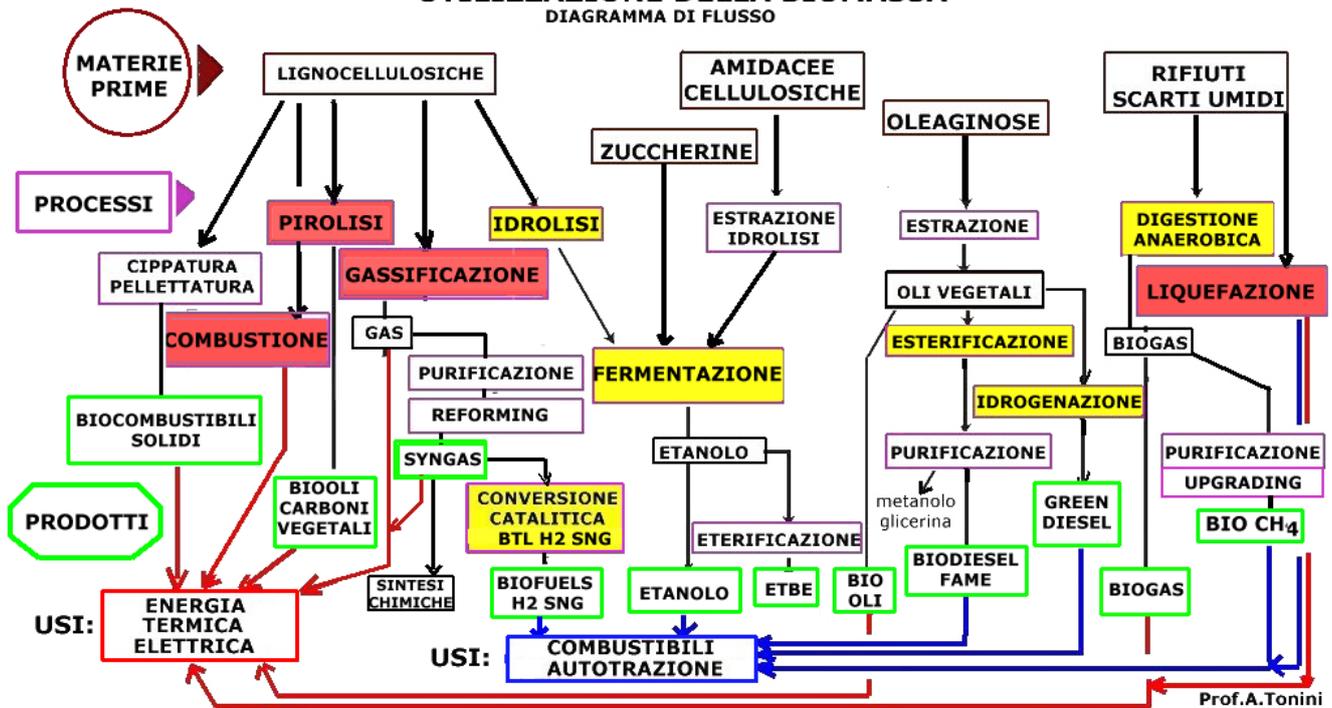
elaborazioni appunti e schemi del Prof.A.Tonini – versione#B3- www.andytonini.com

I° PARTE – PRODUZIONE DI ENERGIA E COMBUSTIBILI

INDICE: [BIOMASSE](#) - [PROC.TERMOCHIMICI](#) - [PROC.RECENTI](#) - [PROC.BIOCHIMICI](#) - [CONFRONTI](#) - [APPENDICI](#) - [ES.INDUSTRIALI](#) -

UTILIZZAZIONE DELLA BIOMASSA

DIAGRAMMA DI FLUSSO



Prof.A.Tonini

1 - CARATTERISTICHE GENERALI:

BIOMASSA = frazione biodegradabile di prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, (anche pesca e acquacoltura) e la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani [Direttiva Europea 2009/28/CE].

COMPOSIZIONE :

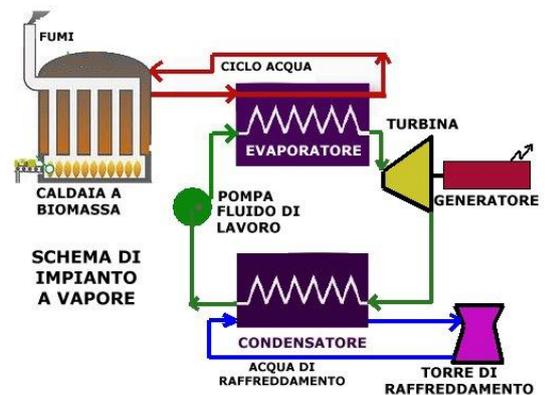
- Carboidrati: la maggior parte della biomassa, costituiti da C,O,H; monomeri (zuccheri semplici o monosaccaridi) glucosio (o destrosio) fruttosio (o levulosio); dimeri (disaccaridi) saccarosio (zucchero di canna e di barbabietola); polimeri (polisaccaridi) amido e cellulosa;
- Grassi; Proteine;
- Composti di Metalli (Si Ca Mg Zn...);

MATERIE PRIME:

AGRICOLE: canna/barbabietola da zucchero, frumento, orzo, mais, sorgo, cardo, miscanto..., colture oleaginose (palma, cocco, colza, soia, jatropha...) → oli vegetali; **AGROFORESTALI:** trucioli di legno, residui di lavorazioni agro-forestali, a breve rotazione (SRF); **INDUSTRIALI:** rifiuti agroalimentari scarti umidi (FORSU,...); oli vari; residui **ZOOTECNICI:** alghe;

UTILIZZAZIONI:

- produzione di **energia da biomasse forestali agricole**: → **combustione diretta**; **produzione di combustibili solidi (pellets, cippato, ...)** - gas - liquidi. per combustione si emettono nell'atmosfera una quantità di CO₂ più o meno corrispondente a quella che viene assorbita in precedenza dai vegetali durante il processo di crescita; l'impiego delle biomasse ai fini energetici non provoca quindi il rilascio di nuova anidride carbonica; dai rifiuti raccolti nelle città si può ricavare energia anche per cogenerazione.
- produzione di **bio-carburanti liquidi**: → **etanolo** - **metanolo** - **biodiesel** - **metano** da fermentazione dei vegetali ricchi di zuccheri, canna da zucchero, barbabietole e mais, spesso prodotti in quantità maggiori al fabbisogno, si può ricavare **etanolo**, che può essere utilizzato come combustibile per i motori endotermici, in sostituzione o aggiunta alla benzina; da biomasse oleaginose (colza, soia,...) si può ricavare per spremitura e transesterificazione il **biodiesel**; il **Biomass to liquid** o **BTL** è una nuova modalità per trasformare la biomassa, costituita da rifiuti organici generici, in combustibile liquido o **biodiesel di seconda generazione**.
- produzione di **combustibili gassosi**: **syngas**; **biogas** da fermentazione anaerobica di reflui liquami civili industriali zootecnici (biodegradabili), discariche; da scarti agrovegetali; uso: → produzione en.termica-elettrica, autotrazione;



PROBLEMATICHE: socio – ambientali – economiche

Esistono indubbi **vantaggi** ambientali derivanti dall'uso delle **biomasse**: l'anidride carbonica, emessa nella conversione delle biomasse, non contribuisce ad aumentare la quantità totale di gas serra nell'atmosfera; la CO₂ è assorbita dalle biomasse durante la crescita ed è solo la stessa quantità che viene rilasciata nell'aria durante il processo di conversione.

Svantaggi sono dovuti al fatto di produzioni annue agroforestali non costanti; uso di grandi aree a causa della bassa densità energetica; possibile richiesta di utilizzo di fertilizzanti; problemi di logistica per la fornitura della risorsa; problemi di condizioni ambientali/meteo;utilizzo di terre coltivabili non per alimentare la popolazione ma per i bio-processi; se con tecniche di coltivazione monoculturali si ha riduzione di biodiversità, aumento di erosione del suolo.

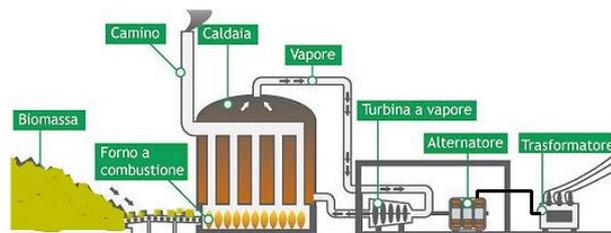
[INIZIO]

2 – PROCESSI E TECNOLOGIE DI UTILIZZAZIONE DELLE BIOMASSE:

2.1 → processi TERMOCHIMICI: conversione di **biomasse** (con contenuto C/N>30,umidità<30%) ad opera di energia termica-chimica; migliori: legna(segatura trucioli...) e sottoprodotti ligno-cellulosici(paglia...) e scarti(pula,lolla,...).

2.1.1.- COMBUSTIONE DIRETTA di BIOMASSE: →ENERGIA

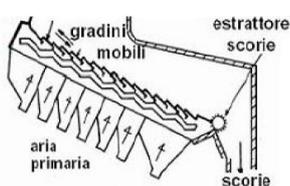
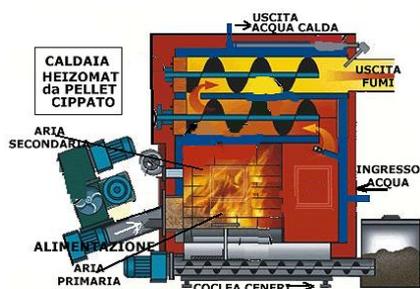
Processo più utilizzato e sperimentato: trasforma en.chimica (biomassa) in termica; con processi successivi di essiccamento - pirolisi – gassificazione – combustione; si ottengono gas e vapori (85% biomassa iniz.) catrame e ceneri; gas: CO H₂ CO₂ C_xH_y H₂O, composti organici,...; dal passaggio dei fumi in scambiatori o in caldaia, tramite scambio termico con fluido opportuno (H₂O), si ha produzione di vapor d'acqua, quindi en.termica o energia elettrica (turbina –alternatore).



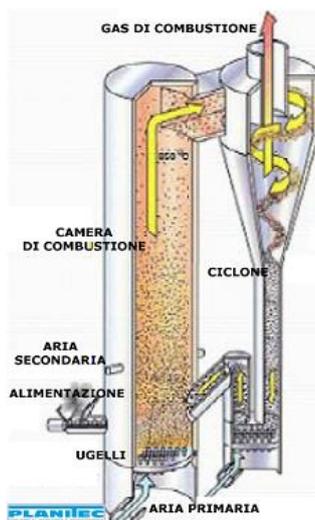
Problemi di gestione del processo e massimizzazione delle rese sono dovuti alla % umidità della biomassa impiegata (da 10% pellets a 25-55% scarti agroforestali); necessari recuperi energetici e raffreddamento fumi (T=1200°C) prima della depurazione e immissione in aria. (per la **depurazione** fumi: vedi documento a parte nel sito).

TIPI DI CALDAIE DI COMBUSTIONE:

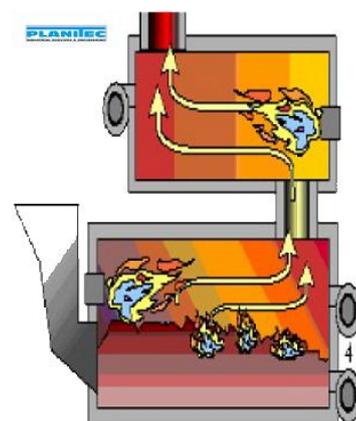
- combustione con caldaie **a griglia**
fissa:materiali con pezzatura e caratteristiche variabili, aria iniettata sia superiormente che inferiormente, usata in impianti di piccole dimensioni;
mobile: utilizzo in impianti di taglia medio-grande, maggior facilità di movimentazione, rimescolamento del combustibile e rimozione delle ceneri;
- combustione in **sospensione**: per biomasse leggere polverizzate, in caduta sulla griglia nella camera di combustione;
- combustione a **doppio stadio**:nella prima camera avviene la gassificazione della biomassa; nella seconda camera si ha la combustione e il trasferimento del calore al fluido termovettore;
- combustione con caldaie **a letto fluido**:la biomassa è trattenuta in sospensione da un flusso d'aria (primaria) che rende fluido un letto di materiale inerte (sabbia,...); limitate emissioni inquinanti grazie all'efficacia dei moti turbolenti; molto costoso;
- combustione con caldaie **a tamburo rotante**: per combustibile con caratteristiche molto povere e con molti carichi inquinanti; rimescolamento continuo per una più completa combustione e quindi diminuzione degli incombusti.
- **combustione con caldaie a griglia**



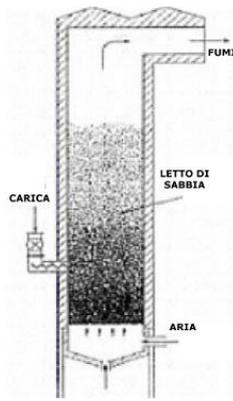
• caldaie a sospensione:



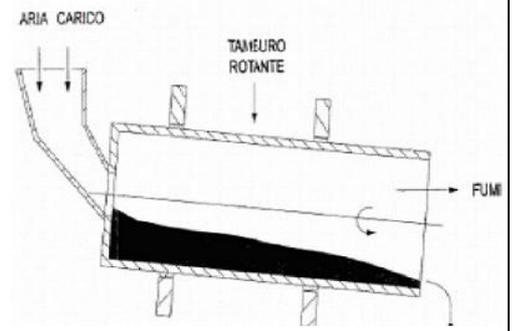
• combustione a doppio stadio:



- **combustione con caldaie a letto fluido:**

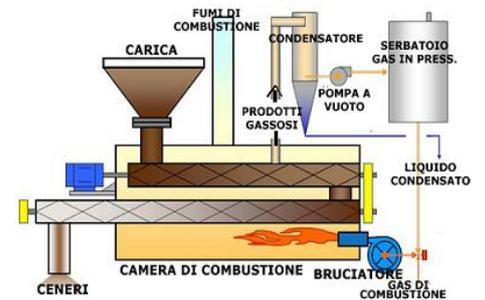


- **combustione con caldaie a tamburo rotante:**



2.1.2.- PIROLISI BIOMASSE: → GAS-LIQUIDI-SOLIDI.

processo chimico che permette di convertire materiali solidi ricchi di carbonio (organici – biomasse – rifiuti – legno – plastica - ...) tramite **degradazione** termica a temperature elevate (T=400°-800°C) t=5-30min, in assenza di agenti ossidanti: si trasforma un combustibile a bassa energia in un altro a più elevato contenuto energetico specifico (33,5-42MJ/kg;3,9-15MJ/m3). Si ottiene un miscuglio di **gas** combustibili (CO, H2 CH4 ... *gas di sintesi*) spesso riutilizzati per riscaldamento del forno, prodotti **liquidi** o **bio-oli** (+ raffinazione→carburanti) o **solidi** (carbone vegetale) per uso combustibile : uso→produzione di en.elettrica-termica;

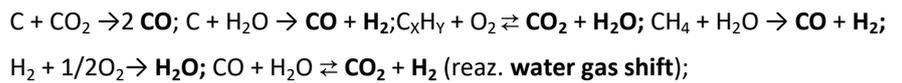


Tipo di pirolisi: lenta – convenzionale – veloce (fast); alta T, alto t (tempo residenza)→**gas**; bassa T,bassi t→**liquido/solido**;

fast pirolisi: T=500-650 °C relativamente bassa, tempo t=0,5-5s, produce principalmente liquidi -oli (fino al 70-80% in peso del materiale alimentato), da sottoporre a ulteriori processi di purificazione per ottenere un prodotto detto **bio-olio**.

2.1.3.- GASSIFICAZIONE BIOMASSE:→GAS-SYNGAS

processo chimico di conversione (ossidazione incompleta) di biomassa solida in **gas** in presenza di quantità limitate di ossigeno dato da opportuno **mezzo** di gassificazione a T=800°-1000°C: parte del materiale organico brucia producendo **CO, H2,CH4**, idrocarburi CxHy (e pesanti o **tar**), CO2,H2O, ceneri;→uso termoelettrico chimico meccanico;



MEZZI DI GASSIFICAZIONE:

ARIA: più economico, migliore gestione; effetto diluizione per N2; → gas di **gasogeno** (Pci=5,5-7,5 MJ/Nm3) per caldaie; **OSSIGENO:** reaz.esotermica; costoso, solo per grandi impianti; →gas di **sintesi SYNGAS** (Pci=14 MJ/Nm3) uso per turbine a gas e sintesi chimiche (metanolo, H2, NH3,...);

VAPORE: reaz.endotermica, gas privo di N2; necessario apporto di calore; → gas di **sintesi** (Pci=10 MJ/Nm3); uso come il precedente;→nella pratica si usano miscele di OSSIGENO e VAPORE.

Composizione media del gas: H2(27-33%) CO(30-47%) CH4(4-10%) CO2(14-31%)

IMPIANTI DI GASSIFICAZIONE:

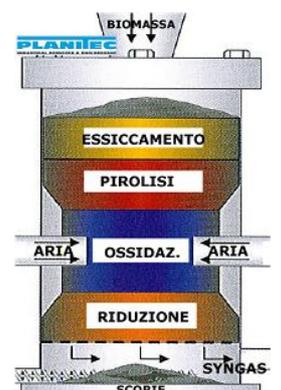
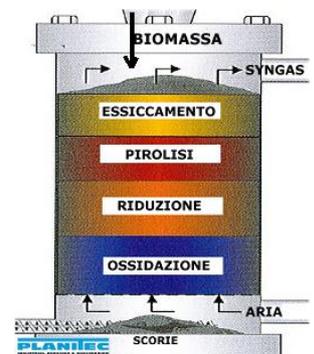
- **GASSIFICATORE A LETTO FISSO** (→uso in centrali da 1÷20MWth) T=1000-1500°C,p=1-10bar; La **biomassa**, attraversata da mezzo gassificante, reagisce liberando gas; le ceneri escono dal basso, quindi la biomassa si muove attraverso il reattore; le varie fasi di gassificazione avvengono in zone separate: **riscaldamento/essiccazione** (perdita di H2O) – **pirolisi** (formazione di gas e vap. e carbone) – **ossidazione** (→ CO2 e H2O) – **riduzione** (→CO CH4 H2); il contenuto idrico della biomassa deve essere <15-20%; la pezzatura migliore è uniforme, grossolana; **caratteristiche:** bassa efficienza- per imp.medio piccoli- bassi costi gestione-no C nelle ceneri.

• **TIPO LCC - controcorrente ("up draft") [fig. a lato in alto]**

letto fisso costituito dal combustibile attraverso il quale si fa passare il flusso di gassificante (O2, H2Ovap., aria) **contro-corrente**; le ceneri vengono rimosse anidre o sotto forma di scoria fusa. Il combustibile utilizzato ha elevata resistenza meccanica e non si rapprende, in modo da formare un ottimo letto permeabile. La produttività di questi gassificatori è relativamente bassa e il gas prodotto necessita di essere purificato prima dell'uso o riciclato nel reattore; ottimo scambio termico interno tra correnti opposte (syngas e biomassa) e quindi efficace essiccazione; minimo residuo finale (ceneri); semplicità costruttiva e di funzionamento;

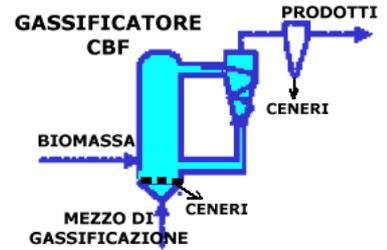
• **TIPO LEC - equicorrente ("down draft") [fig. a lato]**

simile a quello precedente, ma il flusso di gassificante viene immesso in **equi-corrente** verso il basso col combustibile. È necessario riscaldare la parte superiore del letto bruciando piccole quantità di combustibile oppure utilizzando una fonte di calore esterna.



Efficienza energetica come il gassificatore precedente. In questo impianto il catrame prodotto passa attraverso un letto caldo di carbone, quindi il gas prodotto è più pulito di quello ottenuto in controcorrente. Scelto per impianti di piccole potenzialità.

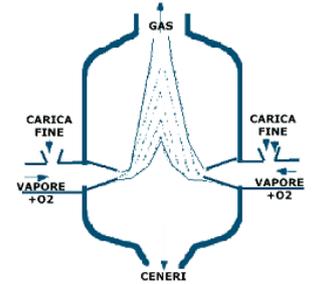
- **GASSIFICATORE LF - A LETTO FLUIDO** (→uso in centrali da 10÷100MWth) T=700-1000°C,p=1-30bar; sistema attualmente più studiato; il combustibile, insieme con il gassificante aria (a volte O₂ H₂Ovap.), forma un sistema a letto fluido sfruttando un letto di sabbia; temperature uniformi e tempi brevi di processo, con biomasse umide (30-40%) e a basso P.C.. Il gas grezzo è formato da CO+H₂(20-35%) CH₄ CO₂ C_xH_y N₂ con P.C. 5-11MJ/m³; Le ceneri vengono rimosse anidre o come agglomerati pesanti che si separano dalla fase simil-fluida. La produttività è superiore rispetto alle tecnologie a letto fisso, ma è inferiore rispetto ai gassificatori a letto trascinato; sono più utili nel caso in cui il combustibile adoperato tenda a formare ceneri altamente corrosive che potrebbero danneggiare le pareti del reattore.



Tipi: a letto fluido bollente BFBC – letto fluido **ricircolato CFBC** (migliori prestazioni e uso,p=1-18bar) – pressurizzato PFCB (T>>,costoso); caratteristiche: alto coeff.scambio termico - pezzatura fine -produce molte polveri -tecnologia complessa - residuo C nelle ceneri.

- **GASSIFICATORE LFT A LETTO FLUIDO TRASCINATO**

gassificazione realizzata utilizzando reagenti nebulizzati e ossigeno (meno frequentemente aria) in regime di equi-corrente. Le alte temperature (T> 2000 °C) e pressioni danno una maggiore produttività, con efficienza termica inferiore e il gas deve essere raffreddato prima di essere sottoposto a depurazione. Alle T di esercizio i catrami e il metano non sono presenti nel gas prodotto; però la quantità di ossigeno necessaria è superiore rispetto agli altri tipi di gassificatore. Questi gassificatori rimuovono la maggior parte delle ceneri sotto forma di scoria fusa.



[caratteristiche: molto versatile- grande scala-conversione completa C – produzione molte scorie- per combustibile fine- costi elevati di gestione]

[INIZIO]

- **TECNOLOGIE RECENTI** di USO **GASSIFICAZIONE** di BIOMASSA: → **SYNGAS-BIOFUELS-CH₄-IDROGENO** - I processi più recenti servono a produrre soprattutto gas di sintesi-syngas (CO, H₂) e **idrocarburi liquidi**:

A-STEAM REFORMING (+H₂Ovap) del GAS di gassificazione: → **syngas**; fasi del processo:

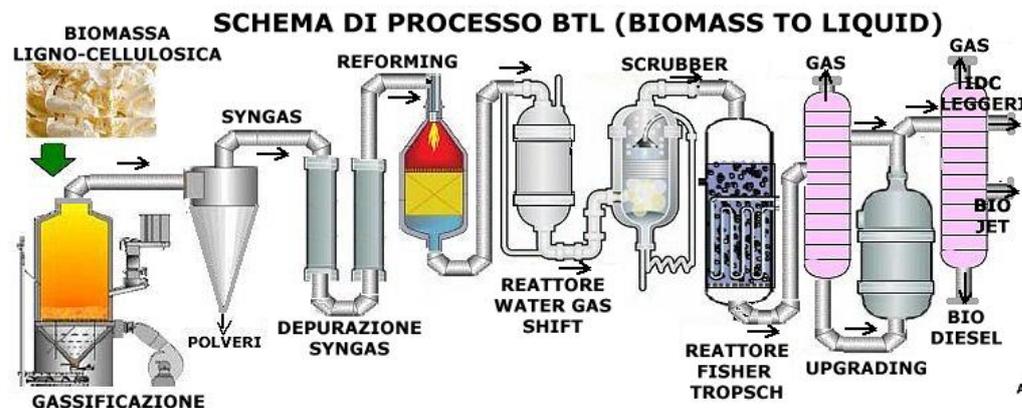
gassificazione biomassa T=800°-1300°C ,p=1-30 bar	→syngas grezzo	+ purificazione (assorbimento): eliminazione composti S/NH ₃ /HCl /idc.pesanti (tar)/ filtrazione ceneri	steam reforming (cat.Ni) + H ₂ Ovap T=850°C	essiccamento elim. H ₂ O	→syngas H ₂ + CO
--	----------------	--	--	--	-----------------------------

REFORMING del gas di pirolisi/gassificazione della biomassa; con riutilizzo termico (=produzione di vapore) da ceneri e catrame; composizione del syngas grezzo: H₂ CO CH₄ (combustibili); H₂O CO₂ N₂; H₂S NH₃ C_xH_y e tar,...(impurezze); -il syngas da cippato-legna con aria ha P.C.i= 3-6,5 MJ/m³, con ossigeno o vapore =10-16 MJ/m³;

B- PROCESSI BTL (Biomass To Liquid) da biomasse LIGNO-CELLULOSICHE e altre:→**BIODIESEL BIOFUELS**

SCHEMA DI PROCESSO:

produzione syngas -purificaz. (cfr.precedente)	steam reforming (cat.Ni) + H ₂ Ovap T=850°C	reaz. water gas shift→H ₂ CO ₂ cat.oxFe/oxCr	conversione catalitica (sintesi Fisher-Tropsch) → C _x H _y ; cere C ₃₅ -C ₁₂₀	idrocracking - upgrading –sep. idc. liquidi	→ BIODIESEL, BIOJETFUEL, BIOGAS, LUBRIFICANTI, DME,...
--	--	--	--	---	---



→≅140g idc. con resa ≅65%;

sintesi Fisher-Tropsch: da gas a idrocarburi sintetici; reazioni di formazione alcani-alcheni:
 $nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$;
 $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$;
 T≅220°C,p≅1-10bar,
 cat.oxCo/oxMg/oxTh/kieselguhr;



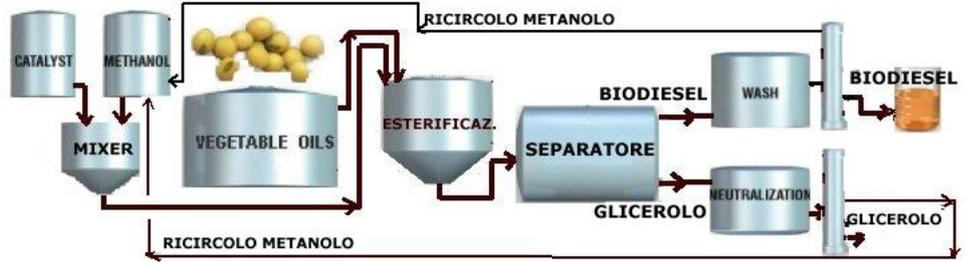
[da 1m³ gas CO/ H₂

C- PRODUZIONE SNG (Gas Naturale Sintetico) da BIOMASSA:

→**CH₄**; uso combustione-autotrazione

-con processo di **metanazione** catalitica del syngas si ottiene **biometano** (CO+H₂→CH₄+H₂O);

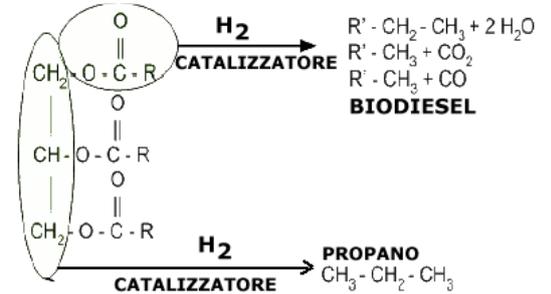
-raffinazione del biodiesel per neutralizzazione (+acido)+lavaggi con H₂O + strappaggio (evaporazione) sotto vuoto per recupero metanolo;
 -purificazione del glicerolo con acidi, decantazione, distillazione e recupero alcool.



USO: in miscela con gasolio
 autotrazione: -tipo<5% (BD5); -tipo 20-30% (BD20 BD30); -tipo20-100% per usi tecnici (BD100)

2.2.2.- IDROGENAZIONE di OLI VEGETALI → GREENDIESEL + PROPANO

TRIGLICERIDI/AC.GRASSI + H₂ →
 IDRODEOSSIGENAZIONE+IDROISOMERIZZAZIONE+DISTILLAZIONE → **GREEN DIESEL** +C₃H₈



biomassa: olio di colza, soia, girasole, brassica carinata, palma, crescione, jatropha, camelina, sego, lardo, olio usato e olio da alghe.

catalizzatori a base di Cu/SiO₂ e Cu/Al₂O₃;

VANTAGGI: alta qualità del diesel prodotto - miscibilità in tutte le proporzioni

con diesel fossile - può utilizzare diverse tipologie di biomasse e può usare grassi e oli vegetali con alto contenuto di acidi grassi liberi;

PROBLEMI: richiede idrogeno - alti costi d'investimento rispetto al biodiesel;

SCHEMA SEMPLIFICATO DI IMPIANTO **ECOFINING_R** A 2 STADI CATALITICI (**UOP-ENI**): PROCESSO:

(1) Primo stadio: Idrodeossigenazione

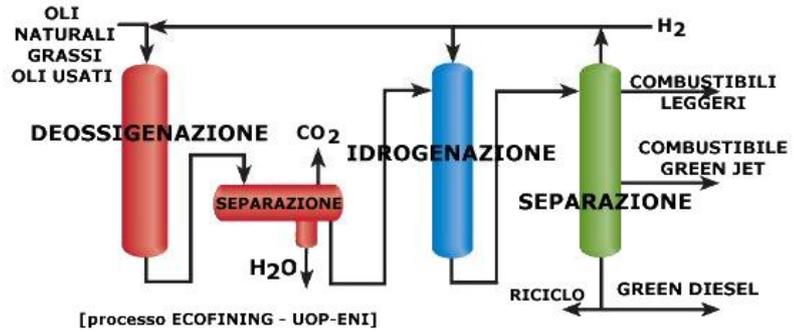
Reazioni: Cracking della struttura triglicerica, Deossigenazione olio, Saturazione doppi legami;

Prodotto: idrocarburo paraffinico completamente deossigenato, alto numero cetano, proprietà a freddo scarse (C.P.>20°C); prodotto biopropano;

(2) Secondo stadio: Isomerizzazione e idrogenazione

reazioni: Isomerizzazione delle paraffine, idrocracking delle paraffine;

prodotto: Green Diesel, miscela di normal ed isoparaffine C14-C20 con un opportuno grado di isomerizzazione per raggiungere buone proprietà a freddo; produzione di bio-naphta;



2.2.3.- IDROGENAZIONE OLI da BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA → GREENDIESEL

biomassa : residui agricoli erbacei, paglia, paglia di mais,pioppo, salice, biomasse residuali e materie prime lignocellulosiche = contengono cellulosa emicellulosa lignina, da scomporre in zuccheri, utilizzando enzimi adatti, dopo pre-trattamento per fare in modo che la cellulosa divenga facilmente demolibile dagli enzimi [lignina (fenilpropene) non digeribile].biomassa ligno-cellulosica: cellulosa (40-50%),emicellulosa(20-25%),lignina (15-30%); lipidi e altro;



SCHEMA DI PROCESSO:

biomasse lignocellulosiche → PRETRATTAMENTO LIGNINA +IDROLISI(acida/enzimatica) → saccarificazione a zuccheri →FERMENTAZIONE (+lieviti oleaginosi)→ OLI microbici → IDROGENAZIONE[ECOFINING]→ **GREENDIESEL**;

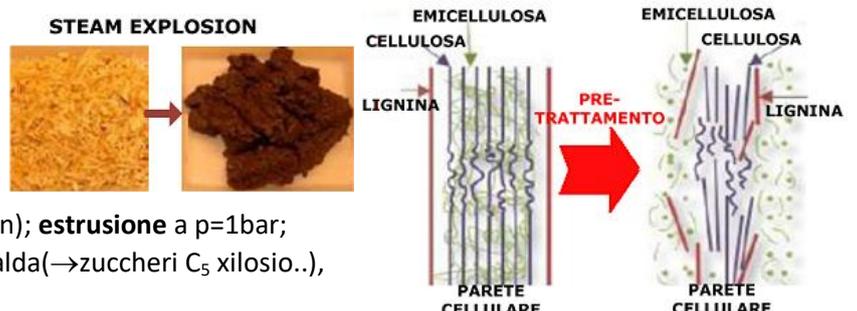
PRETRATTAMENTI= disagregazione (sfibratura) della struttura della parete cellulare + separazione cellulosa/emicellulosa/lignina + idrolisi parziale:

- a) -con NaOH; costoso; problemi ambientali;
- b) -con steam explosion;

processo steam. explosion:

saturazione (+H₂Ovap., p≈15-30bar, T=220°C,t=10min); **estrusione** a p=1bar;

lavaggi estrazioni filtrazioni: emicellulosa con H₂O calda(→zuccheri C₅ xilosio..), lignina con alcali, cellulosa ↓solida; **fermentazione**;



2.2.4.- FERMENTAZIONE- DIGESTIONE ANAEROBICA AEROBICA – IDROLISI;

→**produzione di: bioetanolo biodiesel biogas:** vedi documenti a parte nel sito: bioetanolo – depurazione acque – biotecnologie -

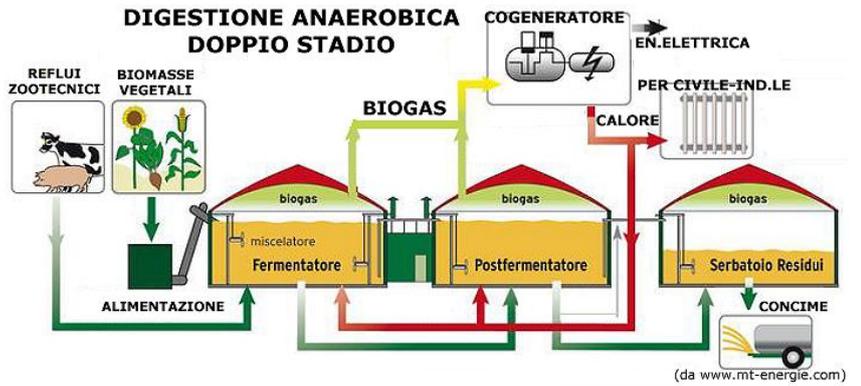
2.2.5 – **DIGESTIONE ANAEROBICA** di **reflui agro-zootecnici** → **BIOGAS** per produzione di energia

biomassa: reflui zootecnici, residui da colture energetiche (mais-sorgo zuccherino...), sottoprodotti e residui solidi-liquidi agro alimentari, discariche urbane;

reflui zootecnici: convenienza economica solo nella realizzazione di impianti medio-grandi e che possono dare idonee produzioni zootecniche di consistenza minima di circa 100 capi bovini (→30.000 m3 gas=190 MWh) o 500 capi suini (→20.000 m3 gas=125 MWh);

processo: **digestione anaerobica** (vedi documento a parte nel sito) – **depurazione biogas** (eliminazione H₂S, NH₃, CO₂, H₂O) – **immagazzinamento gas** - **smaltimento** reflui liquidi –solidi uscenti o **digestato** (= depurazione fertilizzazione concime compostaggio).

condizioni nel digestore: pH=7-7,5, temperatura ottimale T=35 °C (batteri mesofili); tempi di digestione t= 15-40 giorni; **biogas:** CH₄=50-80%,CO₂=20-50%; P.C. ≅ 20-37MJ/m³.



IMPIANTI:

DIGESTORE A UMIDO (secco<10%): biofermentatore CSTR a uno/due stadi;

DIGESTORE A SECCO (secco>20%): biofermentatore PFR continuo;

biofermentatore BATCH discontinuo;

REFLUI ZOOTECNICI: **VANTAGGI**= basso costo, reperibilità, valorizzazione di scarti, uso di strutture di stoccaggio esistenti, smaltimento digestato, stabilizzazione; **SVANTAGGI**= basse rese metanigene;

COLTURE DEDICATE AGRICOLE:

VANTAGGI= uso opportune miscele, colture diffuse e adattabili, reperibilità, maggiori rese in biogas, facile stoccaggio e smaltimento digestato; **SVANTAGGI**= non sempre economicamente convenienti, pretrattamenti opportuni.

USI BIOGAS:

- **COMBUSTIONE DIRETTA IN CALDAIA:**→ energia termica (resa η=85%);
- **COMBUSTIONE IN MOTORI:**→ energia elettrica (η=30-40%);
- **IMPANTO COGENERAZIONE:**→ en.termica (η=40%)+en.elettrica(η=30-40%);
- **PROCESSI DI UPGRADING A BIOMETANO:**→ **bioCH₄** da rete –da autotrazione;

PROCESSI DI UPGRADING (=raffinazione-purificazione) **DA BIOGAS A BIO-CH₄**



a) ASSORBIMENTO:

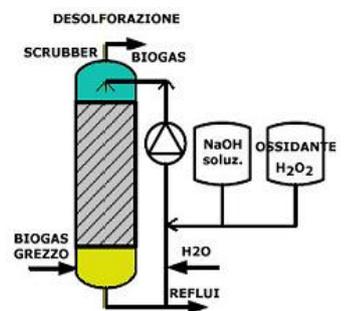
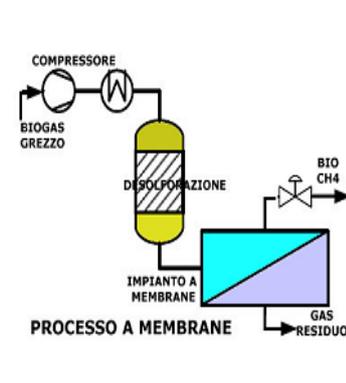
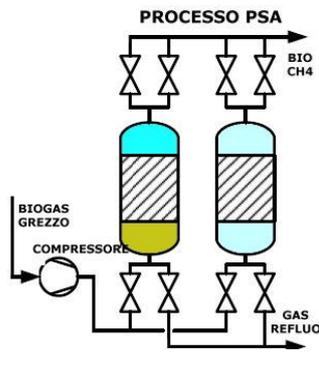
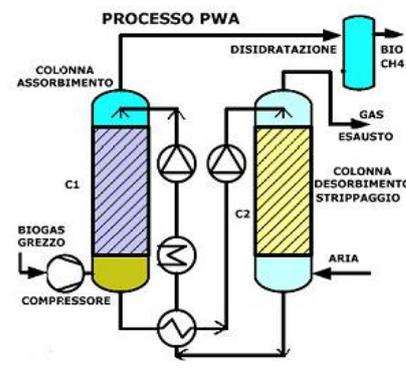
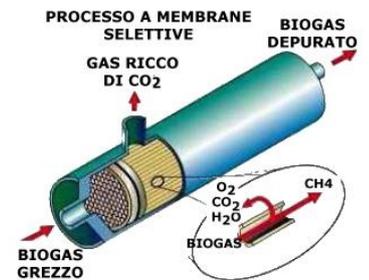
1-metodo **PWA**: scrubber con acqua pressurizzata p=7-10bar; elimina CO₂ H₂S NH₃...; perdite di CH₄<2%; per piccole potenzialità (10-100Nm³/h gas)-il più comune-

2-metodo **PEG**: assorbimento con soluzioni poliglicole etilenico (+ rigenerazione +essiccamento);

3-metodo **DMEA**: assorbimento con soluzioni di ammine (MEA,...) (previa desolfurazione, + rigenerazione);

b) METODO PSA (assorbimento a pressione oscillante -pressure swing ads.): assorbimento della CO₂ in 4-6colonne con carboni attivi/zeoliti a p=1-7bar - previa eliminazione H₂S H₂O, rigenerazione del materiale per decompressione -piccole medie potenzialità (250Nm³/h gas)–molto usati e bassi costi energetici;

c) METODI A MEMBRANA selettiva: previa eliminazione H₂O H₂S NH₃; in fase di studio, per gas di discarica,p=8-10bar,-processo costoso;



PRE-DEPURAZIONE del GAS GREZZO: Alcuni di questi trattamenti possono avvenire contemporaneamente alla fase di upgrading in relazione alla tecnologia prescelta per la rimozione della CO₂.

- sistemi di eliminazione H₂S: lavaggio con soluzioni NaOH – ads. con Carboni Attivi con catalizzatori a base di K – precipitazione con soluzioni FeCl₂ FeCl₃ FeSO₄ nel miscelatore predigestione;
 - sistemi eliminazione NH₃: strappaggio compressione e assorbimento con C.A.; con glicolati;
 - sistemi eliminazione H₂O: con gel silice, con glicole etilenico;
- [IN APPENDICE TABELLA DI CONFRONTO TRA SISTEMI DI UPGRADING]

[INIZIO]

3. -CONFRONTO TRA SISTEMI DI PRODUZIONE DI BIOCOMBUSTIBILI:

3.1- biocombustibili di 1° generazione:

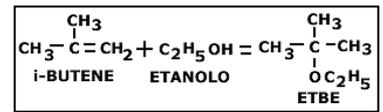
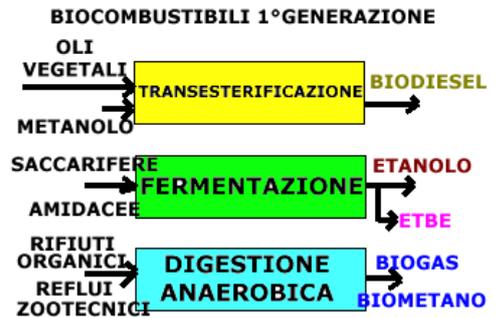
→da biomassa alimentare

biomassa: prodotti agricoli, colture alimentari come semi, canna di zucchero mais e oli vegetali, ricchi di zuccheri e/o amido;

prodotti: biodiesel, oli vegetali puri, bioetanolo prodotto dai cereali e dalle materie prime zuccherine, bio-ETBE (bio-ethyl-ter-butylether) prodotto dal bioetanolo, biogas.

caratteristiche: produzione e applicazioni, già avviate su larga scala industriale in paesi come il Brasile e gli Stati Uniti, presentano margini di miglioramento riguardo la riduzione dei costi di produzione, l'ottimizzazione del bilancio energetico, l'incremento dei rendimenti energetici dei motori e l'aumento delle percentuali di utilizzo in miscela con i combustibili fossili.

problematiche: poiché si tratta di prodotti che sono in realtà commestibili per gli esseri umani, la produzione di bioetanolo da biocarburanti di prima generazione è un argomento controverso dal punto di vista etico (=consumo di risorse naturali); inoltre si hanno basse rese di produzione per unità di superficie con conseguente impiego di vaste aree di terreno coltivabile.



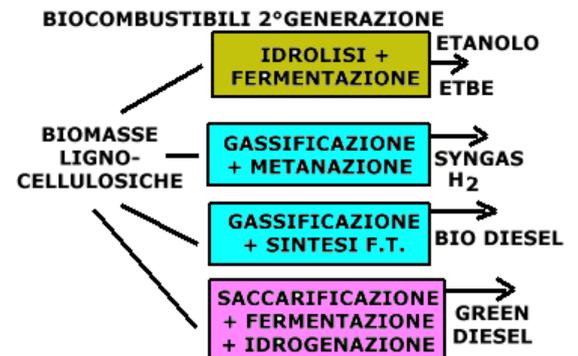
3.2- biocombustibili di 2° generazione:

→ da biomassa residua agricola

biomassa : residui agricoli erbacei, paglia, paglia di mais, biomasse residuali e materie prime lignocellulosiche = contengono cellulosa emicellulosa lignina, da scomporre in zuccheri, utilizzando enzimi adatti, dopo pre-trattamento per fare in modo che la cellulosa divenga facilmente demolibile dagli enzimi (lignina non digeribile).

prodotti : (vedi schema preced.) bioetanolo, biodidrogeno, syngas, biometano, biodimetiltere, bio-MTBE (Biomethyl-ter-butylether), bio-butanolo, diesel sintetico (ottenuto attraverso la reazione Fischer-Tropsch).

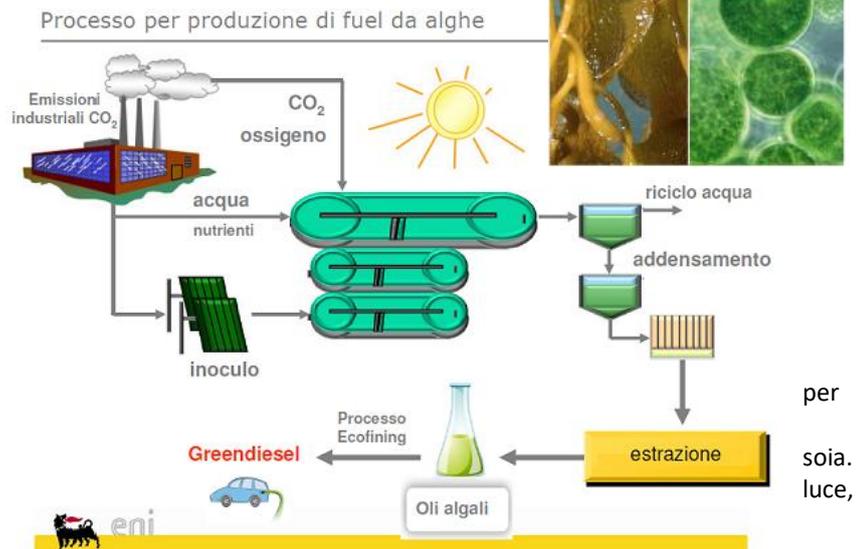
problematiche : processo considerato eticamente accettabile (uso di sostanze non direttamente alimentari) ma molto difficile tecnicamente: la produzione non ancora applicabile su scala industriale (impianti sperimentali). Questi biocombustibili sono considerati molto promettenti, come strumento concreto per la riduzione del costo di produzione dei biocarburanti.



3.3- biocombustibili di 3° generazione:

→da biomassa modificata, da macro-micro alghe (→olio algale→energia)

i biocarburanti di terza generazione, possono essere considerati un "sottoinsieme" di quelli di 2°, ancora più sostenibili in quanto ottenuti da produzione e miglioramento di alcune colture speciali (p.es. alghe) che utilizzano terreni marginali, come quelli desertici, o addirittura il mare; alcune specie di alghe sono costituite circa il 50% da lipidi, dai quali si può estrarre un olio vegetale con caratteristiche simili a quelle dell'olio di Lle alghe, per crescere, necessitano principalmente di acqua, nutrienti (azoto e fosforo) e soprattutto di CO₂.



per
soia.
luce,

La 3° generazione di biocarburanti cerca inoltre di migliorare la **qualità delle materie prime**: progettare colture in grado di aumentare la resa; sono stati creati dagli scienziati alberi di pioppo con bassi contenuti di lignina per rendere il processo di lavorazione più facile. I ricercatori hanno mappato il genoma di sorgo e di mais, e sono in grado poter consentire modifiche genetiche per gli agronomi per affinare il controllo della produzione di olio. Monsanto e ADM lavorano alla modificazione genetica, insieme alla Arborgen in gradi di rendere il “design” degli alberi più facilmente lavorabile. Le facili critiche incorrono nell’eticità delle operazioni di modifica genetica.

VANTAGGI: Assenza di competizione con suolo e acqua -Possono utilizzare acque reflue e emissioni di CO2 come fonti di nutrienti - Possono utilizzare acque salmastre -Elevata produttività rispetto alle biomasse terrestri

PROBLEMI: Coltivazione adatta solo per zone ad elevato irraggiamento; sezione a valle della biomassa complesso e costoso (la densità cellulare in uscita dagli stagni è $\cong 1 \text{ g/dm}^3$ peso secco); elevato costo di produzione dell’olio algale.

3.4- biocombustibili di 4° generazione:

→ da microrganismi modificati

Quando si parla invece di 4° generazione di biocarburanti, si parla di microrganismi geneticamente modificati in grado di catturare grandi quantità di CO2, **microbi**, in modo tale che questi come rifiuto producano combustibile. La chiave per l’intero processo è l’utilizzo del gas serra CO2, un sistema che rende la produzione di biocarburante di 4° generazione un processo davvero in “negativo”. Tuttavia, l’anello debole ancora della catena risulta nella tecnologia in grado di catturare la CO2 pura per fornirlo ai microbi. Craig Venter, con la sua Synthetic Genomics spiega che è in grado di progettare organismi in grado di inalare le emissioni di CO2 eliminando combustibili utilizzabili dall’uomo. Vedremo in questi mesi se questa opportunità possa diventare veramente una realtà in termini di efficienza e di risparmio.

3.5. – PRODUZIONE DI BIODIESEL – PROCESSI E CONFRONTI:

VANTAGGI: assenza di zolfo e idc.IPA- migliore combustione e riduzione emissioni CO CxHy PM10 – biodegradabile- miscele di oli ottenute dal petrolio contenenti basse percentuali di biodiesel, danno un prodotto con ottime prestazioni – BIODIESEL

P.C.=32MJ/Kg; DIESEL P.C.=40MJ/Kg;

SVANTAGGI: prodotto ossigenato (biodiesel)-limitata stabilità a ossidazione-non ottimale a freddo –solvente –emissioni NOx superiori al diesel- limite al 7% nel blending - minore potere calorifico-

BIOMASSE PIU’ UTILIZZATE ATTUALMENTE: (vedi processi descritti in precedenza)

- **piante OLEAGINOSE** (olio di colza, soia, girasole)→**estrazione**→**transesterificazione**→purificazione→**biodiesel FAME** [palma, jatropha, cocco in Asia, di colza in Europa, di soia in Nord America e Sud America, di palma e jatropha in Africa, in Giappone, Australia e Canada sono utilizzati grassi animali, in Germania, Austria e Cina oli di friggitorie, oli di pesce in Norvegia e Canada ed in Nuova Zelanda alghe, che crescono in bacini alimentati da impianti di trattamento acque. Le maggiori rese per ettaro di semi oleosi sono quelle derivate dalle palme, seguite dalla jatropha]
- **biomasse LIGNO-CELLULOSICHE** →**saccarificazione** → **zuccheri** → **fermentazione**(lieviti oleag.) → **lisi/estrazione**→**idrogenazione** → **GREEN diesel**
- **RIFIUTI ORGANICI** (FORSU...)→**liquefazione**→oli→**idrogenazione**→**BIO OLIO**
- **RIFIUTI DI MATERIE PLASTICHE**: per **cracking** termico o catalitico si ottiene un combustibile **diesel** (WTL waste to liquid). I rifiuti ottimali per ottenere un ottimo diesel sono quelli costituiti da poliolefine

 DIESEL E BIODIESEL CONFRONTI	DIESEL BTZ	BIO-DIESEL FAME	GREEN-DIESEL Ecofining™
Oxygen Content, %	0	11	0
Specific Gravity	0.84	0.88	0.78
Sulfur content, ppm	<10	<1	<1
Heating Value MJ/kg	43	38	44
Cloud Point, °C	0	-5 to +15	- 10 A +20
CFPP, °C	-3	-9 to +9	- 13 A + 17
Distillation, °C	200 to 360	340 to 370	200 A 320
Polyaromatics, %wt	11	0	0
Cetane	51	50-65	70 - 90
Oxidation Stability	Baseline	Poor	Baseline

N.B.: GREEN-DIESEL qualità superiori al FAME; COMPATIBILE CON DIESEL MINERALE COMPATIBILE CON MOTORI DIESEL CONVENZIONALI

ANNOTAZIONI su BIOCMBUSTIBILI:

- **DIMETILETERE** (DME, da gassificazione BTL): può essere un buon sostituto per l’olio diesel, avendo un indice di cetano fra 55-60. Impianti sono in costruzione in Cina, Iran ed altri sono previsti in Giappone. Secondo la Volvo, che ha provato su strada il DME, questo combustibile, anche in Europa, può essere un buon sostituto del diesel, realizzando solo modifiche del sistema di iniezione ed il suo uso ha il vantaggio di ridurre drasticamente le emissioni tossiche.

-l'olio di derivazione agricola non può essere utilizzato direttamente negli attuali motori diesel, a meno di miscelarlo in piccole quantità (questo in Europa è fortemente sconsigliato) o di realizzare modifiche nel motore, attualmente può essere utilizzato solo in trattori ed in macchine agricole.

- **BIOETANOLO**: vedi documento a parte nel sito.

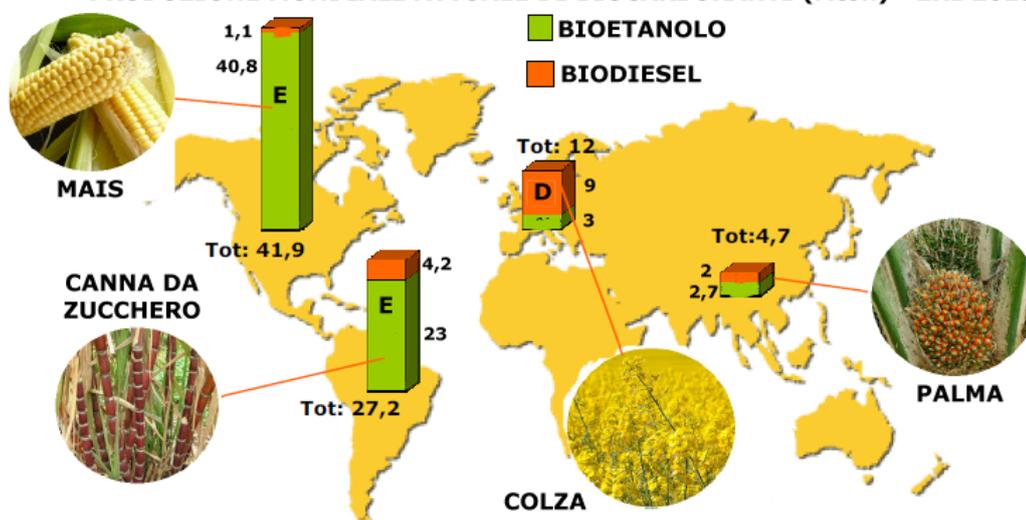
[INIZIO]

APPENDICI: -----

BIOCOMBUSTIBILI E BIO-TECNOLOGIE

BIOCOMBUSTIBILI DI I° GENERAZIONE			TECNOLOGIE
BIO COMBUSTIBILI	NOME SPECIFICO	MATERIE PRIME	TECNOLOGIE DI PRODUZIONE
OLI VEGETALI PURI	OLI VEGETALI PURI- STRAIGHT	COLTURE OLEAGINOSE: COLZA PALMA SOIA RICINO JATROPHA...	ESTRAZIONE A FREDDO IN PRESSIONE
BIODIESEL	BIODIESEL DA COLTURE ENERGETICHE – BIODIESEL DA RIFIUTI GREEN-DIESEL	COLTURE OLEAGINOSE: COLZA PALMA SOIA RICINO JATROPHA... OLI VEGETALI ESAUSTI	ESTRAZIONE A CALDO-FREDDO IN PRESSIONE - PURIFICAZIONE TRANSESTERIFICAZIONE - IDROGENAZIONE
BIOETANOLO	BIOETANOLO CONVENZIONALE	COLTURE ZUCCHERINE / AMIDACEE CANNA BARBABIETOLA/ CEREALI	IDROLISI FERMENTAZIONE
BIOGAS	BIOGAS BIO-METANO	BIOMASSA UMIDA – REFLUI E RESIDUI ORGANICI	DIGESTIONE ANAEROBICA UPGRADING
BIO-ETBE	BIO-ETBE	BIOETANOLO	SINTESI CHIMICHE
BIOCOMBUSTIBILI DI II° GENERAZIONE			TECNOLOGIE
BIOETANOLO	BIOETANOLO CELLULOSICO	MATERIALE LIGNO-CELLULOSICO SORGO CANNA RIFIUTI ORGANICI MICROALGHE	IDROLISI ENZIMATICA FERMENTAZIONI AVANZATE
BIODIESEL	BTL DIESEL - FISHER-TROPSCH DIESEL - HYDROBIODIESEL BIO-OLIO - BIOFUELS	MATERIALE LIGNO-CELLULOSICO RESIDUI SRF (forestali) -FORSU MICROALGHE	PIROLISI GASSIFICAZIONE SINTESI CHIMICHE LIQUEFAZIONE
BIOGAS	GAS NATURALE SINTETICO SNG BIOSYNGAS	MATERIALE LIGNO-CELLULOSICO REFLUI RESIDUI ORGANICI	PIROLISI GASSIFICAZIONE
BIOIDROGENO	BIOIDROGENO	MATERIALE LIGNO-CELLULOSICO RIFIUTI ORGANICI	GASSIFICAZIONE E SINTESI PROCESSI BIOLOGICI
ALTRI	BIOMETANOLO	MATERIALE LIGNO-CELLULOSICO	GASSIFICAZIONE E SINTESI
	BIOBUTANOLO	MATERIALE LIGNO-CELLULOSICO	FERMENTAZIONI
	BIO DME	MATERIALE LIGNO-CELLULOSICO	GASSIFICAZIONE E SINTESI
BIOCOMBUSTIBILI DI III°/IV° GENERAZIONE			TECNOLOGIE
OLI VEGETALI PURI	BIOOLIO	ALGHE	ESTRAZIONE
BIODIESEL	BIODIESEL DA ALGHE	ALGHE - MICROBI	ESTRAZIONE ESTERIFICAZIONE
BIOETANOLO	BIOETANOLO	ALGHE	FERMENTAZIONI
BIOIDROGENO	BIOIDROGENO DA ALGHE	ALGHE VERDI- MICROBI	GASSIFICAZIONE E SINTESI PROCESSI BIOLOGICI

PRODUZIONE MONDIALE ATTUALE DI BIOCARBURANTI (Mton) - ENI 2013



CONFRONTO TRA TECNOLOGIE UPGRADING A BIO-METANO

 POLITECNICO DI MILANO DIPAR. Sez. Ambientale	Lavaggio con acqua PWA	Lavaggio con solventi	Lavaggio con ammine DMEA	PSA	Processi a membrane
QUALITA' BIO CH4	>97	>96	>99	>96	94-96
PERDITE % CH4	<1-3	2-4	<0,1	2-10	<10
CONSUMO ENERGIA KWh/m3 CH4 grezzo	0,25/0,29	<0,33	<0,12-0,15	0,25-0,30	0,20
COMPLESSITA' IMPIANTO	no	si	si	si	no
DIFFUSIONE COMMERCIALE	++	+	++	++	-
UTILIZZO REAGENTI	no	si	si	no	no (AP) si (BP)
NECESSITA' PRETRATTAMENTI	no	si	si	si	si
RIMOZIONE CONTESTUALE INQUINANTI	si	no	no	no	si

[INIZIO]

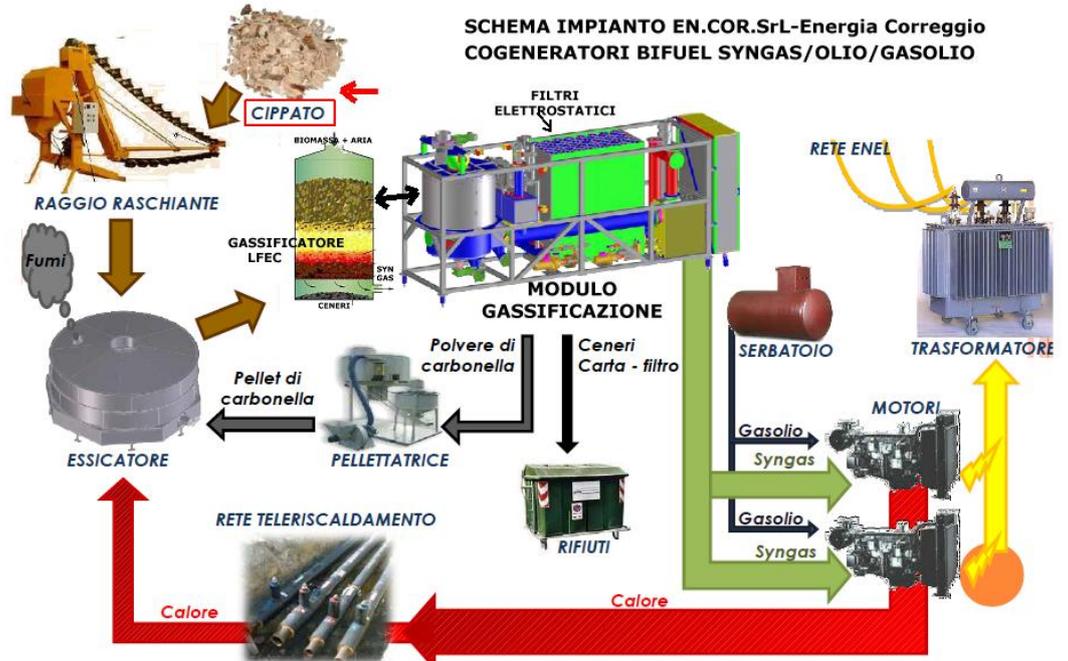
TECNOLOGIE BIOMASSE – APPLICAZIONI INDUSTRIALI:

IMPIANTO GASSIFICAZIONE BIOMASSE

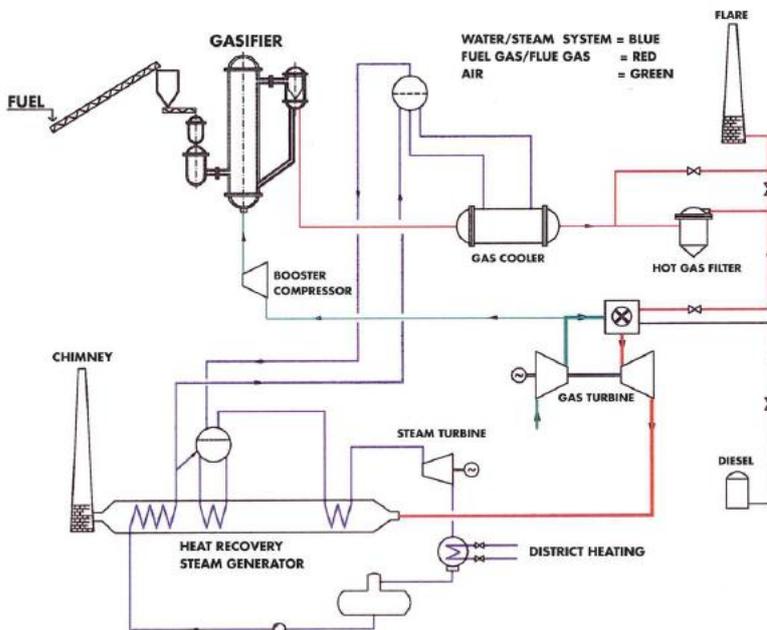
LIGNO-CELLULOSICHE

(ditta En.Cor. Srl - Correggio):

T=100°-1300°C;
 syngas:H₂14% CO 17% CO₂13%
 CH₄3,2% N₂53%
 Biomassa in: 1,25 MWh;
 Potenza prodotta Modulo:
 0,89MWh; resa 80%;
 produzione
 en.elettrica/anno:2000 MWh;
 en.termica:646kWh;



IMPIANTO DEL VÄRNAMO BIOMASS GASSIFICATION CENTRE (T=950°C p=18 bar):

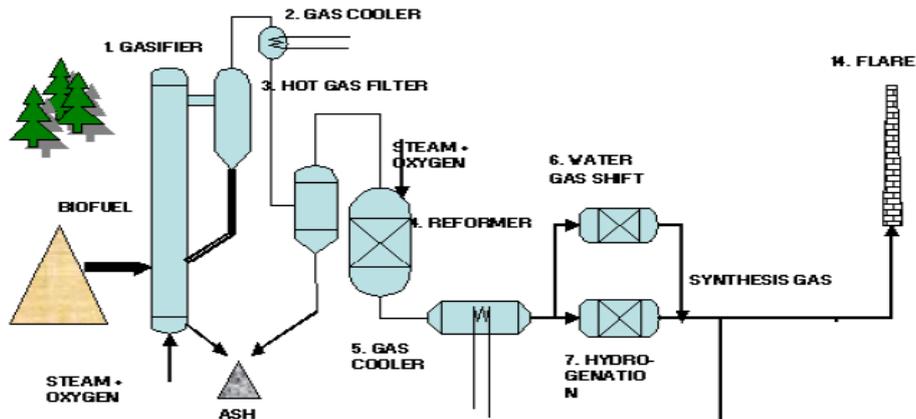


IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE VÄRNAMO - SVEZIA



IMPIANTO GASSIFICAZIONE A IDROGENO: 18MWth; H₂:3500Nm³/h;

IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE A IDROGENO VARNAMO 2008 - SVEZIA - 18MWth



IDROGENAZIONE OLI VEGETALI A BIODIESEL:

La tecnologia UOP/ENI Ecofining™: il primo impianto



Diamond Green Diesel (Darling-Valero JV), Louisiana USA:

- 500 kt/y di grassi animali e olio usato a 400 kt/y di green diesel and 65 kt/y LPG e Naphta.
- Realizzato accanto ad una raffineria in modo da valorizzarne gli assets.
- In produzione dal giugno 2013.

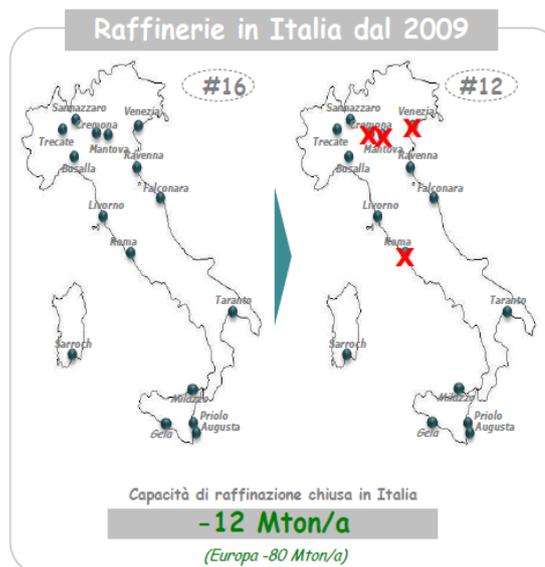


IDROGENAZIONE OLI VEGETALI A BIODIESEL ↓

LIQUEFAZIONE DI RIFIUTI ORGANICI (FORSU) ↓

Il progetto Green Refinery di Venezia

- Il progetto *Green Refinery*, è incentrato sulla **conversione** delle due unità di idrosolforazione gasoli esistenti in un'unità **ECOFINING™**.
- La bioraffineria processerà cariche costituite da biomasse oleose producendo biocarburanti di elevata qualità, principalmente *Green Diesel*, ma anche altre basi bio come *Green Nafta* e *Green GPL*.
- La Bioraffineria è in marcia da Aprile 2014, producendo globalmente circa 360.000 ton/anno di biocarburanti.
- Nella prima metà del 2015 raggiungerà la sua massima capacità produttiva, producendo circa 500.000 ton/anno di biocarburanti.
- Il nuovo assetto "bio" porterà ad un significativo miglioramento del quadro ambientale.



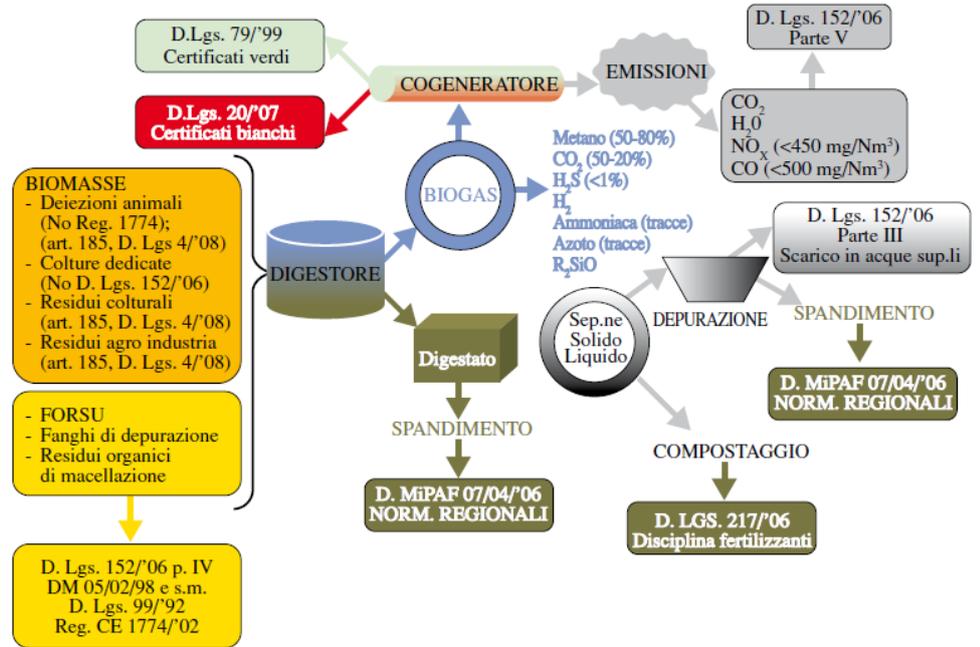
Processo di liquefazione dei rifiuti organici



Pilota Waste to Fuel presso il Centro Ricerche per le Energie non Convenzionali - Istituto Eni Donegani (Novara)

PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA DI BIOMASSE UMIDE:

Schematizzazione del processo di digestione anaerobica e principali normative di riferimento (da Reg.Marche - filiera BIOGAS - www.assam.marche.it)



ALTRI RIFERIMENTI NORMATIVI:

DLgs 387/03 Attuazione della direttiva 2001/77/CE relativa alla promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti energetiche rinnovabili nel mercato interno dell'elettricit " dell'elettricit " ;
 Dlgs 152/06 Norme in materia ambientale e suoi correttivi tra cui il D.Lgs. 128/2010;

Specie dedicate alla produzione di energia

