

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Analisi di sostenibilità energetica di tecnologie per la produzione di biometano



Relatore

Prof. Bernardo Ruggeri

Correlatore

Dott. Carlos Enrique Gomez Camacho

Candidato

Lorenzo Stenta

Ottobre 2019

Alla mia Famiglia

INTRODUZIONE

| | |
|---|---------|
| CAPITOLO 1 - DAL BIOGAS AL BIOMETANO | pag. 1 |
| 1.1 Cenni sul biogas | pag. 1 |
| 1.2 Trattamenti preliminari sul biogas | pag. 4 |
| 1.3 Tecnologie di desolforazione | pag. 5 |
| 1.3.1 Desolforazione mediante precipitazione del solfuro | pag. 5 |
| 1.3.2. Desolforazione attraverso lavaggio biologico | pag. 5 |
| 1.3.3. Lavaggio chimico attraverso ossidazione | pag. 6 |
| 1.3.4. Adsorbimento tramite ossidi di metallo o carbone attivo | pag. 7 |
| 1.4 Rimozione finale degli inquinanti | pag. 8 |
| | |
| CAPITOLO 2 - TECNOLOGIE PER L'UPGRADING | pag. 9 |
| 2.1 Tecnologie di upgrading del biogas e produzione di biometano | pag. 9 |
| 2.1.1 Lavaggio fisico con acqua pressurizzata | pag. 10 |
| 2.1.2 Lavaggio fisico con composti organici | pag. 12 |
| 2.1.3 Lavaggio chimico con ammine | pag. 13 |
| 2.1.4 Adsorbimento a pressione oscillante (PSA) | pag. 15 |
| 2.1.5 Tecnologia a membrana | pag. 17 |
| 2.1.6 Tecnologia criogenica | pag. 18 |
| 2.1.7 Arricchimento in situ | pag. 19 |
| 2.2 Il ruolo del gas di scarico | pag. 19 |
| | |
| CAPITOLO 3 - SISTEMI DI UPGRADING: DIFFUSIONE, SPECIFICHE TECNICHE E COSTI | pag. 21 |
| 3.1 Dislocazione delle installazioni di upgrading | pag. 21 |
| 3.2 Numero di installazioni di upgrading per tipologia | pag. 22 |
| 3.3 Sviluppo temporale delle installazioni di upgrading | pag. 23 |
| 3.4 Confronto tra diverse tecnologie di upgrading del biogas | pag. 23 |
| 3.5 Analisi tecnica | pag. 24 |
| 3.6 Analisi economica ed energetica | pag. 26 |
| 3.7 Parametri di lavoro | pag. 27 |
| 3.8 Costi specifici delle diverse tecnologie per l'upgrading di biogas | pag. 28 |
| 3.9 Costi totali | pag. 29 |

CAPITOLO 4 - NORMATIVE PER LA PRODUZIONE

| | |
|--|---------|
| DI BIOMETANO | pag. 31 |
| 4.1 Specifiche di qualità del biometano per l'immissione in rete | pag. 32 |
| 4.2 Specifiche di qualità per il biometano nell'immissione nei trasporti | pag. 33 |

CAPITOLO 5 - ANALISI DI SOSTENIBILITÀ ENERGETICA

| | |
|---|---------|
| 5.1 Premessa | pag. 35 |
| 5.2 Concetto di energia utile | pag. 35 |
| 5.3 Steps dell'analisi di sostenibilità energetica | pag. 37 |
| 5.4 Concetto di ESI: "Energy Sustainability Index" | pag. 37 |
| 5.5 Concetto di EROI: "Energy Return of Investment" | pag. 38 |
| 5.5.1 Definizione di energia indiretta | pag. 38 |
| 5.5.2 Importanza dell'EROI | pag. 41 |
| 5.6 Concetto di EPT: "Energy Payback Time" | pag. 41 |

CAPITOLO 6 - ELABORAZIONE DEI CALCOLI

| | |
|---|---------|
| 6.1 Premessa | pag. 43 |
| 6.2 Adsorbimento a pressione oscillante (PSA) | pag. 44 |
| 6.2.1 Considerazioni preliminari | pag. 44 |
| 6.2.2 Parametri operativi | pag. 45 |
| 6.2.3 Dimensione delle apparecchiature di lavoro | pag. 45 |
| 6.2.4 Calcolo dell'ESI | pag. 46 |
| 6.2.5 Calcolo dell'EROI | pag. 46 |
| 6.2.6 Calcolo dell'EPT | pag. 47 |
| 6.3 Tecnologia a lavaggio con acqua pressurizzata | pag. 48 |
| 6.3.1 Considerazioni preliminari | pag. 48 |
| 6.3.2 Parametri operativi | pag. 49 |
| 6.3.3 Dimensione delle apparecchiature di lavoro | pag. 49 |
| 6.3.4 Calcolo dell'ESI | pag. 50 |
| 6.3.5 Calcolo dell'EROI | pag. 50 |
| 6.3.6 Calcolo dell'EPT | pag. 51 |
| 6.4 Tecnologia a lavaggio chimico con ammine | pag. 52 |
| 6.4.1 Considerazioni preliminari | pag. 52 |
| 6.4.2 Parametri operativi | pag. 54 |
| 6.4.3 Dimensione delle apparecchiature di lavoro | pag. 54 |

| | |
|---|---------|
| 6.4.4 Calcolo dell'ESI | pag. 54 |
| 6.4.5 Calcolo dell'EROI | pag. 55 |
| 6.4.6 Calcolo dell'EPT | pag. 56 |
| 6.5 Riepilogo dei risultati | pag. 57 |
| | |
| CAPITOLO 7 – CONCLUSIONI | pag. 59 |
| 7.1 Diagramma dell'ESI | pag. 60 |
| 7.2 Diagramma dell'EROI | pag. 61 |
| 7.3 Diagramma dell'EPT | pag. 62 |
| | |
| LISTA DEI SIMBOLI PRINCIPALI | pag. 63 |
| | |
| BIBLIOGRAFIA | pag. 65 |
| | |
| RINGRAZIAMENTI | pag. 67 |

INTRODUZIONE

Nell'ultimo decennio si è potuto osservare, su scala mondiale, un netto aumento di impianti per l'upgrading di biogas, specie in Europa, per la produzione di biometano, e ciò per rispondere all'esigenza di trovare una fonte di energia rinnovabile, alternativa rispetto a quella ottenuta dai combustibili fossili, altamente inquinanti. Il biometano, infatti, attraverso una minore emissione di gas serra, garantisce una netta riduzione del tasso d'inquinamento, il che si traduce in un maggior rispetto dell'ambiente. Un fattore altrettanto importante riguarda l'immissione del biometano nella rete e nei trasporti; relativamente a questi ultimi si può così dare una concreta risposta alla crisi energetica riguardante il fuel. Molto diffuso è diventato quindi il concetto di biometano, fonte di energia ottenuta direttamente tramite trattamenti di upgrading, effettuati sul biogas prodotto a sua volta da impianti di digestione anaerobica, alimentati, in genere, da scarti di macellazione, deiezioni bovine e sottoprodotti agricoli. Il biogas, infatti, avendo una concentrazione in volume di metano compresa tra il 40% e il 70%, non raggiunge gli standard di purezza richiesti dalle normative vigenti, per cui deve essere purificato attraverso unità di upgrading. Attualmente le tecnologie in grado di produrre biometano sono varie, anche se alcune sono ancora in fase di sviluppo poiché, per l'immissione di questo gas nella rete e nei trasporti, devono essere rispettati determinati standard di purezza, così come previsto dalla legislazione, valori che non tutti i processi, presenti sul mercato, sono in grado di garantire. Tra le tecnologie più efficienti si annoverano sicuramente quelle caratterizzate da assorbimento fisico (come il lavaggio con acqua pressurizzata o solventi organici), quelle ad assorbimento chimico (come il lavaggio con le ammine o con solventi inorganici), quelle ad adsorbimento a pressione oscillante (il sistema PSA, in cui si utilizzano colonne riempite con zeoliti) e infine quelle utilizzando sistemi basati sulla permeazione di gas (come la tecnologia a membrana). Altre, come la tecnologia criogenica e quella ad ultrasuoni, sono ancora in fase di sviluppo. L'obiettivo principale, in tutti questi processi, è il medesimo: ottenere la maggiore concentrazione possibile di metano dal biogas attraverso l'eliminazione dell'anidride carbonica e di altri inquinanti minori, per garantire una corrente in uscita con un'elevata concentrazione di metano. Molto spesso, prima che avvenga il trattamento di upgrading, sono necessari trattamenti preliminari sul biogas, al fine di eliminare altre sostanze, come ad esempio l'acido solfidrico, che possono ridurre nettamente l'efficienza di produzione di biometano a valle. Si può dire che, in generale, non c'è una tecnologia nettamente migliore delle altre: la prevalenza dell'una rispetto all'altra dipende fortemente da fattori come ad esempio il contesto locale e il reperimento delle materie prime. Detti sistemi si differenziano tra loro mediante diversi parametri di processo: lavorano, infatti, a temperature e a pressioni variabili e ciascuna è caratterizzata da consumi di energia elettrica e/o termica specifici; differenti sono anche le apparecchiature e le materie prime utilizzate all'interno del processo globale. Tutto ciò si riflette sui costi economici ed energetici dei diversi processi. A parte il contesto economico, questo lavoro di tesi nasce dall'esigenza di analizzare e confrontare tra loro le tre tecnologie più prestanti e diffuse sul mercato (lavaggio con acqua pressurizzata, lavaggio chimico con ammine e adsorbimento a pressione oscillante), al fine di poter stabilire la più efficiente dal punto di vista energetico e quindi caratterizzata da una maggiore sostenibilità. La valutazione avviene tramite il calcolo di indici come l'ESI (Energy sustainability index) e l'EROI (Energy return of investment) in cui, per ciascuna tecnologia presa in esame, si considerano tutti i flussi di energia coinvolti.

Capitolo 1 - Dal biogas al biometano

1.1 Cenni sul biogas

Il biogas viene identificato come il prodotto finale della digestione anaerobica, condotta tramite l'uso di fermentatori anaerobici e di biomasse. I prodotti finali di tale processo sono il digestato, contenente la parte non degradabile del sistema, e il biogas. La composizione di quest'ultimo viene descritta nella Tabella 1.1.

Tabella 1.1 Composizione del biogas.

| Sostanza chimica | % in volume |
|------------------|-------------|
| CH ₄ | 65,0 |
| CO ₂ | 30,0 |
| H ₂ O | 1,9 |
| N ₂ | 1,8 |
| H ₂ S | 0,6 |
| O ₂ | 0,5 |
| Mercaptani | 0,2 |

Il principale vantaggio del biogas è che esso, trasformato a seguito di purificazione in biometano, non contribuisce all'immissione di nuovi gas serra nell'atmosfera, riducendo così il cosiddetto effetto serra. In pratica i gas serra possono essere attraversati dalla luce solare, ma poi trattengono gran parte della radiazione infrarossa riflessa dalla superficie terrestre, causando così il riscaldamento globale. Un ulteriore vantaggio, derivante dalla produzione di biogas, è la presenza di digestato, considerato il miglior fertilizzante esistente. L'utilità principale del biogas è quella di produrre energia elettrica quando, a seguito dell'immissione all'interno di un cogeneratore, viene bruciato in un motore, in cui si converte l'energia meccanica in energia elettrica. Buona parte di quest'ultima viene poi venduta in rete, mentre una minima parte viene utilizzata per sopperire al consumo dello stesso impianto; è inoltre recuperato anche il calore di combustione che sarà poi utilizzato per provvedere alle esigenze dei vari edifici. Un'ulteriore soluzione consiste nel condurre un upgrading del biogas, finalizzato, a seguito di purificazione (attraverso cui il metano viene separato dall'anidride carbonica e da tutti gli altri inquinanti), a produrre il biometano. Quest'ultimo verrà poi utilizzato per un duplice scopo:

- sarà compresso e immesso nella rete di trasporto del gas naturale
- sarà utilizzato negli autotrasporti tramite un impianto di distribuzione

L'upgrading del biogas in biometano può essere visto come un forte elemento innovativo, poiché aggiunge a tutti i vantaggi, che il biogas già porta con sé, quelli relativi ad un approvvigionamento energetico, che risulta di fondamentale importanza, se si considera che l'Italia è tra i Paesi più dipendenti dall'UE proprio per il rifornimento energetico. La possibilità, poi, di poter stoccare indirettamente il metano si rivela fortemente vantaggiosa, visto appunto il suo elevato contenuto energetico. Si deve infine sottolineare il beneficio legato alla valorizzazione della FORSU all'interno di impianti di digestione anaerobica, attraverso cui si guadagna una sensibile riduzione dei costi di smaltimento oltre che un forte abbattimento dell'inquinamento ambientale, consentendo parallelamente ricavi dalla vendita

del biometano prodotto. Inoltre, come si è già detto, lo scarto proveniente dal fermentatore (digestato) viene utilizzato abbondantemente come fertilizzante nell'agricoltura, poiché presenta le caratteristiche di un compost di qualità. In altre parole, per i Comuni, in cui si effettua la raccolta differenziata, è possibile mettere a frutto una seconda valorizzazione energetica della frazione organica. Si tratta di una soluzione non solo conveniente dal punto di vista economico, ma anche maggiormente sostenibile dal punto di vista ambientale, perché attualmente lo smaltimento dei rifiuti costituisce un problema non indifferente per la Pubblica Amministrazione. Si registrano, infatti, difficoltà relative ai costi di raccolta, trattamento e smaltimento dei rifiuti, con un forte inquinamento nelle aree in cui sono dislocate le discariche.

Tecnologie differenti per produrre un flusso di biometano di qualità, sufficiente per essere utilizzato come carburante per autotrazione o da iniettare nella rete del gas naturale, sono già disponibili in commercio e hanno dimostrato di essere tecnicamente ed economicamente fattibili. Tuttavia si stanno ancora studiando metodi per poterle ottimizzare e sviluppare ulteriormente insieme ad altre tecnologie usate nel campo della purificazione del biogas. Tutti questi processi presentano pro e contro, dimostrando così che nessuna tecnologia offre la soluzione ottimale rispetto ad un'altra. La scelta economicamente migliore è fortemente condizionata dalla qualità e dalla quantità del biogas grezzo per l'upgrading, la qualità di biometano desiderata e l'utilizzazione finale di questo gas. Questa scelta deve essere fatta dal progettista e dall'operatore, pertanto la presente relazione vuole fungere da linea guida di supporto durante la fase di progettazione di un nuovo sito produttivo di biometano. Come accennato prima, l'upgrading del biogas riguarda la separazione di gas che termina con un flusso ricco di metano, grazie all'impiego di determinate specifiche tecniche. Questo processo comprende la separazione di anidride carbonica (con conseguente aumento del potere calorifico), l'essiccamento del gas, la rimozione di sostanze presenti in tracce, come ossigeno, azoto, idrogeno solforato, ammoniaca o silossani, nonché la compressione ad una pressione necessaria per l'utilizzo successivo del gas. Inoltre si effettuano a valle attività come l'odorizzazione (se iniettato in una rete del gas naturale locale a bassa pressione) o la regolazione del potere calorifico tramite dosaggio di propano. Questo è, in linea di massima, tutto ciò che succede a livello generale, mentre si prenderanno in considerazione i dettagli nei paragrafi successivi. Una breve panoramica, sulla separazione ed i flussi di gas coinvolti in uno schema base di upgrading di biogas, è riportata in Figura 1.1.

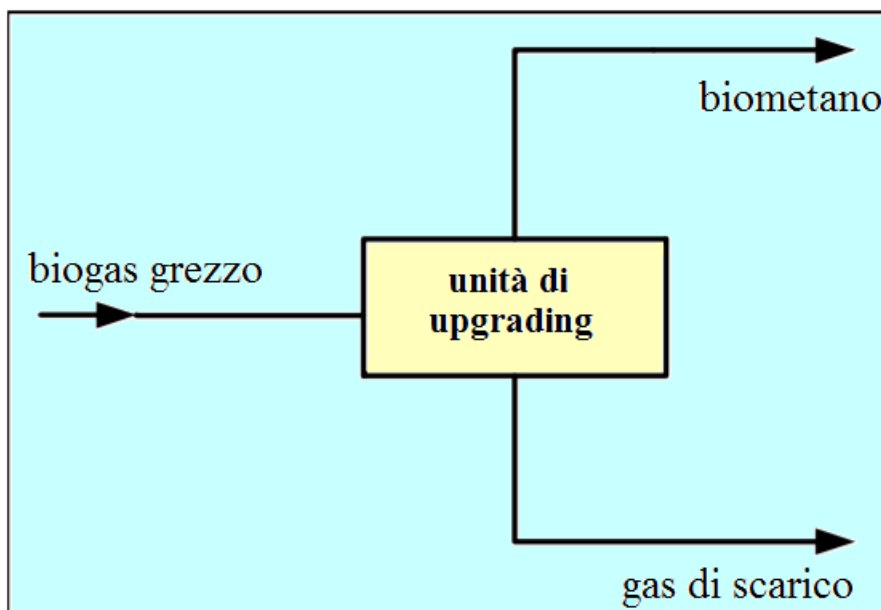


Figura 1.1 Unità di upgrading del biogas.

Il biogas grezzo, a seguito di purificazione, è sostanzialmente diviso in due correnti: il flusso di biometano (contenente prevalentemente metano) e il flusso di gas di scarico (contenente prevalentemente biossido di carbonio). Poiché nessuna tecnologia di separazione è perfetta, questo flusso di gas di scarico contiene ancora una certa quantità di metano, a seconda della tecnologia di recupero attivata. Se è permesso dalla normativa che questo flusso di gas possa essere immesso nell'atmosfera o se debba essere ulteriormente trattato, dipende dal contenuto di metano, dallo "slip" di metano dell'impianto di upgrading (quantità di metano nel gas di scarico rispetto alla quantità di metano nel biogas grezzo) e dalla situazione giuridica presso la centrale.

I paragrafi seguenti descrivono le tecnologie disponibili per le attività più importanti di upgrading di biogas, dando grande importanza anche ai trattamenti preliminari subiti dal biogas (desolfurazione, rimozione di acqua, ammoniaca e altre sostanze inquinanti), prima che questo attraversi l'unità di upgrading vera e propria. La Tabella 1.2 contiene la composizione del biogas, del gas di scarico e del gas naturale, in modo da poter confrontare i principali parametri da cui sono caratterizzati. La qualità di questo gas naturale sembra essere abbastanza rappresentativa della qualità del gas naturale disponibile in tutta l'Europa.

Tabella 1.2 Caratteristiche di biogas e gas di scarico [2].

| Parametro | Biogas | Gas di scarico | Gas naturale |
|--------------------------|------------|----------------|--------------|
| CH ₄ (vol%) | 60-70 | 35-65 | 99 |
| Altri idrocarburi (vol%) | 0 | 0 | 0,3 |
| H ₂ (vol%) | 0 | 0-3 | 0 |
| CO ₂ (vol%) | 30-40 | 15-50 | 0,1 |
| N ₂ (vol%) | Fino a 1 | 5-40 | 0,6 |
| O ₂ (vol%) | Fino a 0,5 | 0-5 | 0 |
| H ₂ S (ppm) | 0-4000 | 0-100 | 3 |
| NH ₃ (ppm) | Fino a 100 | Fino a 5 | 0 |

La percentuale di metano nel biogas dipende dalle condizioni di processo e, da come si può notare dalla tabella, oscilla in genere tra il 60% e il 70%. Compito dei processi di purificazione è quindi quello di innalzare la concentrazione di metano a valori superiori anche al 98% grazie ad un elevato recupero molare, ottenuto dall'eliminazione di tutte le altre sostanze presenti all'interno della miscela grezza. Ne consegue che il biometano non è altro che il prodotto finale a cui si giunge tramite una catena di operazioni meccaniche condotte sul biogas:

- TRATTAMENTI PRELIMINARI SUL BIOGAS: deidratazione, desolfurazione e rimozione di tutti i contaminanti indesiderati (silossani, polveri, ammoniaca, idrocarburi e principalmente acido solfidrico)
- UPGRADING DEL BIOGAS: abbattimento dell'anidride carbonica contenuta nel biogas purificato, per poter raggiungere gli standard qualitativi richiesti dalla rete del gas e dagli usi come biocombustibile
- PRODUZIONE DI BIOMETANO: prodotto finale ottenuto, contenente un'elevata concentrazione di metano (97% - 99,9%) che, a seconda della qualità, sarà poi immesso nella rete del gas oppure utilizzato come biocombustibile

1.2 Trattamenti preliminari sul biogas

In genere si comincia con la deidratazione, volta ad eliminare il vapor d'acqua, poiché esso potrebbe dare, a seguito di condensazione, corrosione verso le varie apparecchiature di processo; inoltre la presenza di vapor d'acqua contribuisce a diminuire significativamente il contenuto energetico del biometano che si otterrà se non rimosso. Questa dannosa componente viene quindi fatta condensare grazie ad un raffreddamento, condotto tra 2 e 5 gradi centigradi, e poi rimossa. Altri processi, utilizzati per la rimozione di vapor d'acqua (tuttavia meno efficaci), comprendono l'assorbimento in soluzioni a base di glicoli, il ricorso a sali igroscopici oppure l'utilizzo di carboni attivi che agiscono selettivamente nei confronti di questo componente. Spingendo il raffreddamento del biogas fino a -23°C si ottiene, analogamente al vapor d'acqua, la condensazione e l'eliminazione di ammoniaca (anch'essa fortemente corrosiva) e silossani, soprattutto perché questi ultimi potranno poi creare una serie di problemi durante la combustione nei motori a gas. Avendo ottenuto ciò, sebbene l'anidride carbonica sia il contaminante principale nel biogas grezzo durante la produzione di biometano, è stato dimostrato che la rimozione del solfuro di idrogeno può essere di importanza cruciale per la fattibilità tecnologica ed economica della catena di upgrading del gas: ciò dipende fortemente dal contenuto di zolfo nel substrato utilizzato all'origine. Il solfuro di idrogeno, a causa della sua natura acida, è un gas pericoloso e corrosivo (può infatti danneggiare nel tempo le apparecchiature di processo e abbassare così l'efficienza di lavoro) e deve essere rimosso dal gas prima di qualsiasi ulteriore utilizzo, che si tratti di immissione in rete o di produzione di metano-combustibile. Un certo numero di tecnologie è disponibile a tale scopo. A seconda del contesto locale dell'impianto di digestione anaerobica e dell'unità di produzione biometano, si deve attivare una tecnologia, se non addirittura una combinazione di due o anche più tecnologie di desolfurazione per il biogas, per realizzare una soluzione tecnicamente stabile ed economicamente competitiva. I metodi più importanti sono presentati nella sezione seguente.

1.3 Tecnologie di desolforazione

1.3.1 Desolforazione mediante precipitazione del solfuro

È assodato che, aggiungendo miscele liquide di diversi sali metallici al digestore o al serbatoio di miscelazione prima del digestore, come ad esempio il cloruro ferrico o il solfato di ferro, avviene una precipitazione del contenuto di zolfo del substrato attraverso la formazione di solfuro di ferro, che è quasi insolubile nel fermentatore di biogas. Il solfuro di ferro, così come l'idrogeno solforato e l'ammoniaca, si può quindi rimuovere dal biogas grazie alla desolforazione con precipitazione del solfuro.

Tale tecnologia è di facile applicabilità su impianti di digestione anaerobica, è semplice nel funzionamento e nel monitoraggio, nonché relativamente economica, richiedendo investimenti quasi nulli. È utile altresì come primo trattamento nell'eventualità in cui nel biogas sia presente una grande quantità di acido solfidrico. Va detto, comunque, che l'efficacia e la qualità del biogas, nel caso in cui questo sistema venga applicato, sono piuttosto limitate. Questa tecnologia è conveniente in molti casi di produzione di biogas e biometano, poiché è poco costosa ed affidabile.

L'applicazione di questa tecnologia è vantaggiosa se:

- il contenuto di idrogeno solforato è medio o elevato all'interno del biogas da trattare
- sono noti i substrati utilizzati per la produzione di biogas, così come il quantitativo di zolfo
- non sono necessari ulteriori costi di investimento

1.3.2 Desolforazione attraverso lavaggio biologico

L'ossidazione per opera di microrganismi chemioautotrofi, della specie *Thiobacillus* o *Sulfolobus*, permette la rimozione del solfuro di idrogeno. Vi è inoltre richiesta una certa quantità di ossigeno che viene aggiunta attraverso una piccola quantità di aria o di ossigeno puro (nel caso in cui si debbano ridurre al minimo i livelli di azoto) per la desolforazione biologica. Detto processo può avvenire direttamente all'interno del digestore, immobilizzando i microrganismi già presenti nel digestato naturale oppure utilizzando un'apparecchiatura esterna, ove il biogas passa dopo aver lasciato il digestore.

È un'apparecchiatura costituita da un filtro con un letto impaccato interno che, come un fango biologico, contiene i microrganismi immobilizzati. Il biogas viene miscelato con l'ossidante aggiunto, entra nel filtro percolando ed incontra un flusso di acqua mista a sostanze nutritive. Questi microrganismi, dopo aver ossidato il solfuro di idrogeno con l'ossigeno molecolare, trasformano il componente gassoso indesiderato in zolfo elementare o acqua o acido solforoso da smaltire insieme al flusso di scarico della colonna d'acqua.

È una tecnologia che prevede investimenti contenuti e bassi costi operativi, perciò è molto diffusa e la disponibilità degli impianti è elevata. Tuttavia, sebbene si tratti di un metodo semplice, stabile e vantaggioso soprattutto per il non coinvolgimento di sostanze chimiche, è stato dimostrato che è di difficile applicabilità laddove sia obbligatoria l'immissione costante in rete.

Con la desolforazione biologica si possono eliminare dal biogas alti quantitativi di idrogeno solforato, ma il sistema è assai poco adattabile alle fluttuazioni dell'idrogeno solforato nel biogas grezzo, pertanto questa non è la tecnologia migliore da adottare in presenza di elevate quantità di idrogeno solforato o fluttuazioni veloci in un impianto di digestione anaerobica.

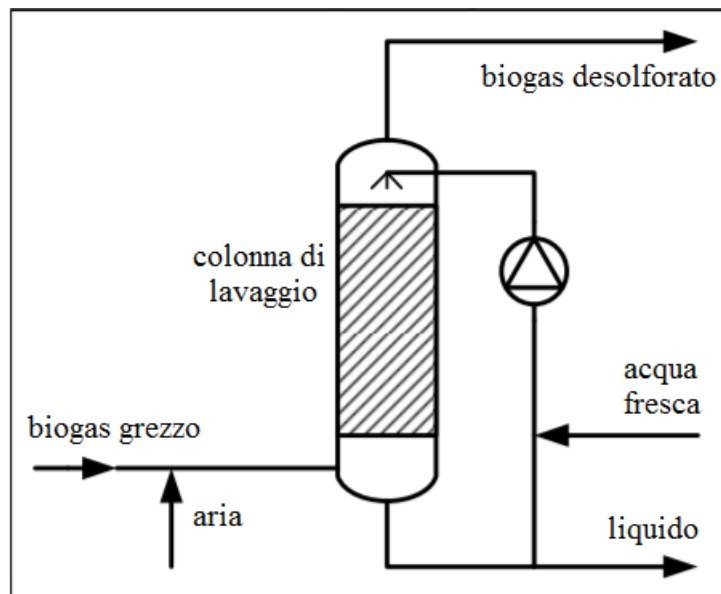


Figura 1.2 Schema rappresentante un impianto di lavaggio biologico al fine di desolforare il biogas grezzo (modificato da [2]).

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:

- è basso o moderato il contenuto di idrogeno solforato nel biogas grezzo
- sono minime le fluttuazioni del contenuto di idrogeno solforato nel biogas grezzo
- per la produzione di biogas, i substrati utilizzati non cambiano frequentemente
- ulteriori operazioni di upgrading non sono danneggiate dall'input di azoto al biogas
- ai fini dell'ossidazione, l'ossigeno puro è facilmente reperibile al posto dell'aria
- presso l'impianto di biogas è già disponibile la colonna dedicata al lavaggio biologico

1.3.3 Lavaggio chimico attraverso ossidazione

Uno dei metodi più antichi per la desolfurazione dei gas è l'assorbimento di acido solfidrico attraverso l'utilizzo di soluzioni caustiche, facenti quindi uso di idrossido di sodio; la selettività di separazione viene regolata tramite uno scrupoloso controllo del pH. Si ricorre a soluzioni caustiche per creare e mantenere un funzionamento dell'impianto con massimo assorbimento di acido solfidrico e minimo di anidride carbonica, onde ridurre il consumo di prodotti chimici. Con l'applicazione di un ossidante allo zolfo elementare si può ulteriormente aumentare la selettività verso l' H_2S solforato contro l'anidride carbonica: si aumenta così la velocità di idrogeno solforato, utilizzando ad esempio il perossido di idrogeno. Alla fine di questo trattamento si può ottenere un contenuto di idrogeno solforato inferiore a 50 ppm durante il funzionamento stabile, mentre il quantitativo restante è rimosso mediante adsorbimento su ossidi metallici. Questa tecnica ha una notevole controllabilità, un funzionamento stabile anche con forti fluttuazioni di qualità e quantità di biogas grezzo, costi specifici altamente competitivi con altre tecnologie esistenti, ma necessita di un elaborato controllo di processo e spiccata competenza nell'utilizzo di agenti chimici. Va presa in considerazione, se inizialmente nel biogas grezzo è presente un elevato contenuto di acido solfidrico.

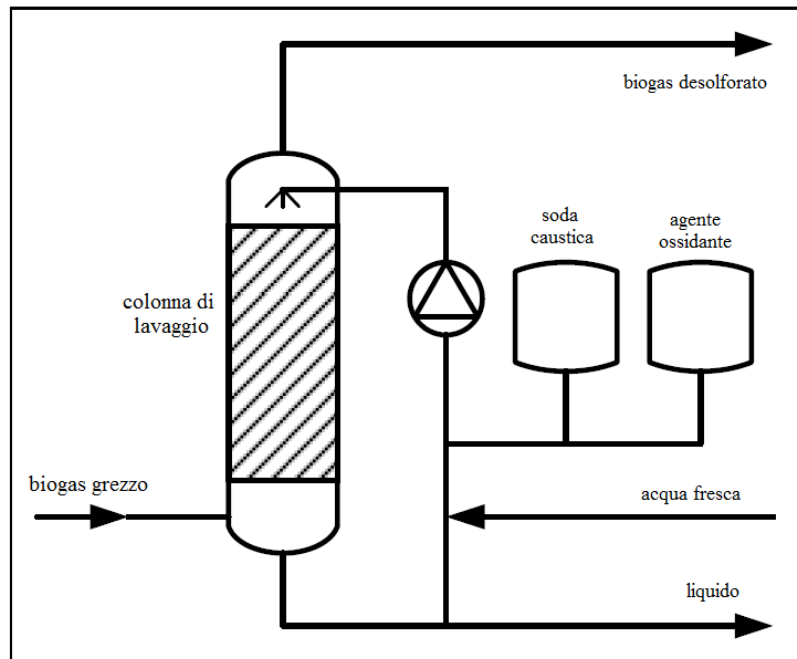


Figura 1.3 Schema di un impianto di lavaggio chimico con ossidazione per la desolforazione del biogas grezzo (modificato da [2]).

Questa tecnologia per la produzione di biometano risulta vantaggiosa se:

- nel biogas grezzo il contenuto di idrogeno solforato è medio o elevato
- nel biogas grezzo sono moderate o elevate le fluttuazioni del contenuto di idrogeno solforato
- per la produzione di biogas i substrati utilizzati cambiano frequentemente
- il funzionamento è altamente automatizzato con manodopera limitata e affidabile
- trattare agenti chimici non costituisce un pericolo per il personale operativo

1.3.4 Adsorbimento tramite ossidi di metallo o carbone attivo

L'idrogeno solforato è completamente rimosso dal biogas tramite l'adsorbimento sulla superficie di ossidi metallici come ossido di ferro, ossido di zinco, ossido di rame o su carbone attivo. Ovviamente il materiale utilizzato come adsorbente deve essere caratterizzato da una superficie specifica molto elevata. Qui, in corrispondenza dei pori superficiali, lo zolfo si lega come solfuro metallico con il rilascio di vapore acqueo. Quando il materiale adsorbente si satura, viene rimosso e sostituito con nuovo materiale. Solitamente, per aumentare l'efficienza di lavoro, si aggiunge una piccola quantità di ossigeno, al fine di legare più saldamente l'inquinante gassoso alla superficie. In alternativa, se non è consentito il dosaggio di ossigeno, si utilizza un carbone attivo impregnato. Questo metodo è estremamente efficiente, se si richiedono concentrazioni di acido solfidrico inferiori a 1 ppm.

Anche se i costi di investimento sono bassi, i costi complessivi specifici risultano molto alti, poiché il materiale adsorbente deve essere sostituito periodicamente.

Questo sistema, pertanto, è propriamente applicato solo per le operazioni in cui, alla fine del trattamento, si richiedono concentrazioni di zolfo prossime allo zero.

L'applicazione è vantaggiosa se:

- nel biogas grezzo il contenuto di idrogeno solforato è medio o basso
- si utilizza questa tecnologia soltanto per la desolforazione finale

1.4 Rimozione finale degli inquinanti

Lasciando il digestore, il biogas si satura di vapore acqueo, pertanto l'acqua condensa negli apparati e nelle tubazioni in modo tale che, unita ad ossidi di zolfo, può causare corrosione. Aumentando la pressione e diminuendo la temperatura, l'acqua si condenserà rispetto al biogas e sarà quindi possibile rimuoverla. Il raffreddamento può essere realizzato, utilizzando la temperatura ambiente (aria, suolo) o per raffreddamento elettrico (refrigerazione). L'acqua può anche essere rimossa mediante lavaggio con glicole o con adsorbimento su silicati, carbone attivo o setacci molecolari (zeoliti). Anche l'ammoniaca è solitamente separata quando il biogas viene essiccato mediante raffreddamento, vista la sua elevata solubilità nei liquidi. Inoltre, la maggior parte delle tecnologie per la rimozione dell'anidride carbonica sono selettive anche per la rimozione di ammoniaca. Un altro agente inquinante presente all'interno delle correnti di biogas da trattare è sicuramente il silossano, che può creare seri problemi durante la combustione nei motori a gas o negli impianti di combustione. È possibile rimuovere i silossani presenti nella corrente di biogas tramite raffreddamento, per adsorbimento su carbone attivo, alluminio attivato o gel di silice, per assorbimento in miscele di idrocarburi liquidi oppure utilizzando sottili filtri meccanici (0,01 μm - 1 μm). Particelle di queste sostanze possono essere infatti presenti nel biogas e gas di scarica e causare l'usura meccanica in motori a gas, turbine ed oleodotti.

Capitolo 2 - Tecnologie per l'upgrading

2.1 Tecnologie di upgrading del biogas e produzione di biometano

Attualmente sono disponibili sul mercato diverse tecnologie per la fase di upgrading del biogas, comprendente l'essiccazione del biogas grezzo, nonché la rimozione del biossido di carbonio e quindi il miglioramento del potere calorifico del gas prodotto. La sezione seguente presenta queste tecnologie. Successivamente, verrà discussa la rimozione di componenti minori o in tracce da biogas grezzo. In genere, queste operazioni di rimozione sono già incluse in tutti i sistemi di upgrading del biogas disponibili in commercio.

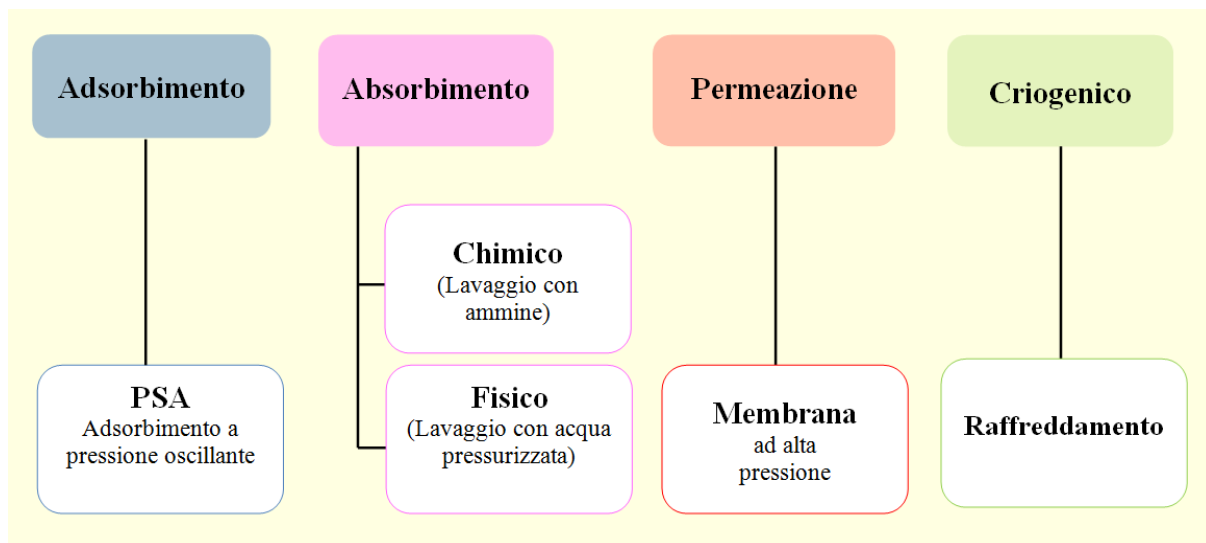


Figura 2.1 Principali sistemi e tecnologie di upgrading del biogas.

Il principio di separazione dell'assorbimento si basa sulla differente solubilità dei vari componenti del gas in una soluzione di lavaggio. In un impianto di upgrading che utilizza questa tecnica, il biogas grezzo entra in contatto con un liquido di lavaggio all'interno di una colonna di scrubbing, riempita con una guarnizione plastica per aumentare l'area di contatto tra le fasi e migliorare così l'efficienza di separazione. I componenti che devono essere rimossi dal biogas (soprattutto anidride carbonica) sono tipicamente molto più solubili nel liquido applicato rispetto al metano (circa 55 volte di più) e vengono così facilmente rimossi dal flusso di gas. Come risultato, il flusso di gas rimanente presenterà una più elevata concentrazione di metano, mentre il liquido di lavaggio in uscita dalla colonna sarà ricco di anidride carbonica. Per mantenere elevate le prestazioni di assorbimento, il liquido di lavaggio deve essere sostituito con liquido fresco o rigenerato (soluzione preferibile) in una fase separata (desorbimento o fase di rigenerazione). Infine si può dire che, essendo l'assorbimento un processo esotermico, sarà favorito a basse temperature e ad elevate pressioni. Attualmente sono disponibili tre diverse tecnologie di upgrading che fanno uso di questo principio fisico.

L'assorbimento fisico è regolato unicamente dalla legge di Henry $C=K \cdot H$, dove C rappresenta la quantità disciolta di un determinato componente (ad esempio la CO_2 che si vuole catturare) e K rappresenta la costante di Henry. Quest'ultima ha la funzione di regolare l'equilibrio liquido-gas e il suo valore è strettamente connesso all'affinità tra la sostanza che si usa come assorbente e ciò che si vuole catturare; essa diminuisce inoltre con l'aumentare

della temperatura, poiché, trattandosi appunto di un processo esotermico, la quantità di sostanza disciolta normalmente diminuisce. Infine il termine P rappresenta la pressione parziale a cui si trova il componente gassoso che si vuole catturare: più questo parametro è elevato, maggiormente sarà facilitata la separazione, anche se, al fine di contenere l'energia utilizzata, si deve comprimere la corrente a pressioni non oltre i 10 bar.

2.1.1 Lavaggio fisico con acqua pressurizzata

Gli inquinanti da catturare vengono legati alla soluzione di lavaggio, in questo caso l'acqua. La CO_2 , presentando una solubilità in acqua superiore a quella del metano, sarà maggiormente catturata e disciolta, come si è già detto, a basse temperature e a pressioni più elevate. Con questa tecnica, oltre al biossido di carbonio, è possibile ridurre anche la concentrazione di acido solfidrico e di ammoniaca residui nel flusso di biogas da trattare. La soluzione in uscita dalla colonna, poiché saturata di anidride carbonica, deve essere rigenerata: viene quindi pompata in una colonna di rigenerazione, in cui la pressione è bruscamente ridotta. In questa seconda colonna la soluzione da rigenerare incontra in controcorrente un flusso d'aria di stripping, a cui viene ceduta l'anidride carbonica disciolta. Così rigenerata, l'acqua, come liquido di lavaggio fresco, viene ritrasferita all'assorbitore.

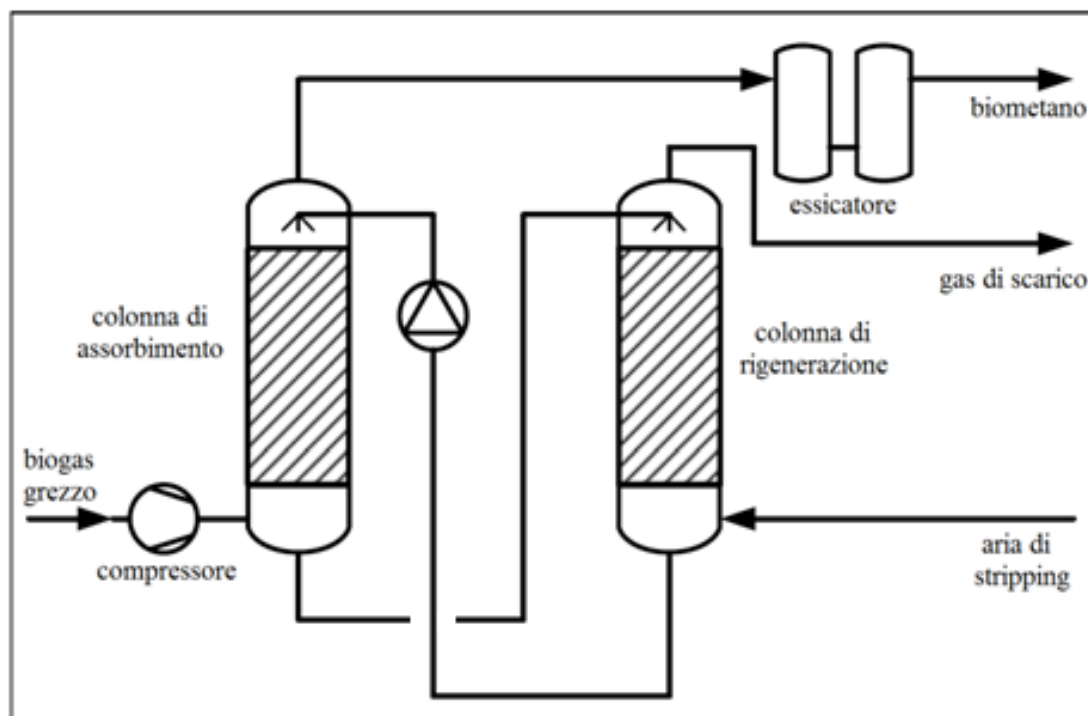


Figura 2.2 Schema di processo relativo al sistema di lavaggio con acqua pressurizzata condotto tramite assorbimento fisico (modificato da [2]).

Siccome i componenti dell'aria, ossigeno e azoto, vengono disciolti in acqua durante la rigenerazione, il biometano prodotto con questa tecnologia contiene sempre una minima percentuale di ossigeno e azoto. Il flusso di biometano, poi, risulta saturo di acqua, quindi la fase finale di upgrading prevede la presenza di un essiccatore. Questi due aspetti, come si vedrà di seguito, costituiscono gli svantaggi del sistema considerato.

Questa tecnologia per la produzione di biometano è vantaggiosa se:

- è accettabile un contenuto di ossigeno e azoto nel biometano insieme ad un minore potere calorifico
- l'impianto ha una capacità di medie o grandi dimensioni
- si può utilizzare il flusso di biometano direttamente a pressione di consegna, senza nessuna ulteriore compressione

Si possono altresì registrare vantaggi e svantaggi complessivi:

VANTAGGI:

- rimozione di gas corrosivi (H_2S) e di polveri
- il processo non richiede energia termica
- elevata purezza del biometano
- elevata resa produttiva di biometano
- non richiede l'utilizzo di agenti chimici e/o additivi
- semplicità operativa
- poiché non fa uso di solventi organici all'interno della soluzione di lavaggio, può non essere condotta una desolfurazione preliminare, quindi non necessita obbligatoriamente di pre-trattamenti
- è la tecnologia più economica

SVANTAGGI:

- danneggiamento delle apparecchiature di processo sul lungo periodo a causa della corrosività di H_2S
- richiede elevati quantitativi di acqua da gestire (poiché, per catturare determinate quantità di CO_2 , sono necessari elevati volumi d'acqua)
- possibile intasamento della colonna che provoca un minore quantitativo di metano nella corrente in uscita, abbassando la resa di lavoro
- consumi energetici elevati a causa di pompe e compressori
- produzione di acque reflue
- necessità di essiccazione del biometano in uscita, poiché saturo d'acqua

2.1.2 Lavaggio fisico con composti organici

Molto simile alla tecnica precedente, questa utilizza, come liquido di lavaggio, una soluzione di solvente organico invece dell'acqua. Il principale vantaggio di questa tecnologia è dato dal fatto che l'anidride carbonica mostra solubilità più elevata in questi solventi rispetto all'acqua, infatti, a parità di pressione parziale del processo, si discioglie una maggiore quantità di CO₂. Ne risultata che, per la stessa capacità del biogas grezzo, necessitano apparecchiature di dimensioni minori e meno circolazione del liquido di lavaggio. Per aumentare ulteriormente la selettività del processo, il solvente organico non viene utilizzato puro, ma miscelato con acqua. Quest'ultima ha il compito di modificare la polarità della soluzione formatasi, aumentandone così l'affinità con la CO₂. Il solvente organico utilizzato per questa tecnologia deve inoltre possedere una bassa tensione di vapore, in modo che non evapori e non debba essere reintegrato ad ogni ciclo. A tale scopo, infatti, il metanolo risulta essere altamente sconsigliato, perché presenta un'elevatissima tensione di vapore. Anche con questa tecnologia, la soluzione di PEG (glicole polietilenico), uscente dalla colonna di lavoro (quindi ricca di anidride carbonica), dovrà andare incontro a rigenerazione. Quest'ultima fase sarà condotta attraverso una depressurizzazione e riscaldamento della fase da rigenerare, in modo da favorire il rilascio degli inquinanti gassosi catturati in precedenza (principalmente CO₂). Il contenuto di metano nella corrente di biometano in uscita può arrivare anche a valori prossimi al 98%, mentre le perdite sono circa dell'1-4% nei gas di coda, a causa dell'affinità tra metano e PEG. Esempi di tecnologie di upgrading di biogas, che utilizzano lavaggio fisico con composti organici, sono: Genosorb, Selexol, e Purisol.

Lo schema di processo relativo a questa tecnologia non è stato riportato, in quanto risulta essere molto simile a quello riportato in Figura 4.2.

Anche per questa tecnologia possono essere stilati pro e contro:

VANTAGGI:

- è prevista la rigenerazione del solvente
- esistono sistemi che prevedono il recupero di calore da utilizzare per rigenerare il solvente
- non è previsto l'essiccamento della corrente di biometano in uscita rispetto al processo precedente

SVANTAGGI:

- sono necessari dei pre-trattamenti
- si fa utilizzo di sostanze chimiche
- i consumi energetici sono molto elevati a causa della compressione
- le perdite di metano sono medio-elevate per l'alta affinità col solvente organico di lavoro

2.1.3 Lavaggio chimico con ammine

Nell'assorbimento chimico la capacità di assorbimento non dipende più dalla pressione parziale del componente gassoso da catturare, ma unicamente dalla concentrazione di reagente chimico utilizzata per andare a costituire la soluzione. Durante il processo, si viene ad instaurare un equilibrio chimico in fase liquida, tale da permettere di assorbire maggiori quantità di gas (CO_2) anche a pressioni di sistema nettamente inferiori, motivo per cui l'assorbimento chimico risulta più efficace rispetto a quello fisico. Inoltre, nonostante questo processo si effettui anche a temperatura ambiente, la rigenerazione del solvente avviene tramite riscaldamento. Per quanto riguarda la scelta dei reagenti, la soluzione può essere costituita da sali inorganici oppure da agenti basici, come le ammine. I primi, a causa della differenza di temperatura che si viene ad instaurare nel sistema, provocano facili incrostazioni sulle apparecchiature di processo, inoltre, quando si lavora a temperature minori rispetto a quelle operative, si ottengono dei precipitati di sale all'interno della soluzione stessa. Per questi motivi i sali organici non risultano essere proprio la scelta migliore per quanto riguarda il reagente. Diverso è invece il discorso per le ammine: esse sono basi deboli e favoriscono l'instaurarsi di un equilibrio chimico che varia con la temperatura. La scelta più efficace ricade sulle etanolammine, poiché esse possiedono gruppi polari $-\text{OH}$ che permettono la miscelazione con acqua e impediscono quindi l'assorbimento del metano. L'assorbimento chimico è caratterizzato da una vera e propria reazione chimica tra i componenti liquidi di lavaggio (in questo caso le ammine) e i componenti gassosi che devono essere eliminati all'interno della corrente di biogas da trattare. Come risultato, il legame dei componenti di gas indesiderati al liquido di lavaggio è significativamente più forte, inoltre la reazione chimica è altamente selettiva e la quantità di metano assorbito nel liquido è, al contrario, molto bassa con conseguente recupero molare molto alto di metano e bassissima dispersione del medesimo (le perdite di CH_4 possono addirittura essere inferiori allo 0,1%). A causa della elevata affinità, in particolare tra l'anidride carbonica e i solventi utilizzati (soluzioni prevalentemente acquose di monoetanolamina MEA, dietanolamina DEA e metildietanolamina MDEA), la pressione della colonna di lavoro può essere mantenuta significativamente più bassa rispetto ad impianti di lavaggio con acqua pressurizzata. Di solito gli impianti a lavaggio amminico funzionano a pressione leggermente elevata già fornita nel biogas grezzo, pertanto non è necessaria un'ulteriore compressione. L'alta capacità e l'alta selettività della soluzione di ammina, sebbene costituisca un vantaggio durante l'assorbimento, risulta essere uno svantaggio durante la rigenerazione della soluzione di lavaggio, poiché più il legame tra CO_2 e ammina è forte, maggiore sarà la temperatura che dovrà essere fornita durante la rigenerazione per spezzarlo, favorendo così il desorbimento della soluzione di lavaggio. A causa di ciò, le soluzioni amminiche di lavaggio, a differenza delle tecnologie precedenti, richiedono, durante la rigenerazione, una quantità significativa di energia termica, che deve essere fornita come calore di processo. La soluzione carica di ammina può essere infatti riscaldata fino a circa 160°C , allorché la maggior parte del biossido di carbonio viene rilasciata e lascia la colonna di rigenerazione come flusso altamente puro. Tuttavia, a causa di temperature di rigenerazione così elevate e molto simili alla temperatura di ebollizione della MEA, una parte di solvente chimico viene persa tra un ciclo di rigenerazione e l'altro, quindi dovrà essere rifornita spesso. Ovviamente è consigliabile rimuovere l'acido solfidrico tramite trattamenti preliminari di desolforazione, poiché, oltre a legarsi chimicamente all'ammina e disattivarla, fa sì che la rigenerazione della soluzione di lavaggio avvenga a temperature ancora più elevate, incentivando così la perdita di solvente chimico e riducendo al contempo l'efficienza di lavoro.

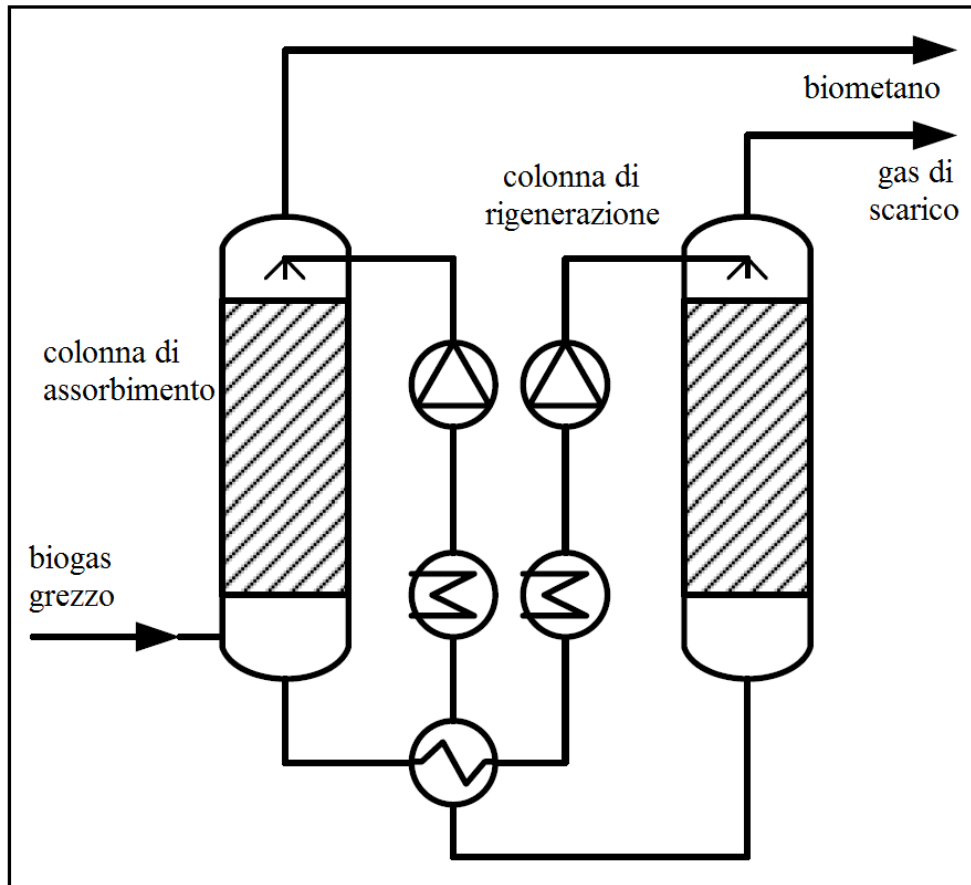


Figura 2.3 Schema di processo relativo al sistema di lavaggio con ammine condotto tramite assorbimento chimico (modificato da [2]).

Il lavaggio chimico con ammine per la produzione di biometano è vantaggioso, se:

- è richiesto un massimo recupero molare di metano con una quantità minima di perdite
- è presente un elevato contenuto di metano nel flusso di biometano
- la capacità dell'impianto è di medie o grandi dimensioni
- si può utilizzare il flusso di biometano quasi alla pressione atmosferica di consegna e non è necessaria nessuna ulteriore compressione
- le infrastrutture disponibili presso l'impianto di biogas sopperiscono alla richiesta di calore della fase di rigenerazione e alla richiesta di chile water per le operazioni di condensazione

Pro e contro di questa tecnologia:

VANTAGGI:

- perdite di metano molto basse
- ottima qualità del biometano
- rigenerazione della soluzione comprendente il solvente
- elevata resa produttiva

SVANTAGGI:

- sono previsti dei pre-trattamenti
- si fa utilizzo di sostanze chimiche
- si registrano consumi energetici elevati a causa della compressione
- si verificano consumi energetici elevati per rigenerare il solvente ($T = 160^{\circ}\text{C}$)
- i costi operativi sono alti

2.1.4 Adsorbimento a pressione oscillante (PSA)

Il trattamento del biogas grezzo, effettuato con questa tecnica di separazione, può essere spiegato con il diverso comportamento di adsorbimento che i vari componenti del gas assumono in corrispondenza di una superficie solida porosa sotto pressione elevata. Vengono utilizzati, come materiali adsorbenti, vari tipi di carbone attivo o setacci molecolari (zeoliti). Questi materiali catturano selettivamente anidride carbonica dal biogas grezzo, facendo così aumentare la concentrazione di metano nel flusso di gas. Essi possiedono, infatti, la capacità di trattenere in modo selettivo molecole a pressioni differenti. Poiché il metano ha una dimensione di $3,8\text{Å}$, mentre l'anidride carbonica di $3,4\text{Å}$, dette molecole possono, ad esempio, essere separate mediante un processo di adsorbimento all'interno di pori di dimensione $3,7\text{Å}$. Questo processo, inoltre, è da considerarsi esotermico, quindi avviene con riduzione del numero di moli, ad alti valori di pressione (anche fino a 10 bar) e a basse temperature. Quando i materiali adsorbenti si saturano, viene effettuato un processo di rigenerazione, che richiede condizioni termodinamiche opposte a quelle in cui si verifica il precedente accumulo della CO_2 , ossia a bassi valori di pressione (2-4 bar) ed elevate temperature (poiché il processo di desorbimento è da considerarsi endotermico). La necessità di alternare diversi livelli di pressione determina la geometria e la struttura stesse del reattore di upgrading. Esso è costituito da un numero di colonne di adsorbimento variabile tra 4 e 8, in cui vengono inseriti materiali ad elevata porosità sotto forma di granuli. Ovviamente, all'aumentare del numero delle colonne di lavoro, aumenta l'efficienza del processo, ma aumentano altresì i costi economici ed energetici, perciò è necessario addivenire sempre ad un compromesso. Dopo l'adsorbimento ad alta pressione (anche fino a 10 bar), il materiale adsorbente viene infatti rigenerato tramite una diminuzione graduale della pressione e per mezzo di un flussaggio dello stesso biogas grezzo o biologico. Durante questa fase, il gas di scarico lascia l'adsorbitore che quindi si rigenera. In seguito la pressione viene di nuovo aumentata con biogas grezzo o biologico e l'adsorbitore rigenerato è pronto per la successiva sequenza di carico. Gli impianti industriali di upgrading utilizzano quattro, sei o anche otto colonne di adsorbimento in parallelo, in posizioni diverse all'interno di questa sequenza, in modo da fornire un funzionamento continuo. I limiti di questa tecnologia dipendono dal fatto che essa necessita della rimozione preventiva di H_2S e H_2O . Da un lato, infatti, l'acido solfidrico (a causa del suo contenuto di zolfo) si lega irreversibilmente alla superficie del solido, andando ad occupare così le porosità delle sostanze adsorbenti, che non possono quindi più ospitare gli atomi di CO_2 ; d'altro canto il vapore d'acqua ne può compromettere la struttura. Occorre pertanto affiancare al PSA uno dei processi precedentemente descritti, al fine di depurare la corrente processata da questi componenti. D'altronde i componenti, con cui si realizza questo processo, possiedono il vantaggio di essere estremamente compatti ed adattabili anche a impianti di piccola taglia (fino a portate di $300\text{ Nm}^3/\text{h}$ di grezzo), oltre ad essere caratterizzati da una elevata semplicità costruttiva. L'acqua e l'acido solfidrico devono perciò essere rimossi preventivamente dalla corrente gassosa, prima che questa venga trattata all'interno della colonna dedicata all'adsorbimento. Infatti, anche per questa tecnologia, è

d'obbligo il trattamento preliminare di desolfurazione. In Figura 2.4 viene riportato uno schema generale relativo al suo funzionamento.

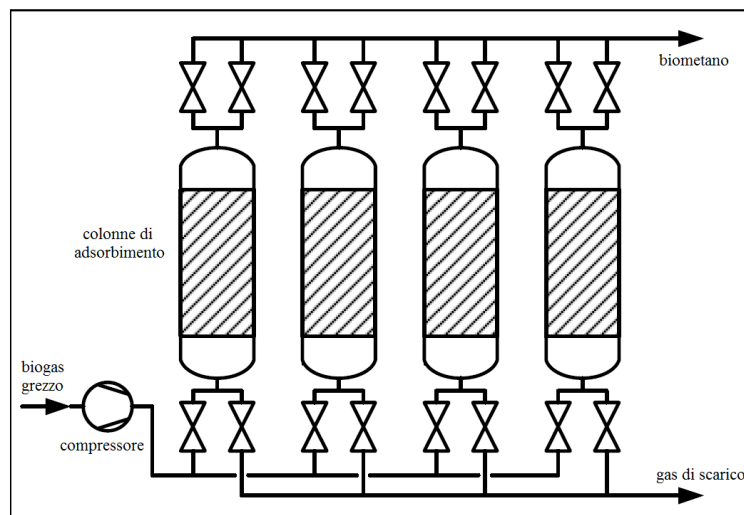


Figura 2.4 Schema di processo relativo al sistema di adsorbimento a pressione oscillante (PSA) (modificato da [2]).

Questa tecnologia per la produzione di biometano è vantaggiosa se:

- si può ulteriormente utilizzare il contenuto di metano nel flusso di biometano (95,0-99,0% vol)
- l'impianto è caratterizzato da una capacità piccola o media
- si può utilizzare direttamente il flusso di biometano a pressione di consegna, senza nessuna ulteriore compressione

VANTAGGI:

- non si usano soluzioni acquose né reagenti chimici e/o additivi
- non si necessita di energia termica
- in uscita si ha biometano secco, senza far ricorso ad alcun processo di disidratazione

SVANTAGGI:

- ci vogliono dei pre-trattamenti per evitare che soprattutto l' H_2S danneggi il materiale adsorbente
- l'impianto è complesso
- i costi di manutenzione sono elevati per l'alto numero di apparecchiature impiegate
- la compressione richiede notevoli consumi energetici

2.1.5 Tecnologia a membrana

Le membrane utilizzate per il processo in esame sono costituite da materiali permeabili all'anidride carbonica, all'acqua e all'ammoniaca. L'acido solfidrico, l'ossigeno e l'azoto attraversano anch'essi la membrana in notevole quantità, mentre il metano viene in gran parte trattenuto. Membrane tipiche per l'upgrading del biogas sono costituite da materiali polimerici, come il polidimetilsilossano, che mostrano selettività favorevole per la separazione tra metano e CO₂ e presentano una costituzione tale da non degradarsi troppo facilmente nel tempo, anche se ciò difficilmente può essere evitato. Per fornire una sufficiente superficie di lavoro, queste membrane sono applicate in forma di fibre cave che vengono incorporate in una resina alla loro estremità e poi legate in un tubo di acciaio inossidabile. Il processo complessivo, in generale, consta di diversi stadi. Dopo la compressione, alla pressione di processo da 9 fino a 25 bar (a seconda della tipologia al numero di membrane con cui si sta lavorando), il biogas grezzo viene raffreddato per l'essiccazione e la rimozione di ammoniaca. Dopo il riscaldamento, attraverso il calore di scarto del compressore, il restante idrogeno solforato è rimosso mediante adsorbimento su ferro o ossido di zinco. Infine il gas viene convogliato ad una unità di permeazione singola o multipla. I numeri e l'interconnessione degli stadi a membrana applicati non sono determinati dalla qualità del biometano auspicata, bensì dal recupero molare di metano desiderato e dalla specifica richiesta di energia di compressione. Si sono realizzati anche compressori multimodalità economicamente vantaggiosi. Il grado di purezza e la produttività di biometano sono parametri strettamente connessi alla pressione e alla velocità di funzionamento del compressore, che vengono così costantemente monitorati. Lo svantaggio di questo processo è che la concentrazione di metano nella corrente uscente di biometano si assesta, in condizioni standard, intorno a valori non troppo elevati (80-89% in volume). Se si volessero raggiungere valori più elevati (prossimi anche al 95% in volume), si dovrebbe lavorare con sistemi di upgrading più moderni che poggiano su un design più complesso, poichè impiegano più stadi a membrana, facendo però alzare nettamente i costi energetici ed economici dell'impianto complessivo. Al contrario, il gas di scarico risulta essere, a differenza di tutte le altre tecnologie, ricco di CH₄ (anche fino al 12% in volume). La Figura 2.5 mostra un impianto basato sull'utilizzo delle membrane per la separazione tra metano e anidride carbonica.

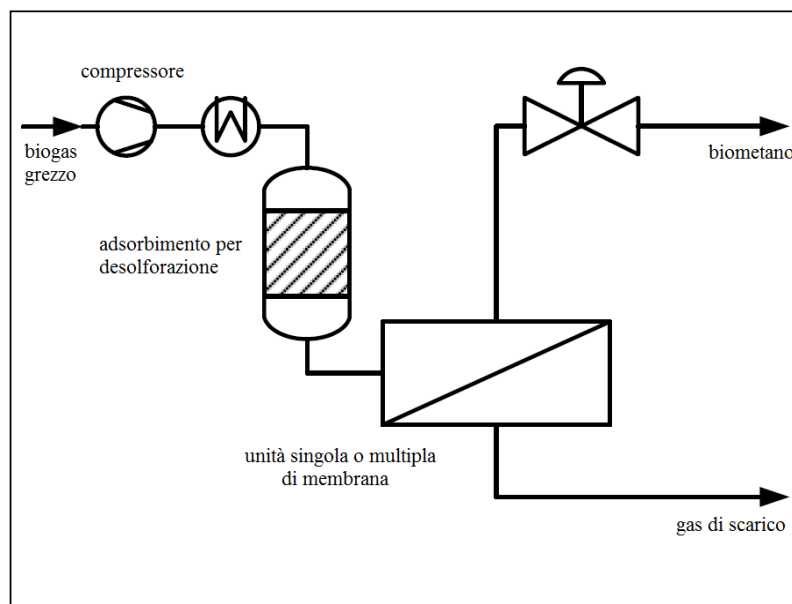


Figura 2.5 Schema di processo relativo al sistema di upgrading condotto tramite unità singola o multipla di membrane (modificato da [2]).

Vantaggi e svantaggi relativi alla tecnologia a membrana:

VANTAGGI:

- impianti semplici
- impianti flessibili che lavorano bene anche a carico parziale
- nessun consumo di acqua o reagenti chimici
- bassissima richiesta di calore
- scelta migliore per gli impianti di piccola scala

SVANTAGGI:

- sono previsti dei pre-trattamenti
- elevate richieste energetiche a causa della compressione
- sostituzione periodica della membrana (vita utile = 3-5 anni), quindi elevati costi per i materiali impiegati
- tecnologia ancora in fase di sviluppo
- alte spese energetiche nel caso in cui si vogliano ottenere valori di purezza molto elevati

2.1.6 Tecnologia criogenica

La tecnologia criogenica sfrutta le diverse temperature di ebollizione del metano e dell'anidride carbonica, rispettivamente -160°C e -78°C (corrispondenti alla pressione di 1 bar), per poter effettuare una separazione. Il biogas viene, alternativamente, raffreddato e compresso fino al punto in cui l'anidride carbonica condensa e viene così facilmente asportata in fase liquida. Lo svantaggio principale di questa tecnologia è che, per poter comprimere più volte e portare la temperatura del sistema a livelli bassissimi, necessita di ingenti quantità di energia, motivo per cui è ancora in fase di sviluppo e perciò non è ancora stata presa seriamente in considerazione. La Figura 2.6 mostra il funzionamento generale di un impianto di upgrading criogenico.

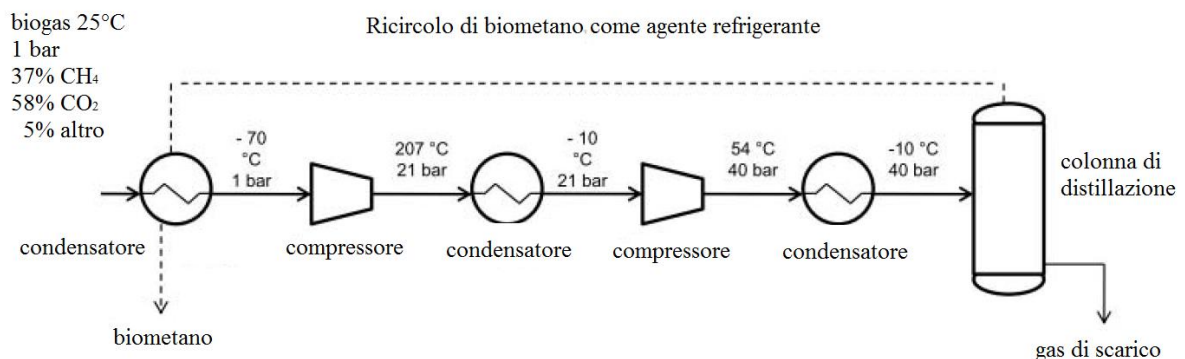


Figura 2.6 Schema di processo relativo alla tecnologia criogenica di upgrading del biogas (modificato da [3]).

Si riportano, anche in questo caso, i pro e i contro riguardanti questa tecnologia innovativa di upgrading:

VANTAGGI:

- non viene fatto alcun utilizzo di soluzioni acquose né di reagenti chimici e/o additivi
- il biometano è prodotto in elevata quantità
- si effettua il recupero di CO₂ allo stato liquido
- le perdite di metano sono contenute

SVANTAGGI:

- sono necessari dei pre-trattamenti
- la processistica risulta complessa
- i costi di investimento sono molto elevati, essendo la tecnologia ancora in fase di sviluppo

2.1.7 Arricchimento in situ

L'arricchimento in situ è una tecnica che consiste nell'aumentare la concentrazione di metano prodotto direttamente all'interno del digestore. Si tratta, però, ancora di una tecnica in via di sperimentazione. Una valida opzione al riguardo è quella di far lavorare il digestore anaerobico ad elevate pressioni (anche 90 bar), ricavando una concentrazione di metano vicina al 90% in volume, grazie evidentemente alla maggiore solubilità della CO₂ nei processi condotti a pressioni più elevate. Un'altra opzione, suggerita per questo sistema, riguarda l'iniezione di idrogeno all'interno del digestore stesso, poiché esso farebbe convertire, a livello biologico, la CO₂ in CH₄ ottenendo così una purezza di metano anche del 95%. In questo caso l'unico ostacolo che si presenta è legato all'aumento repentino di pH, che può arrivare anche a valori prossimi all'8,5, inibendo così il globale processo di digestione anaerobica.

2.2 Il ruolo del gas di scarico

Il gas di coda contiene al suo interno una percentuale di metano (più o meno a seconda della tecnologia utilizzata), che se presente in elevate concentrazioni, indica indirettamente una cattiva prestazione di lavoro delle apparecchiature di processo, incidendo sui costi totali di upgrading e di conseguenza ostacolando la fattibilità economica dell'intero impianto. Inoltre il metano è un gas serra, perciò è importantissimo ridurre al minimo le emissioni in atmosfera, sia per la salvaguardia dell'ambiente circostante, sia per la sostenibilità complessiva della catena di produzione del biometano. Il gas di coda deve essere quindi obbligatoriamente trattato, al fine di limitare le perdite di metano nell'ambiente per ragioni economiche ed ambientali.

Il trattamento che deve subire il gas di coda è inoltre strettamente connesso alla quantità di CH_4 che porta con sé:

- a) se la concentrazione è elevata, si può miscelare la corrente di gas di scarico a quella del biogas grezzo e immettere la miscela risultante all'interno di un motore di cogenerazione a gas per la produzione di energia
- b) se invece la concentrazione è medio-bassa, si può trattare la corrente di gas di scarico tramite combustione con generazione di calore (al fine di ossidare termicamente il metano presente)

Quest'ultima risulta essere la soluzione più utilizzata, perché il calore che qui viene prodotto, è dissipato all'interno dello stabilimento di digestione anaerobica stesso (dato che quest'ultimo necessita spesso di energia), oppure può andare ad alimentare un sistema di teleriscaldamento. In alternativa si può ossidare il metano contenuto nel gas di scarico tramite una combustione catalitica, in cui viene ossidato tramite un basso calore specifico di combustione. Questi sistemi forniscono una combustione stabile anche a contenuti di metano fino al 3% nella miscela di combustione con aria. I problemi sorgono, generalmente, quando il gas di coda presenta una bassissima quantità di metano al suo interno perché, in tal caso, non viene fornita energia sufficiente durante la combustione ed è necessario aggiungere biogas grezzo o addirittura biometano, al fine di raggiungere un'ossidazione stabile. Questo è il motivo per cui non ha senso scegliere una tecnologia di upgrading con il maggiore recupero possibile di metano poiché bisogna sempre fare i conti con la composizione del gas di scarico. Soltanto pochissime tecnologie di upgrading con recuperi estremamente elevati di metano forniscono un gas di scarico che può essere immesso direttamente in atmosfera. Infine il gas di coda può essere trattato, anche per poter recuperare l'anidride carbonica presente al suo interno.

Capitolo 3 - Sistemi di upgrading: diffusione, specifiche tecniche e costi

3.1 Dislocazione delle installazioni di upgrading

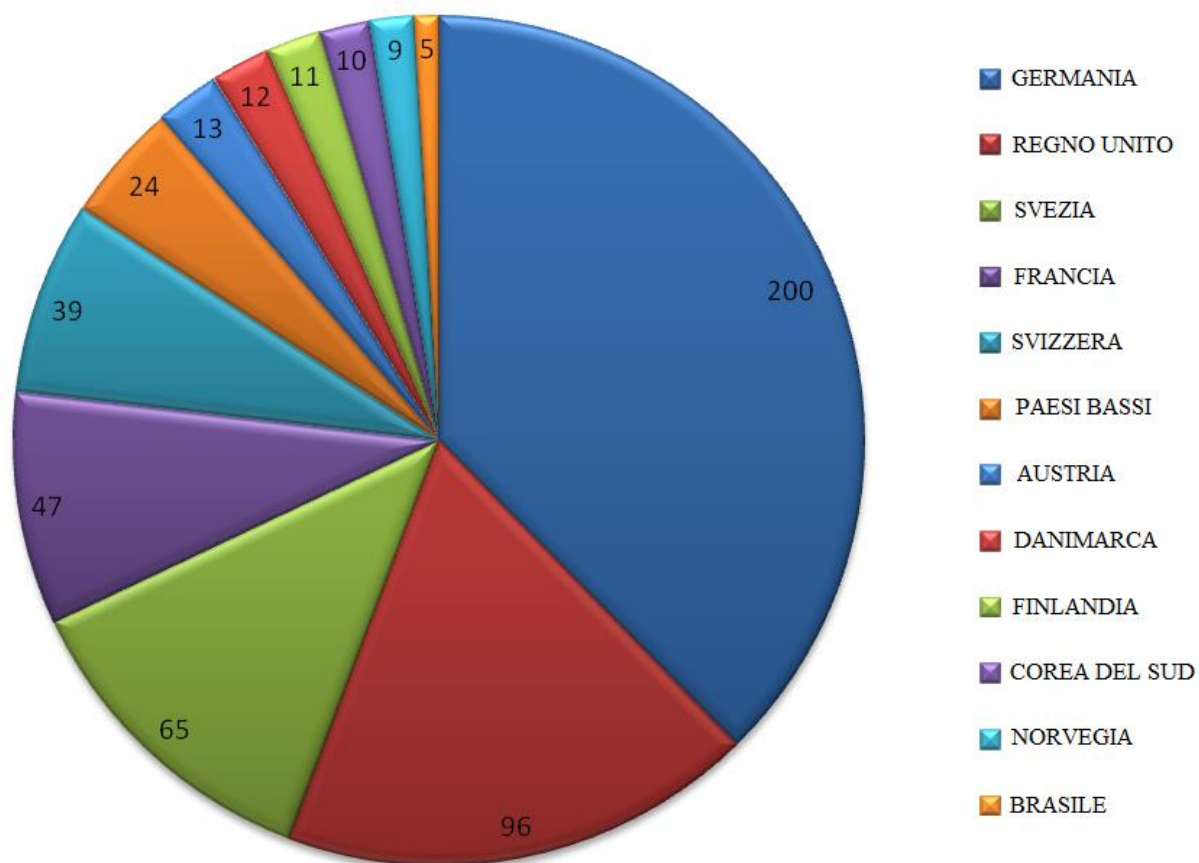


Figura 3.1 Principali ubicazioni degli impianti di upgrading, modificato da [5].

La conversione del biogas a biometano sta assumendo negli anni sempre maggiore rilevanza. Dal 2012 al 2015 il tasso di crescita annuale del numero di impianti a biometano è oscillato tra il 20 e il 30%, con il più recente valore del 25% ad indicarne una crescita stabile. Nel 2015 solo 15 Stati europei erano in grado di produrre biometano, a causa della mancanza di un opportuno sistema incentivante nelle altre nazioni.

Come si può evincere dalla Figura 3.1 (aggiornata al 2017), la Germania si dimostra leader mondiale per quanto riguarda l'upgrading: è infatti la nazione con più impianti in attività (200 installazioni), subito seguita dal Regno Unito (96 installazioni) e dalla Svezia (65 installazioni). A seguire, con ancora un considerevole numero di impianti attivi vi sono Corea del Sud, Svizzera e Paesi Bassi. Nonostante l'Italia sia il secondo Paese europeo produttore di biogas, ciò non è altrettanto vero per quanto riguarda il biometano, a causa della mancanza di una Legislazione adeguata. In definitiva si può dire che l'Europa sia il continente dove maggiormente si sono sviluppate le tecnologie di upgrading per produrre biometano.

3.2 Numero di installazioni di upgrading per tipologia

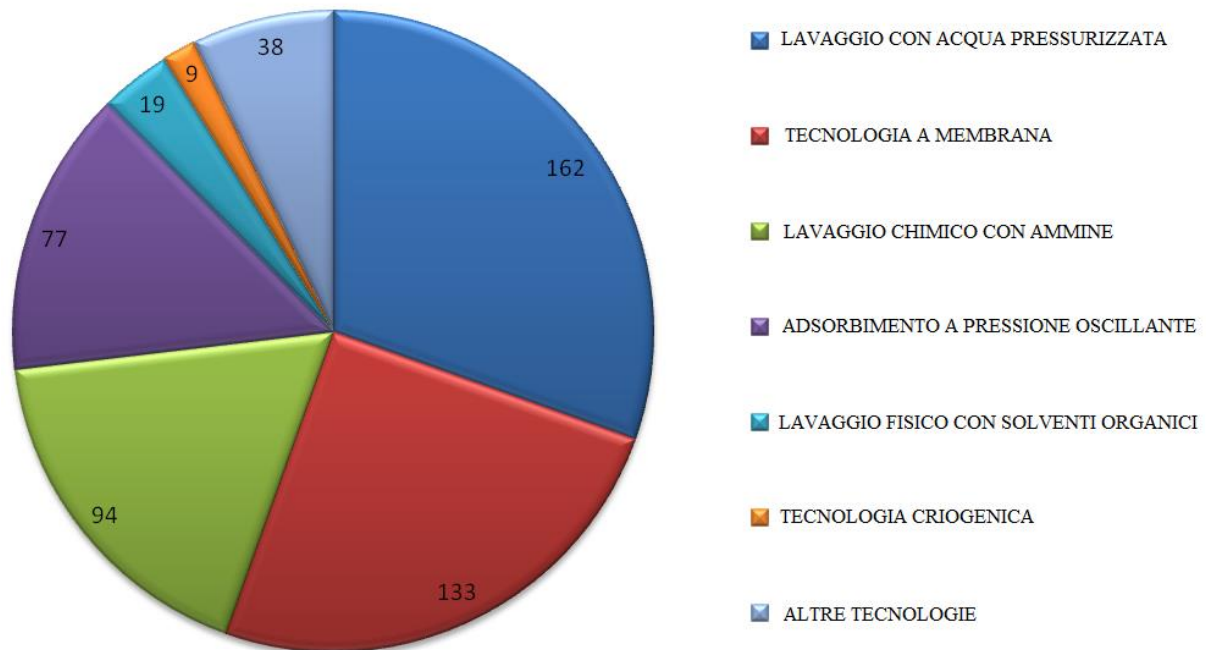


Figura 3.2 Numero di impianti per tecnologie modificato da [5].

Come risulta evidente dalla Figura 3.2, la tecnologia ad acqua risulta la maggiormente diffusa (162 impianti totali), oltre a costituire quella di più semplice applicazione. Essa è particolarmente utilizzata nei Paesi del Nord Europa come Svezia, Finlandia, Danimarca, Norvegia ed Islanda, dove il clima più freddo permette di operare il processo a temperature relativamente basse (e quindi con prestazioni migliori) senza la necessità di elevati costi operativi. La nazione in cui, invece, è maggiormente impiegata questa tecnologia è la Germania (che conta da sola ben 64 impianti), subito seguita da Svezia (42 impianti) e Regno Unito (21 impianti). Al secondo posto, con 133 installazioni, c'è la tecnica di upgrading a membrane, che si trova pressoché in tutti gli Stati europei (soprattutto in Francia, Regno Unito e Svizzera): il motivo è legato alla compattezza e semplicità di operazione caratteristiche della tecnologia, nonché alla possibilità di applicazione in impianti di piccola taglia. Tutto ciò ha fatto sì che questa tecnologia si implementasse sempre di più negli ultimi anni. Il biometano, prodotto tramite la separazione a membrana, viene utilizzato nel campo dei trasporti, perché di solito presenta percentuali di metano non sufficienti per poter essere immesso nella rete del gas. Al terzo posto si presenta l'assorbimento chimico (soprattutto con ammine, ma anche, eventualmente, con soluzioni saline) con 94 impianti; è una tecnologia maggiormente impiegata in Germania, che da sola conta 55 impianti contro i 12 della Svezia, che si trova subito al secondo posto. Una consistente fetta di mercato è occupata anche dal processo PSA, diffuso soprattutto in Germania (41 impianti), Svezia, Francia e Austria. Esistono alcune installazioni, prevalentemente in Germania e Norvegia, che sfruttano l'assorbimento fisico ad opera di solventi organici, il cui numero è tuttavia limitato. Per quanto riguarda l'upgrading criogenico, sono attivi solo 9 impianti: 8 nel Regno Unito e 1 in Olanda. Con riferimento alla situazione italiana, in conclusione, dei 6 impianti esistenti nel 2015 quattro sfruttano la tecnologia a membrane, uno l'assorbimento chimico e l'ultimo l'assorbimento fisico con acqua pressurizzata. Per il presente ed il futuro, tuttavia, si può prevedere un sempre maggiore impiego della PSA, facilmente applicabile a grosse taglie impiantistiche, quali quelle tipiche del biogas da origine FORSU.

3.3 Sviluppo temporale delle installazioni di upgrading

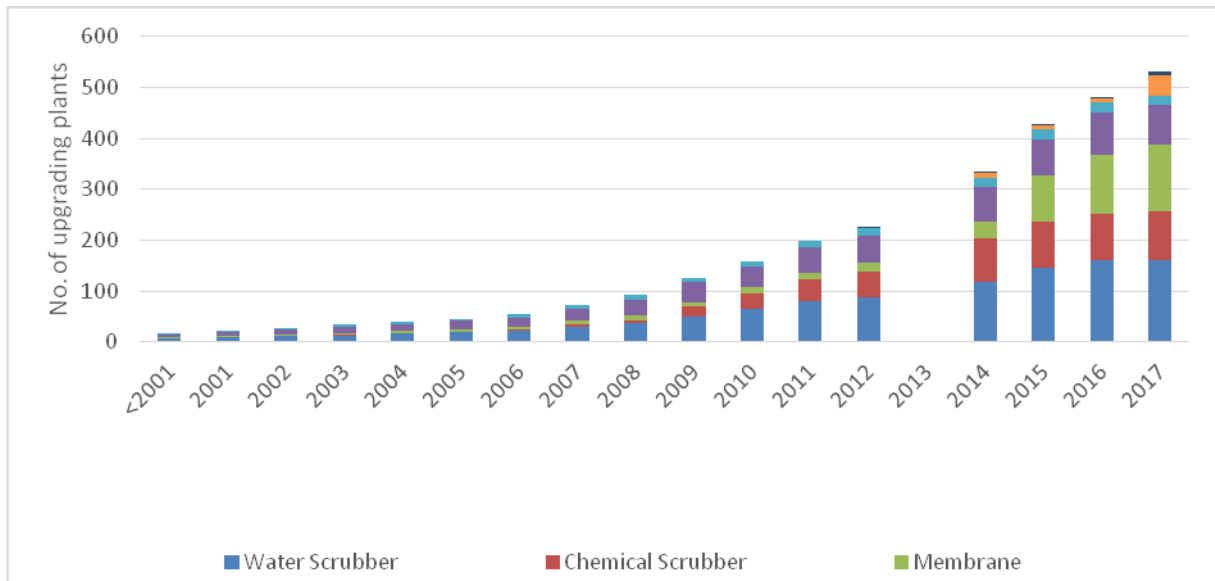


Figura 3.3 Evoluzione nel tempo delle principali tecnologie di upgrading del biogas [5].

In Figura 3.3 si può notare come il numero di installazioni di upgrading sia notevolmente implementato su scala mondiale dal 2001 (in cui sono conteggiati una decina di impianti) al 2017 (il numero di impianti supera i 500). Si può inoltre notare come all'inizio si usassero prevalentemente la tecnologia con lavaggio ad acqua e il sistema PSA. Dal 2003 in poi hanno cominciato ad affermarsi anche processi come la separazione con membrane e il lavaggio fisico con solventi organici. L'assorbimento chimico, al contrario, si è cominciato ad utilizzare nel 2002, ma solo dal 2009 in poi è realmente diventato preponderante. Per quanto riguarda invece la tecnologia criogenica, essa viene utilizzata per la prima volta nel 2012 e da allora non si è implementata più di tanto, poiché sono solamente 9 gli impianti rilevanti che ne fanno uso su scala mondiale. Possiamo inoltre vedere come il lavaggio ad acqua sia la tecnologia che più in assoluto ha aumentato il suo numero di installazioni sul territorio: in questo intervallo temporale si va infatti dai 9 impianti del 2001 ai 162 impianti localizzati nel 2017. Analoghe constatazioni possono essere fatte per la separazione con membrane (si passa dalle sole 2 installazioni del 2001 alle 133 del 2017) e per il sistema ad assorbimento chimico tramite ammine (si passa da un unico impianto installato nel 2002 ai 94 impianti del 2017). Modesta è anche la crescita del numero di installazioni che prevedono la tecnologia PSA, mentre di scarsa rilevanza sul totale di impianti ricoprono la tecnologia criogenica (poiché ancora in fase di sviluppo) e quella ad assorbimento fisico con solventi organici (nel 2017 contava solamente 19 impianti, 18 dei quali situati in Germania).

3.4 Confronto tra diverse tecnologie di upgrading del biogas

È difficile fare un paragone universalmente valido tra le diverse tecnologie di upgrading del biogas, perché molti parametri essenziali dipendono fortemente dal contesto locale. Inoltre, le capacità di una certa tecnologia, ad esempio per quanto riguarda la qualità e la quantità ottenibile di biometano, spesso non corrispondono con l'operazione più economica. Lo sviluppo tecnico della maggior parte dei metodi di purificazione del biogas, al giorno d'oggi, è in genere sufficiente a soddisfare tutte le esigenze di un potenziale gestore dell'impianto. Si tratta solo di trovare l'operazione più economica per la produzione di biometano in rapporto all'efficienza fornita. Come risultato, si raccomanda di eseguire una dettagliata analisi dei

costi specifici attesi e di tener conto di tutte le tecnologie possibili di upgrading. I grafici e le tabelle dei capitoli successivi metteranno a confronto i più importanti parametri riguardanti le tecnologie di upgrading del biogas descritte, applicate ad una tipica composizione di biogas grezzo. Alcuni parametri rappresentano valori medi di impianti di upgrading realizzati o dati ripresi dalla letteratura. Per esempio la tecnologia a membrana offre la possibilità di adattare ampiamente il layout dell'impianto al contesto locale con l'applicazione di diverse configurazioni: stadi multipli e più varianti al compressore.

3.5 Analisi tecnica

Sono stati individuati i parametri più significativi necessari ad effettuare un confronto tra le varie tecnologie:

Tabella 3.1 Analisi operativa delle efficienze di produzione di biometano relativamente alle principali tecnologie di upgrading utilizzate.

| PARAMETRI | PSA | LAVAGGIO CON ACQUA | LAVAGGIO FISICO CON SOLVENTI ORGANICI | LAVAGGIO CHIMICO CON AMMINE | LAVAGGIO CHIMICO CON SOLVENTI INORGANICI | TECNOLOGIA A MEMBRANA (3 STADI) |
|---|---------|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------|
| Contenuti tipico di metano (% vol) | 96-98 | 96-98 | 97-98 | 96,5-99 | 96,67 | 96-98 |
| Recupero di metano (%) | 97-98,5 | 98 | 98,5 | 99,9 | 99,9 | 99,5 |
| Slip di metano (%) | 1,5-3 | 2 | 1,5 | 0,01 | 0,01 | 0,5 |
| Richiesta di energia elettrica (kWh/Nm ³) | 0,25 | 0,22 | 0,24 | 0,09 | 0,30 | 0,29 |
| Richiesta di calore (kWh/Nm ³) | - | - | - | 0,6-0,7 | 0,36 | - |
| Availability (%) | 95 | 95 | 95 | 95-97 | 97 | 95 |
| Recupero di calore (kWh/Nm ³) | - | - | - | 0,55 | 0,35 | - |

I valori di energia elettrica e termica specifici sono riferiti ad 1 Nm³ di biogas grezzo in ingresso.

La Tabella 3.1 mostra un'analisi tecnica delle tecnologie attualmente più diffuse. Ciò che si nota immediatamente è che, con l'assorbimento chimico con ammine, si può produrre una corrente di biometano costituita fino al 99% di metano al suo ingresso; seguono il lavaggio con acqua pressurizzata, il sistema PSA e la tecnologia a membrana. È interessante notare come la tecnologia a membrana, per poter raggiungere la stessa purezza riguardante il CH₄ nella corrente in uscita, debba essere costituita da tre stadi. Ciò conferma che, con un numero di stadi inferiore, non si potrebbero raggiungere gli standard di purezza della corrente biometano circa la sua immissione in rete. Anche per quanto riguarda il recupero di metano dalla corrente di biogas entrante, il lavaggio chimico con ammine si dimostra la tecnologia di punta, perché caratterizzata da un recupero molare di metano che sfiora il 100%. Tutto ciò si verifica grazie all'elevata affinità che intercorre tra le ammine e la CO₂ che deve essere catturata. Sempre per quanto riguarda questo parametro, anche la tecnologia a membrana

presenta valori molto alti (99,5%); mentre i sistemi PSA e lavaggio con acqua si assestano più o meno sullo stesso valore (98-98,5%). Di conseguenza lo slip di metano (cioè la quantità di metano che non si riesce a recuperare dal biogas, espressa infatti come il rapporto tra la quantità di metano presente nel gas di scarico e quella in ingresso col biogas) risulta essere notevolmente inferiore per il lavaggio con ammine rispetto a qualsiasi altra tecnologia sul mercato. Molto interessanti risultano essere i seguenti parametri, poiché essi sono relativi ai consumi specifici di energia elettrica e termica per ciascuna tipologia di processo; sono inoltre espressi in funzione di 1 Nm³ di biogas trattato in ingresso.

La richiesta di energia elettrica cresce con la pressione operativa condotta da ciascuna tecnologia: presenta il valore più elevato per la tecnologia a membrana, a cui seguono il sistema PSA e il lavaggio con acqua che sono molto simili tra loro sotto questo punto di vista, perché entrambi condotti tra i 4 e i 7 bar. Notevolmente inferiore risulta essere il consumo elettrico specifico per il lavaggio con ammine che si assesta su valori molto bassi (inferiore a 0,1): ciò è dovuto al fatto che il processo viene condotto a pressione molto simile a quella ambiente.

La richiesta di energia termica viene richiesta solamente per quelle tecnologie che prevedono una notevole quantità di calore durante la rigenerazione, in questo caso solo il lavaggio con ammine. Quest'ultimo processo necessita, infatti, di una consistente richiesta di calore che, come si è già visto in precedenza, viene utilizzato per la rigenerazione delle ammine durante il processo di desorbimento. In ogni altra tecnologia questo parametro risulta quindi essere nullo poiché sia il processo principale che quello di rigenerazione vengono condotti a temperatura ambiente, mentre l'unico parametro che cambia è la pressione. È infine interessante notare come il sistema di upgrading, utilizzando il lavaggio con ammine, presenti efficienze di lavoro nettamente più elevate rispetto ad ogni altra soluzione, ma necessita di una maggiore quantità di energia, risultando, nel totale, energeticamente sconveniente. Per poter sopperire a questo svantaggio sono stati progettati dei sistemi in grado di recuperare buona parte del calore utilizzato durante la rigenerazione per poi riutilizzarlo negli stadi successivi di rigenerazione.

3.6 Analisi economica ed energetica

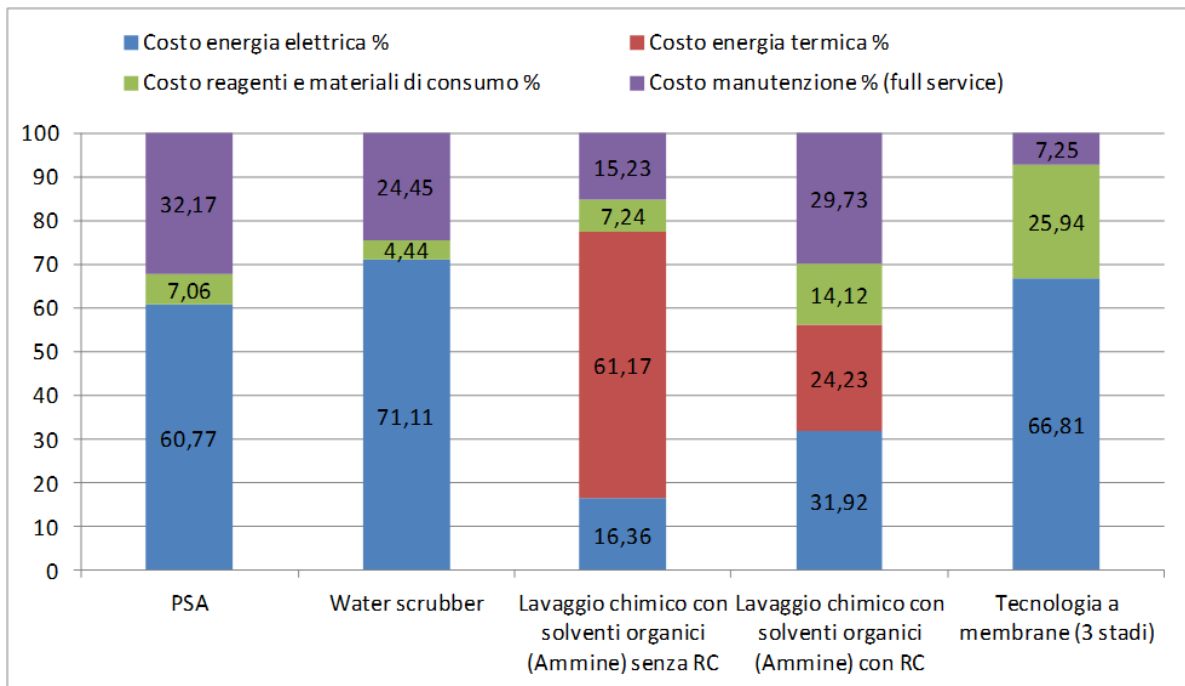


Figura 3.4 Frazionamento di costi economici ed energetici per i diversi sistemi di upgrading.

Dalla Figura 3.4 si rileva come vengano frazionati i vari costi per ciascuna tecnologia: ciò avviene in base all'energia utilizzata, alla manutenzione e a particolari reagenti necessari per condurre il processo. Per il lavaggio chimico con ammine, è stato analizzato sia il caso condotto in assenza di recupero di calore, sia quello che ne contempla l'uso. Si può notare che i costi più elevati legati all'uso di energia elettrica riguardano la tecnologia a lavaggio con acqua, quella a membrana a tre stadi e infine il sistema PSA. Per quanto concerne il processo di lavaggio condotto tramite ammine, i costi relativi all'energia elettrica sono decisamente inferiori per il sistema di recupero del calore e addirittura minimi per quello condotto senza recupero di calore. Il costo dell'energia termica, al contrario, risulta essere preponderante unicamente per la tecnologia di upgrading condotta tramite ammine. All'interno di questo unico caso si può constatare come, nel processo condotto senza recupero di calore, il costo legato all'energia termica ricopra oltre il 60% di tutti i costi totali, motivo per cui si sta diffondendo il medesimo sistema volto al recupero di calore, i cui costi si assestano su valori inferiori al 25%. Diversi sono invece i costi riguardanti i reagenti e i materiali di consumo: i più bassi riguardano la tecnologia a lavaggio con l'acqua, poiché quest'ultima, anche se utilizzata in grosse portate, non è molto costosa, per cui questo risulta essere il processo più fattibile a livello economico. A seguire si trova il sistema PSA, dove questi costi sono perlopiù legati alla tipologia di riempimento delle varie colonne di lavoro (principalmente zeoliti e carboni attivi), utilizzato per adsorbire la CO₂ e inquinanti minori. Per quanto riguarda la tecnologia con lavaggio di ammine, questi costi sono relativi principalmente al reagente presente nella soluzione di lavaggio (soprattutto MEA o DEA). È interessante comunque notare come la frazione relativa a questi costi sia circa doppia, rispetto all'altro, nel sistema che prevede il recupero di calore. Infine, è da considerare che la tecnologia a membrana rappresenta la frazione di costi nettamente più elevata rispetto a qualsiasi altra tecnologia presa in esame. Ciò dipende probabilmente dalla facilità con cui la membrana, col tempo, si degrada tra un processo e l'altro, per cui deve essere sostituita periodicamente, facendo quindi crescere parecchio i costi relativi ai materiali di consumo. La tecnologia a

membrana a tre stadi risulta invece essere la più conveniente per quanto riguarda la frazione di costi relativi alla manutenzione: solo il 7,25% contro i 32,17% del sistema PSA (i più alti in assoluto) a causa dell'elevato numero di colonne installate in parallelo. Questi costi risultano essere abbastanza elevati anche per il lavaggio con ammine, che utilizza il recupero di calore (quasi il 30% del totale) a differenza di quello che non lo prevede, dove la frazione si assesta intorno al 15%. Anche la tecnologia a lavaggio con acqua si distingue per i modesti costi di manutenzione.

3.7 Parametri di lavoro

La Tabella 3.2 riporta il confronto e la lista dei parametri che saranno utilizzati nel calcolo della sostenibilità energetica.

Tabella 3.2 Parametri di processo delle tre tecnologie analizzate (modificato da [10]).

| Parametri | PSA | Lavaggio con acqua pressurizzata | Lavaggio con ammine |
|---|---------|----------------------------------|---------------------|
| Richiesto pretrattamento biogas | SI | NO | SI |
| Pressione Operativa (bar) | 4 - 7 | 4 - 7 | 1 |
| Temperatura di lavoro (°C) | 30 - 33 | 30 - 35 | 20 - 40 |
| Perdite di metano (%) | < 3 | < 1 | < 0,1 |
| Contenuto di metano in uscita (% in volume) | > 96 | > 97 | > 99 |
| Recupero molare (%) | 97,5 | 98 | 99,9 |
| Consumo di elettricità (kWh/Nm ³) | 0,25 | 0,22 | 0,09 |
| Consumo di calore (kWh/Nm ³) | 0 | 0 | 0,6 - 0,7 |

Al fine di poter condurre un'analisi energetica tra i vari processi di upgrading di punta, si fa riferimento alla Tabella 3.2, poiché costituita da parametri fondamentali per i calcoli.

3.8 Costi specifici delle diverse tecnologie per l'upgrading di biogas

Tabella 3.3 Confronto economico tra i principali sistemi di upgrading.

| Tipologia sistema | Senza pretrattamento per la rimozione di H ₂ S (€/Nm ³ di biogas) | Con pretrattamento per la rimozione di H ₂ S (€/Nm ³ di biogas) |
|---|---|---|
| <i>Lavaggio con acqua pressurizzata</i> | 0,13 | - |
| <i>PSA</i> | - | 0,25 |
| <i>Lavaggio con ammine</i> | 0,17 | 0,28 |
| <i>Tecnologia a membrana</i> | 0,12 | 0,22 |
| <i>Tecnologia criogenica</i> | - | 0,44 |

Come si può notare dalla Tabella 3.3, la tecnologia criogenica risulta essere quella meno conveniente dal punto di vista economico, perché durante il processo vengono raggiunte condizioni di compressione e raffreddamento quasi estreme. Al contrario, il processo più conveniente è il lavaggio con acqua pressurizzata, poiché l'acqua, anche se trattata in elevate portate, ha un costo relativamente basso rispetto ad una tecnologia in cui sono utilizzati reagenti chimici. Al secondo posto si colloca il trattamento tramite membrane che, però, essendo ancora in fase di sviluppo, difficilmente consente di ottenere determinati recuperi e produttività di metano. Solamente al terzo posto si colloca invece il sistema PSA, nonostante sia oggi una delle tecnologie più diffuse in assoluto. Subito dopo viene collocato il sistema di lavaggio con ammine, situato in quarta posizione a causa della dispendiosità energetica e di quella relativa alle sostanze chimiche utilizzate (in questo caso le ammine). Per ciascuna tipologia viene inoltre riportato il costo economico sia in funzione di trattamenti preliminari che non. Per la tecnologia con acqua pressurizzata, ad esempio, il prezzo rimane uguale, risultando essere l'unico sistema in cui i trattamenti preliminari non sono obbligatori, dato che l'acido solfidrico è efficacemente catturato dall'acqua e quindi non danneggia né le apparecchiature né i reagenti chimici (infatti non sono utilizzati per questo processo). È interessante invece notare come per le ammine il prezzo salga di oltre il 50%.

Si può affermare tuttavia come questi valori siano in realtà solamente indicativi, poiché deve essere considerata una lunga serie di variabili che li va ad influenzare, le più importanti delle quali riguardano i costi dell'energia elettrica e termica (solamente per quanto riguarda il lavaggio con ammine) e, non per ultimo, il rispetto della concentrazione minima di inquinanti presenti all'interno della corrente biometano per poterlo immettere in rete. Quest'ultimo è il motivo per cui le tecnologie, che nel complesso non sono troppo dispendiose, non vengono utilizzate molto (poiché non permettono di ottenere determinati standard di purezza); se, infatti, si volessero conseguire determinate specifiche col medesimo processo, si spenderebbe molto di più. Da qui deriva l'esigenza di mettere a confronto le tre tecnologie più significative e attualmente più prestanti (lavaggio fisico con acqua pressurizzata, adsorbimento a pressione oscillante, lavaggio chimico con ammine) da un punto di vista energetico e, attraverso la determinazione degli indici di sostenibilità energetica, valutare quale fra queste sia la più fattibile.

3.9 Costi totali

Nella Tabella 3.4 viene riportata la suddivisione dei costi per le tre tecnologie principali di upgrading appartenenti a Compagnie realmente esistenti. Si può notare come per un impianto avente capacità pari a 500 Nm³/h di biogas grezzo trattato, i costi di investimento sono compresi tra 1.000.000 e 1.500.000 euro, mentre i costi operativi sono compresi tra 13 e 17 €/MWh. Diverso è invece il discorso per un impianto che tratta 1000 Nm³/h di biogas, perché l'intervallo, in cui rientrano i costi di investimento, è compreso tra 1.500.000 e i 2.000.000 euro, mentre i costi operativi sono collocati tra i 7 e i 13 €/MWh.

Inoltre è da sapere che i costi annui includono la sommatoria di diversi costi minori, come quelli relativi al personale, al processo, alla manutenzione, alla riparazione e al capitale. Si può infine notare come, a parità di dimensioni di impianto, la tecnologia PSA presenti sia i costi di investimento che quelli annui più elevati rispetto alle altre 2 tecnologie di punta. Tutto ciò è probabilmente dovuto alla presenza di diverse apparecchiature, contenenti materiale adsorbente al proprio interno (come le zeoliti), che lavorano in parallelo, implicando frequenti interventi di manutenzione e alte cifre di investimento.

Tabella 3.4 Frazionamento dei costi relative alle tre principali tecnologie di upgrading modificata da [4].

| | Capacità dell'impianto (Nm ³ biogas grezzo /h) | Costi di investimento (€) | Costi annui* |
|---|---|---------------------------|--------------|
| PSA (CarboTech) | 500 | 1.407.500 | 336.100 |
| | 1000 | 1.840.800 | 539.100 |
| | 2000 | 2.925.000 | 982.400 |
| Lavaggio con acqua pressurizzata (Malmberg) | 250 | 1.145.000 | 229.300 |
| | 500 | 1.323.500 | 326.500 |
| | 1000 | 1.699.000 | 523.100 |
| Lavaggio chimico con ammine (MT-Energie) | 250 | 847.400 | 206.900 |
| | 500 | 1.057.400 | 332.900 |
| | 1000 | 1.556.100 | 570.500 |

* Costi annui = Σ costi operativi + Σ costi personale + Σ costi manutenzione e riparazione + Σ costo capitale

Capitolo 4 - Normative per la produzione di biometano

Il Decreto Ministeriale, noto come “Decreto Biometano” del 2 marzo 2018, ha innovato la disciplina in materia di promozione ed impiego del biometano. Per le tematiche affrontate, esso ne costituisce il principale riferimento e presenta i seguenti obiettivi: sviluppare la produzione di biometano da immettere nelle reti del gas naturale, secondo gli orientamenti eco-sostenibili del sistema energetico europeo; rispettare i vincoli di economicità, sicurezza ed efficienza.

Vi si illustrano:

definizioni e ambito di applicazione (art. 1); connessione degli impianti di produzione di biometano alla rete del gas naturale (art. 2); qualità e sostenibilità del biometano (art. 3); garanzia di origine del biometano immesso nella rete di gas naturale senza destinazione specifica di uso (art.4); disposizioni per il biometano immesso nella rete del gas naturale con destinazione specifica nei trasporti (art. 5); incentivazione del biometano avanzato immesso nella rete del gas naturale destinato ai trasporti (art. 6); incentivazione dei biocarburanti avanzati diversi dal biometano (art.7); riconversione degli impianti a biogas esistenti (art. 8); procedura di qualifica (art. 9); disposizioni transitorie varie (art.10); modifiche e integrazioni al Decreto Ministeriale 10 ottobre 2014 (art. 11); partecipazione a impianti di produzione di biometano ubicati in altri Stati membri (art.12); partecipazione al meccanismo incentivante di cui all’art. 7 (art.13); disposizioni finali (art.14).

Per quanto concerne le modalità di incentivazione, con le norme attuative, il Decreto 2 marzo 2018 fa riferimento, aggiorna ed integra le disposizioni disciplinate dai Decreti 5/12/2013 (“Modalità di incentivazione del biometano immesso nella rete del gas naturale”) e 24/12/2014 (“Approvazione delle tariffe per la copertura dei costi sostenuti dal Gestore servizi energetici GSE S.p.A. per l’attività di gestione, verifica e controllo, inerenti i meccanismi di incentivazione di sostegno delle fonti rinnovabili e dell’efficienza energetica).

Per incentivare ulteriormente la produzione di biometano, si provvede alla ripartizione dei costi di connessione dell’impianto alle reti tra il gestore stesso della rete e il produttore. Siccome le incentivazioni sono riferite alla capacità produttiva, è necessario specificarne il concetto. Essa è la produzione oraria nominale di biometano, espressa in standard metri cubi all’ora, come risultante dalla targa del dispositivo di depurazione e raffinazione del biogas in condizioni standard. Il gestore delle infrastrutture della rete del gas naturale (esclusi autoconsumi) certifica e trasmette al GSE (Gestore servizi energetici) le quantità di biometano immesse in rete. Nei casi in cui non vengano utilizzate le reti di distribuzione, le modalità con cui è identificata la data di prima cessione del biometano sono espresse dall’Autorità per l’energia elettrica e il gas. Il Decreto è applicato a tutti gli impianti nuovi, in esercizio anche successivamente alla sua data di entrata in vigore, e a quelli esistenti, che vengano convertiti parzialmente o totalmente alla produzione di biometano.

Si ha l’incentivo per il biometano quando:

- è immesso nella rete di trasporto
- è utilizzato nei trasporti (previa compressione in rete o immissione in un nuovo impianto di distribuzione di metano)
- è utilizzato in impianti di cogenerazione ad alto rendimento (CAR)

Anche per la determinazione della quantità di biometano immesso nella rete del gas naturale, esso incorpora alcune disposizioni già previste dal D.M. 5/12/2013 seppur opportunamente

modificate, visto e considerato che il suddetto decreto non aveva sortito significative realizzazioni di impianti di produzione di biometano. La validità del Decreto Ministeriale 2 marzo 2018 riguarda altresì impianti convertiti parzialmente o totalmente alla produzione di biometano con priorità al biometano da impiegare nel settore dei trasporti.

Secondo la suddetta normativa, pertanto, il soggetto produttore ha facoltà di immettere il biometano

- nella rete di trasporto del gas naturale
- nella rete di distribuzione del gas naturale
- in impianti di distribuzione di metano per autotrazione esistenti o da realizzare

Il soggetto produttore è tenuto altresì, a rispettare tutti i vincoli imposti dalle proprietà chimico-fisiche del biometano, soprattutto per ciò che riguarda:

- la qualità e la composizione chimica
- l'odorizzazione
- la pressurizzazione
- il sistema di misura

4.1 Specifiche di qualità del biometano per l'immissione in rete

La Commissione Europea, riferendosi alla definizione delle caratteristiche chimiche e fisiche minime del biometano, ha incaricato il CEN (Comitato europeo di formazione), nell'ambito del mandato M/475, di predisporre:

- norme europee o specifiche tecniche europee, riguardanti l'immissione del biometano nelle reti del gas naturale
- una norma europea relativa alle specifiche di qualità del biometano per uso autotrazione

Pertanto il CEN, nel mese di settembre 2016, ha approvato la norma CEN EN 16723-1, che definisce gli standard europei circa le specifiche di qualità per il biometano da immettere nelle reti del gas naturale, individuandone i requisiti e i metodi di prova.

L'UNI (Ente Nazionale Italiano di Unificazione), nel mese di dicembre 2016, ha pubblicato la norma UNI EN 16723-1, che costituisce la norma tecnica italiana, riguardante le specifiche di qualità del biometano da immettere nelle reti del gas naturale.

La norma CEN EN 16723-1 prevede, tra l'altro, che si faccia riferimento alla norma CEN EN 16726 per i parametri normalmente contenuti anche nel gas naturale e che si aggiungano nuovi requisiti a copertura di quelle sostanze che, non essendo normalmente contenute nel gas naturale, non sono contemplate dalla CEN EN 16726.

I principali requisiti della norma CEN EN 16723-1, applicabili solo al biometano e quindi aggiuntivi rispetto alla norma CEN EN 16726, sono:

- densità relativa: $0,555 \div 0,7$;
- contenuto massimo di zolfo, S: 20 mg/m^3 (limite applicabile per reti di trasporto di gas naturale non odorizzato; nel caso di gas naturale odorizzato, è accettato un limite di 30 mg/Sm^3);

- contenuto massimo di ossigeno, O₂: 0,001% mol (in casi particolari, dove una concentrazione superiore non risulta dannosa, può salire a 1% mol);
- contenuto massimo di anidride carbonica, CO₂: 2,5% mol (in casi particolari, dove una concentrazione superiore non risulta dannosa, può salire a 4% mol);
- massimo punto di rugiada idrocarburi: -2°C (tra 0,1 e 70 bar);
- massimo punto di rugiada acqua: -8°C (a 70 bar);
- minimo numero di metano, MN: 65;
- contenuto massimo di silicio, Si: 0,3÷1,0 mgSi/Sm³ (in funzione del grado di diluizione del biometano nel gasdotto);
- contenuto massimo di ossido di carbonio, CO: 0,1% mol;
- contenuto massimo di ammoniaca NH₃: 10 mg/Sm³;
- contenuto massimo di ammine: 10 mg/Sm³;
- il biometano deve inoltre essere libero da impurità; i contenuti di olio proveniente dai compressori e di polveri devono essere sufficientemente bassi, in modo tale da non rendere il biometano inaccettabile per il trasporto e l'impiego in tutte le applicazioni finali. La norma consiglia, perciò, l'adozione di filtri che trattengano il 99% delle polveri, di dimensioni superiori a 5 µm, ed il 99% dei liquidi con gocce di diametro ≥ 10 µm.

4.2 Specifiche di qualità per il biometano nell'immissione nei trasporti

Il Comitato Tecnico CEN/TC 408, nel mese di aprile 2017, nell'ambito del mandato M/475, ha ratificato l'approvazione della norma CEN EN 16723-2, che definisce gli standard europei relativi alle specifiche di qualità per il gas naturale e il biometano da utilizzare come carburanti per autotrazione e ne individua i requisiti e i metodi di prova. La norma, pubblicata a livello europeo nel mese di giugno 2017, si applica ai due carburanti, indipendentemente dallo stato compresso o liquefatto.

Nel mese di dicembre 2017, l'UNI ha pubblicato la norma UNI EN 16723-2, che costituisce la norma tecnica italiana recante le specifiche di qualità per il gas naturale e il biometano da utilizzare come carburanti per autotrazione, individuandone altresì i requisiti e i metodi di prova. L'appendice nazionale della norma definisce i requisiti stagionali, da applicare sul territorio nazionale, per il calcolo del punto di rugiada dell'acqua per il gas naturale e il biometano per uso autotrazione.

I principali requisiti richiesti dalla norma UNI EN 16723-2, per il gas naturale, il biometano e loro miscele al punto di utilizzo come carburanti per autotrazione, sono:

- condizioni di riferimento (ISO): 15°C e 101,325 kPa (1 bar assol.);
- minimo numero di metano, MN: 65 (come previsto dalla norma EN 16726);
- contenuto massimo di silicio, Si: 0,3 mgSi/Sm³ (come limite inferiore previsto dalla norma EN 16723-1);
- contenuto massimo di zolfo, S: 30 mg/Sm³ compreso odorizzante (come previsto dalla norma EN 16726);
- contenuto massimo di ossigeno, O₂: 1% vol (come previsto in casi particolari dalla norma EN 16726);
- contenuto massimo di idrogeno, H₂: 2 % vol;

- contenuto massimo di anidride carbonica, CO₂: 2,5% vol (come previsto dalla norma EN 16726);
- contenuto massimo di ammine pari a 10 mg/Sm³;
- punto di rugiada dell'acqua: Classe A (- 10°C alla pressione di 200 bar);
- il gas naturale, il biometano e loro miscele al punto di utilizzo devono inoltre essere liberi da impurità, e i contenuti di olio proveniente dai compressori e di polveri devono essere sufficientemente bassi, così da non rendere tali carburanti non idonei all'impiego per autotrazione.

L'UNI, nel mese di settembre 2016, ha pubblicato la nuova edizione del rapporto tecnico UNI/TR 11537 "Immissione di biometano nelle reti di trasporto e di distribuzione del gas naturale" (di seguito UNI/TR 11537 ed. 2016), in cui tra l'altro, sono riportate le prescrizioni sulle concentrazioni limite per i cosiddetti componenti aggiuntivi. Dette concentrazioni sono contenute nella bozza finale del progetto di norma europeo FprEN 16723- 1, elaborato dal CEN/TC 408.

Le concentrazioni limite dei componenti aggiuntivi, così come emergono dal rapporto tecnico UNI/TR 11537 ed. 2016, sono:

- contenuto di silicio totale, Si: $\leq 1 \text{ mg/Sm}^3$;
- contenuto di ossido di carbonio, CO: $\leq 0,1\% \text{ mol}$;
- contenuto di ammoniaca, NH₃: $\leq 10 \text{ mg/Sm}^3$;
- contenuto di ammine: $\leq 10 \text{ mg/Sm}^3$;
- contenuto di idrogeno, H₂: $\leq 0,5\% \text{ mol}$;
- contenuto di fluoro, F: $< 3 \text{ mg/Sm}^3$;
- contenuto di cloro, Cl: $< 1 \text{ mg/Sm}^3$;
- il biometano deve inoltre essere libero da impurità: i contenuti di olio proveniente dai compressori e di polveri devono essere sufficientemente bassi, in modo tale da non rendere il biometano inaccettabile per il trasporto e l'impiego in tutte le applicazioni finali. La norma consiglia, pertanto, l'adozione di filtri che trattengano il 99% delle polveri di dimensioni superiori a 5 μm , ed il 99% dei liquidi con gocce di diametro $\geq 10 \mu\text{m}$.

La suddetta normativa valorizza il biometano, ottenuto dalla purificazione del biogas, ricavato da prodotti e sottoprodotti della filiera agricola, per il ruolo importante nella ricerca delle energy green. Si favorisce così la decarbonizzazione e la riduzione delle emissioni inquinanti in tutti i settori: dai trasporti alla generazione elettrica e residenziale. Un significativo vantaggio è dato dal recupero di materia ed energia dai rifiuti organici, pertanto la produzione di biometano rappresenta un passaggio fondamentale nella corretta gestione dei rifiuti in ottica di economia circolare, disciplinata dal relativo pacchetto legislativo pubblicato dall'Unione Europea. Ha senz'altro un ruolo di primo piano nella strategia energetica del nostro Paese, contribuendo alla diminuzione della dipendenza dalle importazioni di gas naturale dall'estero.

Capitolo 5 - Analisi di sostenibilità energetica

5.1 Premessa

Una tecnologia energetica, per poter essere definita sostenibile, deve essere in grado di emettere una quantità di energia maggiore di quella richiesta per il suo funzionamento. L'economista Nicholas Georgescu-Roegen riteneva infatti che un processo, per poter essere definito energeticamente sostenibile, dovesse utilizzare per il proprio funzionamento solamente una parte dell'energia prodotta, in modo da alimentare anche le centrali energetiche più vicine. Egli considerava come un parametro "vitale" la sostenibilità di una tecnologia.

5.2 Concetto di energia utile

Per valutare la fattibilità economica ed energetica di un determinato processo, occorre prendere in esame tutti i contributi di energia spesi durante il ciclo di vita del processo stesso. Tutto ciò viene fatto allo scopo di poter ricavare negli anni a venire tecnologie sempre più vantaggiose che possano pienamente sopperire ai bisogni delle persone e garantire un maggior rispetto verso l'ambiente. Si ricorre quindi a studi che, come vedremo dettagliatamente in seguito, prendono in considerazione tutti i flussi di energia che caratterizzano l'intero ciclo di vita della tecnologia presa in esame per poterne valutare il potenziale effettivo. Quest'ultimo potrà essere considerato come un indice di sostenibilità e permetterà di classificare tutti i processi in base alla loro capacità di produrre la USEFUL ENERGY, cioè l'energia utile. Si ricorre ad un approccio LCA "Life Cycle Analysis" per valutare, ad esempio, l'energia associata alla lavorazione delle materie prime utilizzate, l'energia spesa per la costruzione dell'impianto, i consumi di energia elettrica e termica per il suo funzionamento.

L'energia utile può essere definita come l'energia prodotta e resa disponibile alla società da una determinata tecnologia. La Figura 6.1 mostra tutti i flussi di energia che devono essere presi in considerazione per poter valutare questo importante parametro.

Il primo step per la valutazione dell'energia utile prodotta sta nella valutazione dell'Available Energy (energia disponibile), che equivale alla massima quantità di energia teorica producibile dal processo preso in esame. Il valore assunto dall'energia disponibile, a seconda del processo che si sta analizzando, è influenzato principalmente dalla presenza di 3 flussi energetici addizionali: l'Avoided Energy (energia risparmiata), l'embedded Energy (LHV) e infine l'Energy already spent (energia già spesa). Il primo termine rappresenta l'energia risparmiata: ad esempio, nel caso in cui si stia studiando un impianto che utilizza rifiuti urbani come risorsa, l'energia risparmiata è quella non spesa per lo smaltimento in discarica. "L'Energy Already spent" rappresenta l'energia già spesa per produrre la risorsa che si sta utilizzando. Ad esempio, se una certa tecnologia è alimentata da biogas, l'energia già spesa consiste in quella parte già utilizzata per la produzione e il trasporto della risorsa al punto di utilizzo. Se come risorsa si utilizzano invece degli scarti o dei rifiuti, questo termine non sarà presente.

Si rende poi necessario stimare tutti i contributi riguardanti l'energia diretta ed indiretta spesi. L'energia diretta comprende i combustibili, l'energia elettrica e termica utilizzati direttamente durante il processo; per energia indiretta si intende tutta l'energia spesa, in qualunque parte del mondo, per la realizzazione dei componenti necessari per la costruzione e il funzionamento della tecnologia in esame.

L'energia indiretta è quindi quella spesa per produrre i materiali, per costruire l'impianto, per fornire i chemicals (reagenti chimici), i combustibili e l'elettricità. Occorre anche valutare l'energia necessaria per la manutenzione dell'impianto durante il suo funzionamento e quella necessaria per sostenere i lavoratori impegnati nell'impianto. Un ruolo altrettanto importante è da attribuirsi alla cosiddetta energia indiretta di ammortamento, cioè quell'energia spesa per ricostruire l'impianto, dopo la dismissione di quello in esame.

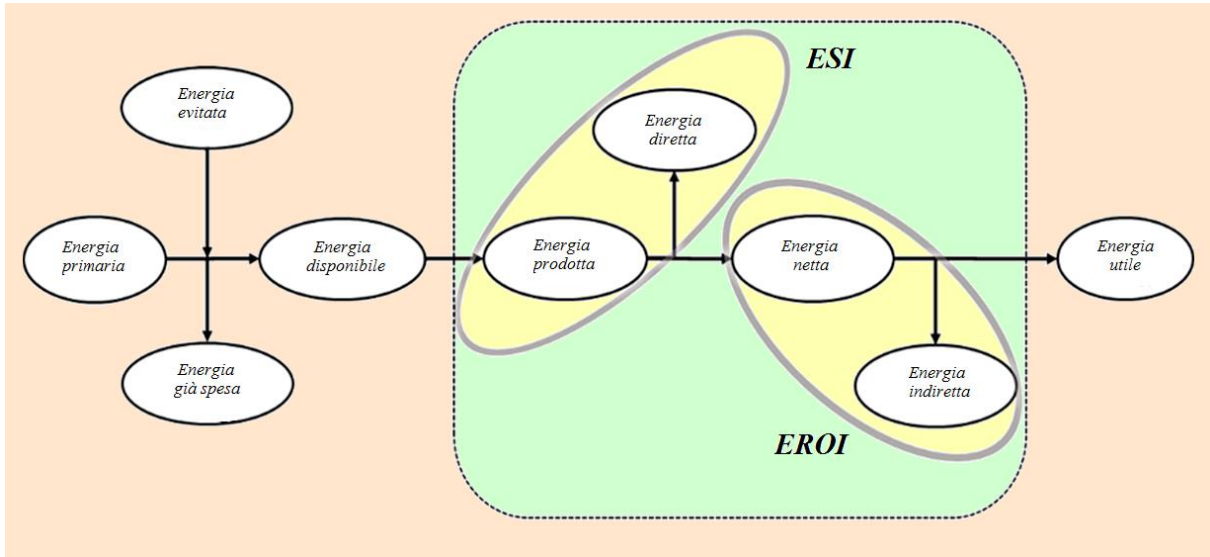


Figura 5.1 Contributi di energia per il calcolo della Sostenibilità energetica (modificato da [28]).

La differenza tra l'energia prodotta dall'impianto e l'energia diretta spesa per farlo funzionare rappresenta invece l'energia netta. È possibile determinare l'energia utile, prodotta dalla tecnologia analizzata, semplicemente sottraendo all'energia netta l'energia indiretta (Equazione 5.1).

$$\text{Energia utile} = \text{Energia netta} - \text{Energia indiretta} \quad (5.1)$$

5.3 Steps dell'analisi di sostenibilità energetica

La procedura che è stata adottata in questo lavoro di tesi, volto a stabilire la sostenibilità energetica dei processi analizzati, consta di tre fasi, attraverso le quali vengono determinati i corrispettivi indici.

La prima consiste nel calcolo dell'indice di sostenibilità energetica (ESI), ottenuto conoscendo l'energia prodotta e l'energia diretta spesa per produrla. Successivamente si calcola l'energia indiretta spesa durante tutto il ciclo vita della tecnologia considerata, ed infine, nella terza ed ultima parte, si procede con il calcolo dell'EROI "Energy Return of Investment" e dell'EPT "Energy Payback Time". Tutto ciò è evidenziato in Figura 5.2.

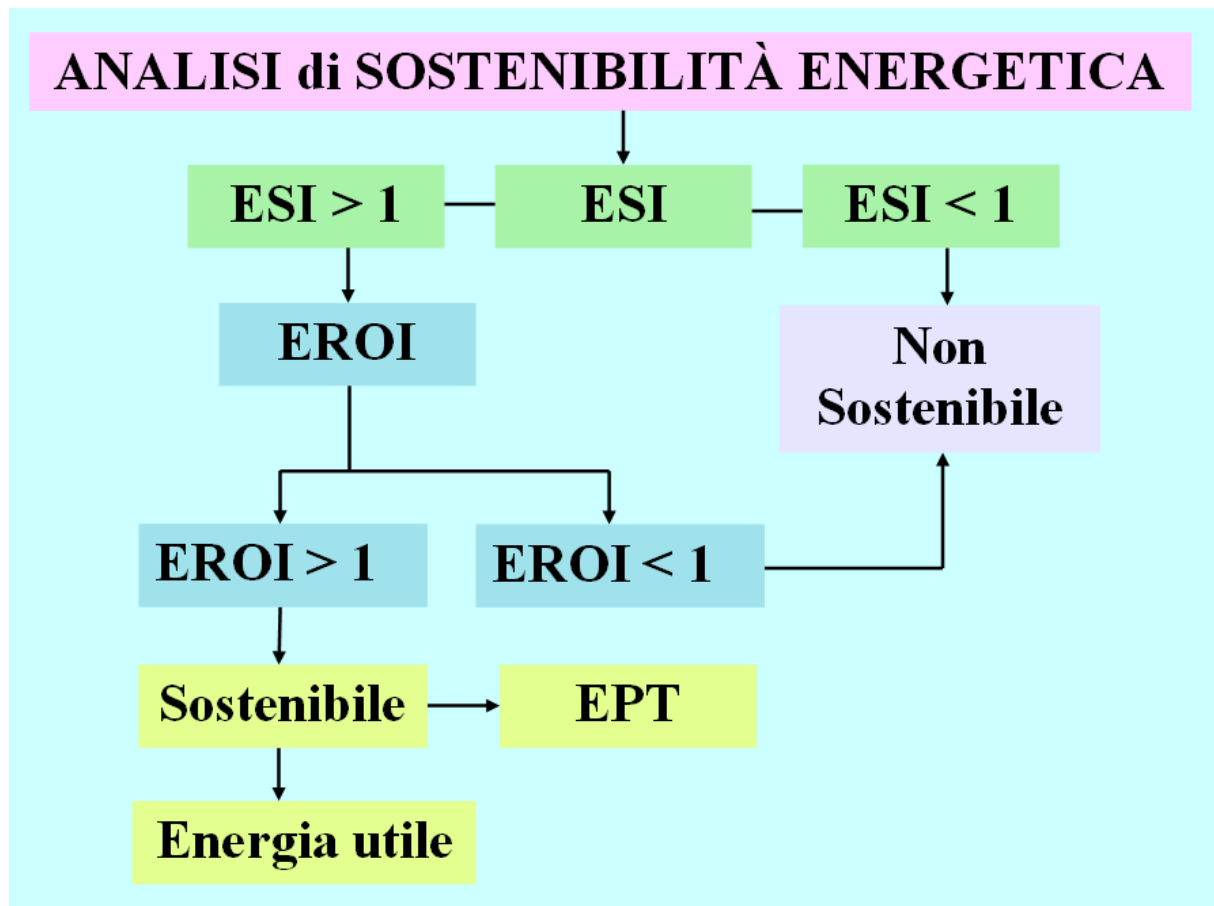


Figura 5.2 Steps dell'analisi di sostenibilità energetica (modificato da [24]).

5.4 Concetto di ESI: "Energy Sustainability Index"

L'indice di sostenibilità energetica, ESI "Energy Sustainability Index" è calcolato utilizzando l'equazione 5.2, per cui è necessario conoscere l'energia prodotta dall'impianto, l'energia già spesa, l'energia evitata e l'energia diretta spesa.

$$ESI = \frac{\text{Energia prodotta} - \text{Energia già spesa} + \text{Energia evitata}}{\text{Energia diretta}} \quad (5.2)$$

Il calcolo dell'ESI rappresenta uno step fondamentale nella determinazione della sostenibilità energetica di una tecnologia. Solo un ESI maggiore di 1 indica, infatti, che un processo potrebbe essere sostenibile, ma è necessario effettuare uno studio approfondito e ulteriori valutazioni, andando a prendere in considerazione l'energia indiretta necessaria per costruire l'impianto e operarvi. Un ESI minore di 1 indica invece che il processo in esame richiede per il suo funzionamento una quantità di energia diretta maggiore di quella prodotta, pertanto risulta già non essere sostenibile, senza dover proseguire con i successivi passaggi dell'analisi. Un indice di sostenibilità energetica minore dell'unità significa anche un valore di energia netta negativa, dove per energia netta s'intende la differenza tra l'energia prodotta e l'energia diretta spesa per produrla (Equazione 5.3).

$$\text{Energia netta} = \text{Energia prodotta} - \text{Energia diretta} \quad (5.3)$$

Il calcolo dell'ESI permette quindi di fare una prima selezione tra diversi processi energetici o diverse tecnologie, individuando solamente quelli che potrebbero essere sostenibili.

Una volta determinato il valore dell'ESI e dell'energia netta, è dunque possibile procedere con il calcolo dell'energia indiretta. Come già enunciato, risulta fondamentale, in questa fase, specificare quali sono i flussi energetici che sono presi in considerazione e quali sono quindi i termini di energia indiretta che vengono inclusi nell'analisi.

Calcolata l'energia indiretta totale, si procede con la determinazione dell'EROI ("Energy Return of Investment"). Le tecnologie per cui si ottiene un EROI maggiore di 1 possono essere classificate come energeticamente sostenibili: questo significa che sono in grado di produrre una quantità di energia utile positiva.

Viceversa, ovviamente, un processo per cui risulta un valore di EROI minore dell'unità, non è energeticamente sostenibile, quindi il calcolo dell'energia utile produrrà un valore negativo.

5.5 Concetto di EROI: "Energy Return of Investment"

Questo parametro è definito come il rapporto tra l'energia netta generata dalla tecnologia durante il suo funzionamento e l'energia indiretta spesa. L'EROI è un rapporto tra due quantità espresse in termini di energia ed è quindi una grandezza adimensionale, che in termini matematici è espressa nell'equazione 5.4:

$$\text{EROI} = \frac{\text{Energia netta}}{\text{Energia indiretta}} \quad (5.4)$$

5.5.1 Definizione di energia indiretta

Lo scopo della seconda fase è quindi quello di determinare l'EROI però, per poterlo fare, occorre prima individuare e quantificare ogni flusso di energia indiretta presente all'interno del sistema. A tale scopo è molto importante selezionare, in maniera appropriata, il volume di controllo inerente al sistema su cui andare ad effettuare l'analisi. L'analisi di sostenibilità

energetica di una tecnologia deve essere attuata andando a considerare tutto il ciclo vita del sistema analizzato. A tale riguardo, per il seguente lavoro di tesi, sono stati scelti 15 anni di vita utile per l'analisi di ciascuna tecnologia. Il calcolo dell'energia indiretta spesa (equazione 5.5) può essere effettuato scegliendo di considerare o meno determinati parametri, ad esempio, si può decidere di considerare o meno l'energia per la costruzione dell'impianto, l'energia per la sua dismissione, l'energia per il sostentamento dei lavoratori e così via. In base alla formula che ne esprime il valore, un peso particolarmente importante è ricoperto anche dall'energia indiretta per l'ammortamento, cioè l'energia necessaria per la ricostruzione dell'impianto in esame; la considerazione di questo ulteriore termine nel calcolo dell'energia indiretta totale, comporta un'importante variazione dell'EROI finale ottenuto. Il calcolo dell'EROI è quindi fortemente influenzato dalla varietà di energie dirette e soprattutto indirette che si decide di includere all'interno dello studio. È importante evidenziare che in questo lavoro di tesi, l'EROI viene calcolato trascurando alcuni termini di energia indiretta, quali ad esempio l'energia già spesa, l'energia necessaria per l'ammortamento e infine quelle relative alla costruzione e alla futura dismissione dell'impianto, i cui contributi ne abbasserebbero notevolmente il valore.

Detto ciò, risulta evidente come non esista una procedura universale per il calcolo dell'EROI, per cui, dato un certo combustibile o una certa tecnologia, è possibile trovare in letteratura valori molto diversi tra loro. Tutto ciò mette in evidenza la necessità di trovare una metodologia convenzionalmente accettata e ben strutturata per il calcolo dell'EROI, in modo tale da poter utilizzare questo indice per confrontare diversi sistemi e/o tecnologie in grado di produrre energia ed essere quindi di stabilire quale sia il/la più sostenibile.

Il calcolo dell'energia indiretta richiede l'utilizzo di un parametro che permetta di esprimere i flussi di materia, di chemicals, etc. in un'unità di energia: a tale scopo si utilizza il GER "Global Energy Requirement". Esso è un indice che valuta tutti i contributi di energia durante l'intero ciclo di vita del prodotto considerato. I GER utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati scelti dal database "Ecoinvent" presente nel software "SimaPro" e permettono di esprimere tutti i flussi di energia indiretta in termini di MJ equivalenti.

Per il calcolo dell'energia indiretta è necessario considerare infatti tutti i contributi di un processo che richiedono una spesa di energia in modo indiretto. In termini matematici, l'energia indiretta viene calcolata mediante l'utilizzo dell'equazione 5.5:

$$E_{indiretta} = E_{mat} + E_{chem} + E_{manut} + E_{dir\ en} + E_{lab} + E_{constr} + E_{decom} + E_{amort} + E_{già\ spesa} - E_{evitata} \quad (5.5)$$

E_{mat} rappresenta l'energia indiretta, spesa da qualche parte nel mondo, per la produzione di tutti i materiali utilizzati per la costruzione dell'impianto. Essa viene calcolata mediante l'utilizzo del GER, come mostrato nell'equazione 5.6:

$$E_{mat} = \sum m_{mat,i} * GER_{mat,i} \quad (5.6)$$

dove m_{mat} rappresenta la quantità di un certo materiale, espresso in Kg, necessario per l'impianto; GER_{mat} è un parametro che tiene in considerazione tutti i contributi di energia spesa durante l'intero ciclo vita del materiale ed è espresso in unità di energia equivalente MJeq/Kg.

L'energia indiretta per i chemicals, E_{chem} , è l'energia spesa, da qualche parte nel mondo, per la produzione dei chemicals necessari per il funzionamento dell'impianto. Anche questo contributo di energia viene calcolato mediante l'utilizzo del GER secondo l'equazione 5.7, dove m_{chem} e GER_{chem} hanno lo stesso significato del caso precedente, ma ovviamente riferiti ai chemicals.

$$E_{chem} = \sum m_{chemicals,i} * GER_{chemicals,i} \quad (5.7)$$

E_{manut} è un termine che valuta l'energia indiretta spesa per la manutenzione dell'impianto e il suo valore è fortemente legato all'energia indiretta per i materiali. In particolare essa viene calcolata come mostrato nell'equazione 5.8:

$$E_{manut} = \gamma * E_{mat} \quad (5.8)$$

dove γ è un valore che dipende dal tipo di impianto in esame e dal suo periodo di funzionamento previsto; in generale, maggiore è la vita utile dell'impianto, più alto sarà il suo valore. Per il seguente lavoro di tesi, questo indice è stato assunto pari a 0,3.

Viene utilizzato il GER anche per la determinazione dell'energia indiretta per la produzione dell'energia diretta, $E_{dir en}$. Ad esempio, per un impianto che utilizza elettricità dalla rete, è necessario calcolare l'energia indiretta spesa per la sua produzione.

Per il calcolo dell'energia indiretta per la produzione dell'energia diretta viene utilizzata l'equazione 5.9:

$$E_{dir en} = \sum m_{dir en,i} * GER_{dir en,i} \quad (5.9)$$

L'energia indiretta per i lavoratori, E_{lab} , tiene in considerazione l'energia spesa per il sostentamento dei dipendenti che operano all'interno dell'impianto. Questo valore di energia indiretta è molto difficile da determinare, in quanto richiede il calcolo dell'energia per la produzione del cibo necessario per il sostentamento delle attività biologiche dei lavoratori, ma anche tutte le altre forme di energia diretta ed indiretta collegate alle attività quotidiane dei dipendenti. Per il seguente lavoro di tesi è stato ipotizzato di avere 20 lavoratori per ogni impianto in esame: il termine E_{lab} viene quindi dato dalla somma di ogni flusso di energia indiretta richiesto per il sostentamento di ciascun addetto.

L'energia indiretta per la costruzione, E_{constr} , e per la dismissione dell'impianto, E_{decom} , vengono calcolati come riportato nelle equazioni 5.10 e 5.11, tenendo in considerazione i materiali, i chemicals e il lavoro umano necessari per la costruzione dell'impianto e la sua dismissione.

$$E_{constr} = E_{chemicals,c} + E_{mat,c} + E_{dir en,c} + E_{lab,c} \quad (5.10)$$

$$E_{decom} = E_{chemicals,d} + E_{mat,d} + E_{dir en,d} + E_{lab,d} \quad (5.11)$$

E_{amort} rappresenta, invece, l'energia indiretta per l'ammortamento, cioè l'energia necessaria per la ricostruzione dell'impianto dopo la sua dismissione, da qualche parte nel mondo, per garantire ancora la produzione di energia.

Questo valore di energia indiretta viene calcolato come la somma dell'energia indiretta per i materiali e per i chemicals ed è così mostrato nell'equazione 5.12:

$$E_{amort} = E_{mat} + E_{chemicals} \quad (5.12)$$

L'energia indiretta per l'energia evitata può essere calcolata tramite l'equazione 5.13 utilizzando il GER del trattamento di smaltimento finale evitato.

$$E_{avoided} = \sum m_{input,i} * GER_{input,i} \quad (5.13)$$

5.5.2 Importanza dell'EROI

Al fine di introdurre uno strumento che permettesse di determinare la sostenibilità energetica di una tecnologia, Hall et al. (2009) ha suggerito di utilizzare il concetto di EROI, "Energy returned of investment".

Si ricorre alla determinazione di questo indice solo se il valore di ESI calcolato precedentemente risulta anch'esso maggiore di 1. Un processo con un valore di EROI maggiore di 1 è energeticamente sostenibile. È importante sottolineare la profonda differenza concettuale EROI ed efficienza energetica. La valutazione dell'EROI richiede, infatti, la conoscenza dell'energia netta e di ogni flusso costituente l'energia indiretta spesa dall'impianto lungo tutta la fascia di vita utile impostata.

Secondo vari studi, si stima che oggi l'EROI del petrolio è circa pari a 20, mentre il combustibile con il valore di EROI più grande risulta essere il carbone, che presenta un valore medio di circa 45; il gas naturale, così come il petrolio, ha invece un valore di EROI di circa 20.

I combustibili prodotti utilizzando la biomassa, come ad esempio l'etanolo o il biodiesel, presentano invece valori molto più bassi, addirittura inferiori a 1.

5.6 Concetto di EPT: "Energy Payback Time"

Si può ora procedere alla determinazione dell'EPT, "Energy Payback Time", utilizzando la formula 5.14, dove t rappresenta la vita stimata dell'impianto, espressa in anni.

$$EPT = \frac{\text{Energia indiretta}}{\text{Energia netta}} * t \quad (5.14)$$

L'EPT è un concetto fortemente legato a quello dell'EROI. Concettualmente, esso rappresenta il tempo necessario all'impianto per recuperare l'energia utilizzata per ottenere il prodotto di interesse. Più grande è l'EPT, minore è l'energia utile annua prodotta e quindi minore è la sostenibilità energetica dell'impianto, poiché significa che viene impiegato troppo tempo a recuperare la quantità di energia spesa.

L'EPT rappresenta il momento temporale in cui la tecnologia raggiunge la condizione di sostenibilità, rappresenta cioè gli anni dopo i quali si è riusciti a produrre la stessa quantità di energia che è stata necessaria per la produzione e la costruzione dell'impianto.

La conoscenza dell'EROI e dell'EPT permette quindi di valutare nel particolare il livello di sostenibilità di energetica di una tecnologia: è pertanto possibile utilizzare questi due strumenti per confrontare diverse tecnologie e riuscire a stabilire quale sia la più vantaggiosa.

Capitolo 6 - Elaborazione dei calcoli

6.1 Premessa

Al fine di confrontare le diverse tecnologie dal punto di vista energetico e sostenibile, prima di cominciare con l'analisi di sostenibilità energetica vera e propria, è bene specificare che in questo lavoro di tesi ci si riferisce ad una precisa taglia impiantistica. Poiché la potenza in uscita dall'impianto deve essere considerata pari a 1 MWe e l'efficienza di compressione pari al 40%, è stato considerato un ingresso di circa 400 Nm³/h di biogas (65% vol CH₄, 35% vol CO₂). Viene inoltre considerato il processo globale di upgrading, comprendente anche i trattamenti preliminari per l'abbattimento di acido solfidrico ed altre impurità, quegli stessi che sono pure assunti per tutte le tecnologie considerate, eccetto che per il lavaggio con acqua pressurizzata che, come si è già detto, può risultarne esente. I parametri ottenuti, tramite i vari flussi di energia, contribuiranno a stilare una valutazione economica ed energetica per il confronto tra i principali sistemi analizzati. Per ciascuno di essi è stato inoltre riportato il solo schema relativo all'upgrading vero e proprio e non ai trattamenti preliminari, che invece sono stati assunti per i calcoli inerenti all'analisi dei sistemi PSA e a lavaggio con ammine. Si è ipotizzato che i trattamenti di desolforazione vengano attuati tramite l'impiego di 4 colonne di adsorbimento lavoranti a coppie, in modo tale da annullare i tempi morti. Esse presentano le medesime dimensioni di quelle utilizzate per il sistema PSA, ma con un diverso materiale di riempimento: il carbone attivo. Quest'ultimo, essendo costantemente a contatto con l'acido solfidrico e altre impurità, presenta una vita utile nettamente inferiore a quella della zeolite utilizzata per l'upgrading vero e proprio. Non appena il carbone attivo si carica di idrogeno solforato, deve essere rimosso e sostituito con nuovo materiale. Tutto ciò avviene con una frequenza molto elevata, quasi ogni mese. Ai fini dei calcoli che seguiranno, si è tenuto conto, durante l'analisi dei flussi dell'energia indiretta, di ogni sostituzione effettuata per apparecchiature, materiali di lavoro e chemicals in tutto l'arco dei 15 anni di vita utile dell'impianto.

6.2 Adsorbimento a pressione oscillante (PSA)

La tecnologia di adsorbimento a pressione oscillante (PSA) è commercializzata in Italia e in Europa dall'azienda tedesca *Schmack Carbotech* con sede principale italiana a Bolzano; la Germania, infatti, conta da sola 41 impianti dei 77 totali.

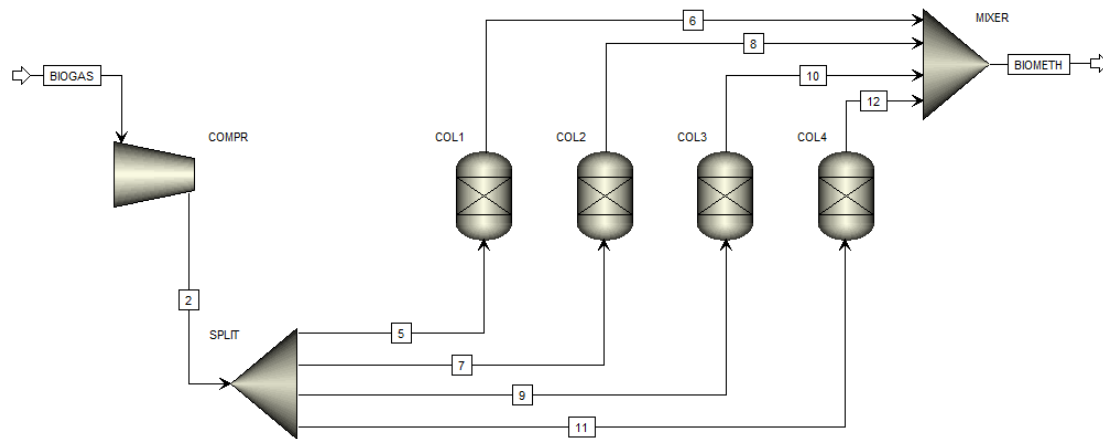


Figura 6.1 Schema finalizzato all'analisi della tecnologia ad adsorbimento a pressione oscillante (PSA).

6.2.1 Considerazioni preliminari

Innanzitutto occorre precisare che, come materiale adsorbente della colonna, è stata utilizzata la zeolite A che presenta le seguenti caratteristiche:

Tabella 6.1 Principali proprietà della zeolite.

| | |
|-------------------------------|--|
| Raggio medio della particella | $6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ |
| Densità della particella | 1160 Kg m^{-3} |
| Porosità della particella | 0,64 |
| Capacità termica specifica | $220 \text{ cal kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |

Si è poi impostata una vita utile di 2 anni per le zeoliti, al termine della quale devono essere rimpiazzate con materiale nuovo, perché il materiale adsorbente, seppur passibile di rigenerazione, ad ogni ciclo comunque si danneggia, subendo così una leggera e continua decadenza.

Concettualmente il processo è molto semplice: il biogas grezzo in ingresso viene fatto comprimere ad una pressione di 7 bar e in seguito direzionato verso le colonne di lavoro. Durante i calcoli, per il compressore è stata impostata una vita utile di 5 anni, al termine della quale deve essere sostituito. In seguito è stato pensato di trattare la corrente gassosa di biogas tramite l'impiego di 4 colonne: la portata totale viene quindi divisa per 2, assumendo che le apparecchiature lavorino a coppie (in modo da non avere tempi morti durante le operazioni). La pressione effettiva di adsorbimento è molto vicina ai 7 bar, mentre quella relativa allo

spurgo (rigenerazione) si aggira intorno agli 0,1 bar assoluti, così che l'anidride carbonica catturata precedentemente sia più facile da espellere. Essendo poi un processo esotermico, favorito perciò alle basse temperature, si è scelto di lavorare in un intervallo di 25-35°C.

Le dimensioni della colonna sono state ipotizzate in base al rapporto tra la portata di biogas in ingresso e il volume della colonna stessa; è stato poi fissato un rapporto altezza/diametro pari a 5,8. Per quanto riguarda invece il riempimento è stata fissata un'altezza di 2,25 metri e un diametro di 0,45 m, mantenendo pertanto tra i due parametri un rapporto di 5, in modo da ottenere un prodotto di purezza almeno del 98%, senza impiegare tempi di adsorbimento troppo lunghi (poiché all'aumentare delle dimensioni della colonna, aumentano considerevolmente anche i tempi di permanenza). Conoscendo poi la portata volumetrica in ingresso e la sezione libera della colonna, si è potuta valutare una velocità della corrente gassosa pari a 0,15 m/s. Si è inoltre supposto, per semplicità, che adsorbimento e desorbimento, blow down e ripressurizzazione avessero a coppie la stessa durata, al fine di permettere alle colonne di operare in modo speculare l'una rispetto all'altra.

Per ottenere una purezza di almeno 98%, sono stati ipotizzati un tempo di adsorbimento e di spurgo pari a 200 secondi e un tempo di blow down e di pressurizzazione pari a 25 secondi, così che un ciclo completo abbia una durata di 450 secondi. Per ottenere gli standard di purezza desiderati viene richiesto un numero di cicli completo compreso tra 100 e 120.

6.2.2 Parametri operativi

Tabella 6.2 Parametri operativi del PSA.

| | TEMPERATURA | PRESSIONE (bar) |
|--------------------------|-------------|-----------------|
| COLONNA DI ADSORBIMENTO | 25-35°C | 4-8 |
| COLONNA DI RIGENERAZIONE | 25-35°C | 0,1-1 |

6.2.3 Dimensione delle apparecchiature di lavoro

Tabella 6.3 Dimensioni colonne di lavoro del PSA.

| | DIAMETRO (m) | ALTEZZA (m) | SPESSORE (m) |
|-------------------------|--------------|-------------|--------------|
| COLONNA DI ADSORBIMENTO | 0,45 | 2,65 | 0,008 |
| RIEMPIMENTO | 0,45 | 2,25 | - |

6.2.4 Calcolo dell'ESI

Tabella 6.4 Determinazione dell'ESI del PSA.

| ENERGIA PRODOTTA (MJ/sec) | ENERGIA DIRETTA (MJ/sec) | ESI |
|------------------------------|-----------------------------|--------|
| 2,804 | 0,1 | 28,036 |

6.2.5 Calcolo dell'EROI

Tabella 6.5 Valori di GER utilizzati per il calcolo delle energie indirette.

| Materiali / Energia | Global Energy Requirement (GER) |
|------------------------|---------------------------------|
| Acciaio | 28,59 (MJeq/Kg) |
| Zeolite | 45,1 (MJeq/Kg) |
| Carbone Attivo | 68,89 (MJeq/Kg) |
| Elettricità dalla rete | 9,76 (MJeq/KWh) |

Tabella 6.6 Valori ottenuti per i vari flussi di energia indiretta.

| Calcolo Energia Indiretta (MJ) | PSA |
|--------------------------------|----------|
| Emat | 7,17E+07 |
| Echem | 0 |
| Emanut | 2,15E+07 |
| Elab | 2,23E+06 |
| Edir en | 1,15E+08 |
| TOT | 2,11E+08 |

Dalla tabella 6.6 si può notare che il termine relativo all'energia indiretta per la produzione di energia diretta presenta il valore più elevato: ciò è collegato, probabilmente, alle alte spese energetiche attribuite al compressore, funzionante grazie all'elettricità fornita dalla rete. Un altro parametro preponderante è sicuramente quello che esprime l'energia indiretta riferita ai materiali impiegati, poiché, nei 15 anni di vita utile dell'impianto, sono previste 16 sostituzioni per le zeoliti e molte di più per i carboni attivi usati nei trattamenti preliminari, che, infatti, devono essere sostituiti periodicamente. È da osservare come il termine che

esprime l'energia indiretta per le sostanze chimiche impiegate, sia prossimo allo zero siccome, per questa tecnologia, non è previsto l'utilizzo di chemicals.

Tabella 6.7 Determinazione dell'EROI del PSA.

| Metodologie | Energia netta 15 anni (MJ) | Energia indiretta 15 anni (MJ) | EROI |
|-------------|----------------------------|--------------------------------|------|
| PSA | 1,15E+09 | 2,11E+08 | 5,46 |

Come si nota dalla Tabella 6.7, l'indice di EROI risulta essere maggiore di 1, quindi si può asserire che la tecnologia PSA è sostenibile; dal valore dell'EPT riportato nella Tabella 6.8, si desume poi che si ha un recupero, in meno di 3 anni, di tutta l'energia spesa per la produzione di biometano, considerando tutti i 15 anni di vita utile dell'impianto.

6.2.6 Calcolo dell'EPT

Tabella 6.8 Determinazione dell'EPT del PSA.

| EPT (anni) |
|------------|
| 2,75 |

6.3 Tecnologia a lavaggio con acqua pressurizzata

6.3.1 Considerazioni preliminari

La tecnologia a lavaggio con acqua, grazie alla semplicità operativa e al non impiego di sostanze chimiche, risulta essere nettamente la più diffusa in Europa, specie in Germania e in Svezia che, da sole, possiedono oltre il 50% degli impianti totali. Essa viene commercializzata in Europa e in Italia dalla Compagnia svedese Malmberg.

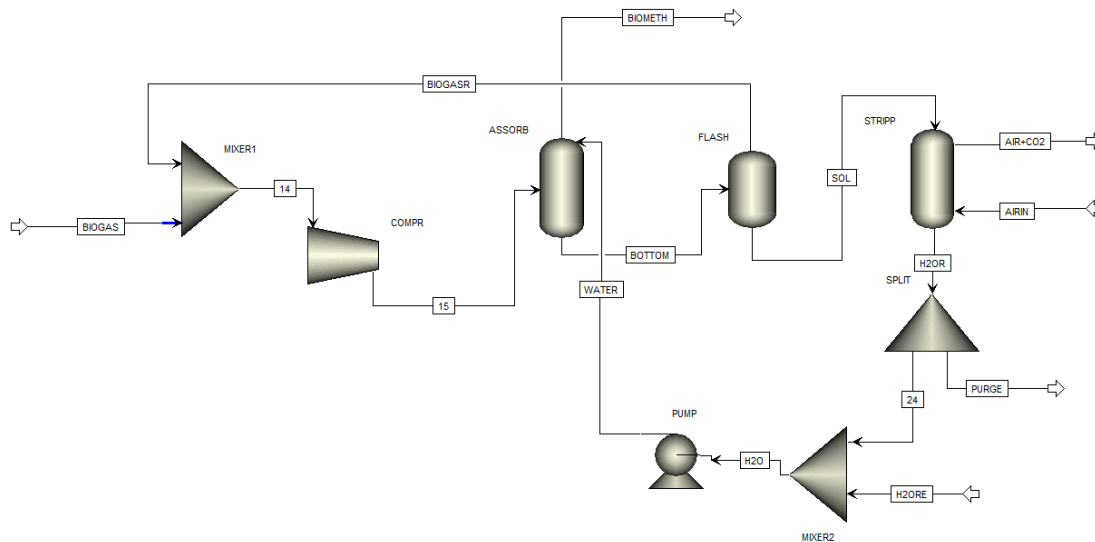


Figura 6.2 Schema finalizzato all'analisi della tecnologia a lavaggio con acqua pressurizzata (Water Scrubbing).

Il biogas in ingresso subisce una compressione di circa 8 bar mediante compressione e viene alimentato ad una temperatura di circa 25°C all'interno della colonna di assorbimento. L'acqua, utilizzata in controcorrente per la purificazione, è anch'essa alla medesima temperatura. Subito dopo si trova una colonna di flash dove, inizialmente, è stato ipotizzato di ridurre la pressione a 3 bar, da cui è generata una corrente gassosa che viene ricircolata al compressore. L'acqua è poi rigenerata nella colonna di stripping facendo uso di 800 Nm³/h di aria (poiché il rapporto tra la portata d'aria e la portata di biogas in ingresso deve essere uguale a 2) a temperatura ambiente (20- 30°C).

È stato altresì ipotizzato di spurgare il 5% della portata d'acqua circolante; essa viene reintegrata insieme a quella persa per evaporazione e a quella che viene separata dal disidratatore, in cui verrà trattato il biometano uscente dall'assorbitore. Normalmente questa tecnologia attua, sulla corrente in uscita di biometano, una disidratazione, poiché il prodotto di interesse risulta essere accompagnato da una notevole quantità di umidità. Per l'acqua che, ricircolando in continuazione, possiede evidenti tracce di anidride carbonica, metano, azoto e ossigeno, è stata utilizzata una portata molto elevata: circa 100.000 Kg/h. Un simile valore deriva inoltre dal fatto che, anche a pressioni parziali molto elevate del componente gassoso da catturare, l'H₂O presenta una capacità di assorbimento nettamente più bassa rispetto a quella dei solventi organici: ulteriore motivo per cui bisogna lavorare con grosse portate. Tramite bilanci e dati forniti dalla letteratura, si è poi proceduto con un dimensionamento delle colonne di assorbimento e di stripping. In tale contesto è da specificare che all'assorbitore è stato ipotizzato un diametro di flooding del 70%, utilizzando anelli pal metallici da 25 mm. Data la delicatezza dell'operazione di cattura della CO₂, è stata imposta, per la colonna di lavoro, un'altezza di 8,5 metri e un diametro di 0,65 metri. Per lo stripper è

stato invece pensato un diametro di 0,75 metri con anelli pal metallici di dimensione 38 mm e un'altezza totale di 8 metri. È stato interessante valutare come l'aumento di 5°C della temperatura dell'acqua in ingresso comporti un aumento di portata per la stessa di circa il 15%: ciò richiederebbe, ovviamente, un netto aumento delle dimensioni delle colonne di lavoro, soprattutto dell'assorbitore. A tale condizione si avrebbe anche un aumento della portata di anidride carbonica e metano disciolti, che verrebbero poi in parte liberati a seguito dell'operazione di flash, condotta a tre bar, incrementando così l'energia totale per la compressione. Questo è il motivo per cui si è deciso di condurre l'operazione a 25°C e non a 30°C. Inoltre, siccome la temperatura decisa è molto vicina alle condizioni ambientali medie, c'è minore probabilità di subire delle perdite di efficienza a causa di alte temperature esterne, fattore da considerare se fosse stato deciso di operare a 20°C; ecco perché non si è scelta nemmeno quest'ultima temperatura. In seguito si è notato che era possibile ottenere un recupero molare superiore al 98%, anche facendo operare il flash a una pressione superiore a 3 bar. Si è stabilito quindi di operare a 5 bar e ciò si è dimostrato assai vantaggioso: ad esempio, permette di ridurre di molto la portata di gas ricircolata all'assorbitore, senza danneggiare le prestazioni del processo, anzi portando ad una diminuzione del diametro della colonna stessa. In queste condizioni, inoltre, il recupero molare di metano si assesta intorno al 98,5%. L'effetto sul recupero della CO₂, invece, è sostanzialmente nullo. Si è deciso a questo punto di immettere il biogas grezzo anch'esso a 25°C, in modo da avere una temperatura costante per tutto il processo. Impostando in seguito una pressione di flash di 5 bar e trattando nella colonna di stripping dell'acqua a 25°C (il che favorisce tra l'altro un miglior desorbimento) ricca di CO₂, è stato possibile utilizzare una minor portata d'aria durante la fase di rigenerazione: 500 Nm³/h. Per il compressore è stata impostata una vita utile di 5 anni, mentre per la pompa di ricircolo 12 anni.

6.3.2 Parametri operativi

Tabella 6.9 Parametri operativi del Water Scrubbing.

| | TEMPERATURA | PRESSIONE (bar) |
|-------------------------|-------------|-----------------|
| COLONNA DI ASSORBIMENTO | 20-30°C | 4-8 |
| FLASH | - | 5 |
| COLONNA DI STRIPPING | 20-30°C | 1 |

6.3.3 Dimensione delle apparecchiature di lavoro

Tabella 6.10 Dimensioni colonne di lavoro del Water Scrubbing.

| | DIAMETRO (m) | ALTEZZA (m) | SPESSORE (m) |
|-------------------------|--------------|-------------|--------------|
| COLONNA DI ASSORBIMENTO | 0,65 | 8,50 | 0,01 |
| COLONNA DI STRIPPING | 0,75 | 8 | 0,01 |

6.3.4 Calcolo dell'ESI

Tabella 6.11 Determinazione dell'ESI del Water Scrubbing.

| ENERGIA PRODOTTA (MJ/sec) | ENERGIA DIRETTA (MJ/sec) | ESI |
|------------------------------|-----------------------------|--------|
| 2,818 | 0,088 | 32,022 |

6.3.5 Calcolo dell'EROI

Tabella 6.12 Valori di GER utilizzati per il calcolo delle energie indirette.

| Materiali / Energia | Global Energy Requirement (GER) |
|------------------------|------------------------------------|
| Acciaio | 28,59 (MJeq/Kg) |
| Acqua | 0,006 (MJeq/Kg) |
| Elettricità dalla rete | 9,76 (MJeq/KWh) |

Tabella 6.13 Valori ottenuti per i vari flussi di energia indiretta.

| Calcolo Energia Indiretta (MJ) | <i>Water Scrubbing</i> |
|--------------------------------|------------------------|
| Emat | 2,93E+05 |
| Echem | 1,06E+07 |
| Emanut | 8,79E+04 |
| Elab | 2,23E+06 |
| Edir en | 1,02E+08 |
| TOT | 1,15E+08 |

Come è possibile notare dalla Tabella 6.13, il termine di energia indiretta più elevato risulta essere sempre quello relativo all'elettricità da fornire al compressore, poiché, anche per questo sistema, sono previste pressioni di lavoro decisamente elevate. A differenza del caso precedente, l'energia indiretta legata ai materiali impiegati risulta essere nettamente inferiore, siccome questa tecnologia non prevede l'impiego di materiale adsorbente o chemicals e nemmeno la necessità di effettuare trattamenti preliminari. Proprio per quest'ultimo motivo, si è ipotizzato di sostituire almeno una volta tutte le apparecchiature di lavoro all'interno dei 15 anni di vita utile. Esse infatti lavorano costantemente a stretto contatto con l'acido solfidrico

ed è quindi molto probabile che, nell'arco di vita utile del sistema, siano soggette a corrosione e a degradazione.

Tabella 6.14 Determinazione dell'EROI del Water Scrubbing.

| Metodologie | Energia netta 15 anni (MJ) | Energia indiretta 15 anni (MJ) | EROI |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------|-------|
| WATER SCRUBBING | 1,16E+09 | 1,15E+08 | 10,12 |

Dai risultati riportati nella Tabella 6.14, si può notare come, quasi a parità di energia netta, un termine di energia indiretta totale minore rispetto al caso precedente, rifletta un valore di EROI nettamente più elevato: ciò sta ad indicare quindi la maggiore sostenibilità energetica di questa tecnologia. Conseguentemente è possibile osservare dalla Tabella 6.15 un valore ancora inferiore di EPT: il lavaggio con acqua pressurizzata permette dunque di recuperare l'energia spesa in un tempo inferiore ai 2 anni.

6.3.6 Calcolo dell'EPT

Tabella 6.15 Determinazione dell'EPT del Water Scrubbing.

| EPT (anni) |
|------------|
| 1,48 |

6.4 Tecnologia a lavaggio chimico con ammine

6.4.1 Considerazioni preliminari

Il lavaggio chimico con ammine, in quanto a diffusione, si colloca tra il sistema ad adsorbimento oscillante e il lavaggio con acqua. Questa particolare tecnologia ha cominciato a svilupparsi in maniera preponderante a partire dal 2008 e, attualmente, la maggior parte degli impianti sono dislocati, proprio come la tecnologia a lavaggio con acqua, in Germania e in Svezia.

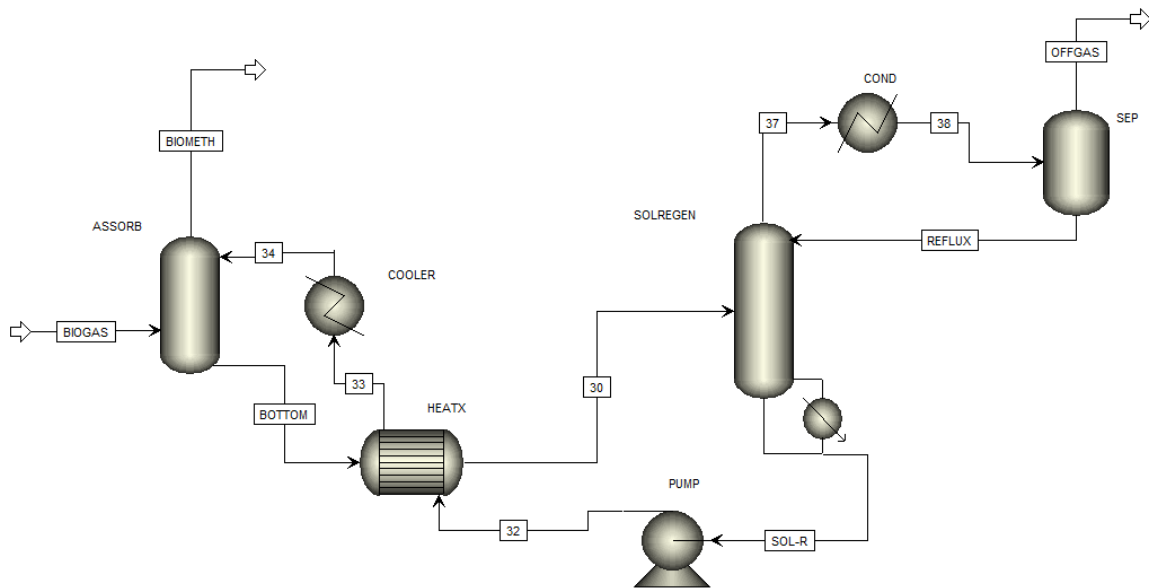


Figura 6.3 Schema finalizzato all'analisi della tecnologia a lavaggio con ammine (Amine Scrubbing).

Come si può notare dallo schema riportato in Figura 6.3, a differenza dei due casi precedenti, non viene prevista alcuna compressione e il biogas grezzo entra ad una temperatura di circa 35°C direttamente all'interno dell'assorbitore, per il quale è stata decisa un'altezza di 8 metri e un diametro di 0,65 metri. Al suo interno, il biogas viene a contatto con una soluzione di dietanolammina (DEA): a differenza del caso precedente, ci si trova di fronte ad un assorbimento chimico. Diversamente dall'assorbimento fisico, dove la prestazione di lavoro cresce con l'aumentare della pressione parziale dei componenti gassosi da assorbire, qui l'efficienza cresce con l'aumentare della concentrazione di chemicals che va a costituire la soluzione di lavaggio. Tornando allo schema in sé, si nota che, dal fondo dell'assorbitore, la soluzione da rigenerare entra in uno scambiatore di calore. Qui comincia a riscaldarsi, prima di entrare nello stripping, in modo da far consumare, in seguito, minore energia termica al ribollitore. La soluzione esce dallo scambiatore a circa 55°C ed entra all'interno della seconda colonna di lavoro. Nello stripping, a differenza dei casi precedenti, affinché avvenga la rigenerazione della soluzione e quindi si liberi la CO₂ catturata, bisogna fornire una considerevole quantità di calore tramite un ribollitore parziale. Le temperature che si raggiungono all'interno sono comprese in un intervallo di 110-155°C: si tratta quindi di un processo endotermico, favorito dalle alte temperature. La colonna di stripping presenta lo stesso diametro di quella di assorbimento (0,65 metri), ma un'altezza di ben 9 metri. In testa alla colonna, parte della soluzione viene estratta costantemente, fatta passare in un condensatore ed inviata in un separatore, da cui esce il gas di scarico, mentre l'altra parte viene ricircolata all'interno della colonna di rigenerazione. Andando ad operare sul rapporto

di riflusso, si ottengono diverse prestazioni di lavoro. La soluzione rigenerata esce poi dal fondo della colonna e, tramite una pompa di ricircolo, viene inviata in uno scambiatore dove, come si è già visto, a seguito dello scambio di calore con la soluzione carica di anidride carbonica uscente dall'assorbitore, comincia ad abbassare la sua temperatura. In seguito, passa attraverso un condensatore, che ha il compito preciso di portare la temperatura della soluzione a 35°C, attraverso l'uso di chilled water a 10°C; in questa maniera il ciclo ricomincia. La scelta più efficace per quanto riguarda il reagente, ovviamente, ricade sulle etanolammine: esse possiedono gruppi polari -OH che permettono la miscelazione con acqua e impediscono quindi l'assorbimento del metano. All'interno di questa famiglia, la più utilizzata risulta essere la dietanolamina (DEA), poiché la monoetanolamina (MEA) presenta una temperatura di ebollizione troppo bassa (circa 170°C), quindi durante la rigenerazione, poichè condotta a temperature simili, si possono avere consistenti perdite di reagente. La trietanolamina (TEA), al contrario, presenta elevate temperature di ebollizione (circa 330°C), che le consentono di rimanere immune al riscaldamento durante la rigenerazione. Essa, però, essendo costituita da 3 gruppi -OH, risulta essere una specie molto instabile e reattiva: può legarsi alla CO₂ e formare acido carbammico in modo irreversibile, andando così a sottrarre al processo una certa quantità di reagente ad ogni ciclo. L'assorbimento chimico è caratterizzato da una vera e propria reazione chimica tra i componenti liquidi di lavaggio (in questo caso le ammine) e i componenti di gas che devono essere eliminati all'interno della corrente di biogas da trattare. Come risultato, il legame al liquido di lavaggio dei componenti di gas indesiderati è significativamente più forte e la reazione chimica è altamente selettiva; al contrario la quantità di metano assorbito nel liquido risulta essere molto bassa: ne consegue che il recupero molare di metano è assai elevato e, perciò, il livello di perdite è quasi nullo (le perdite di CH₄, possono addirittura essere inferiori allo 0,1%). Grazie alla spiccata affinità, in particolare tra l'anidride carbonica e la DEA, la pressione della colonna di lavoro può essere mantenuta significativamente più bassa rispetto ad impianti di lavaggio con acqua pressurizzata e si possono utilizzare portate di soluzione nettamente inferiori. In questo processo è stata impiegata una soluzione di 7,5 m³/h di DEA al 45% in peso. Inoltre è stato ipotizzato per le ammine un ciclo di vita di circa 6 mesi, in modo che la soluzione utilizzata in quest'arco di tempo possa essere poi rimpiazzata da una completamente nuova. Avendo impostato 15 anni di vita utile per l'impianto in questione, si va quindi incontro a circa 30 sostituzioni. Per la pompa di ricircolo è stata ipotizzata sempre una vita utile di 12 anni, mentre per gli scambiatori di calore e i condensatori circa 10 anni.

6.4.2 Parametri operativi

Tabella 6.16 Parametri operativi dell'Amine Scrubbing.

| | TEMPERATURA | PRESSIONE (bar) |
|-------------------------|-------------|-----------------|
| COLONNA DI ASSORBIMENTO | 25-40°C | 1 |
| COLONNA DI STRIPPING | 110-155°C | 1 |

6.4.3 Dimensione delle apparecchiature di lavoro

Tabella 6.17 Dimensioni colonne di lavoro dell'Amine Scrubbing.

| | DIAMETRO (m) | ALTEZZA (m) | SPESSORE (m) |
|-------------------------|--------------|-------------|--------------|
| COLONNA DI ASSORBIMENTO | 0,65 | 8 | 0,01 |
| COLONNA DI STRIPPING | 0,65 | 9 | 0,01 |

Tabella 6.18 Dimensioni apparecchiature dedite allo scambio termico dell'Amine Scrubbing.

| SCAMBIATORE | SUPERFICIE DI SCAMBIO TERMICO (m ²) | SPESSORE (m) |
|-------------|---|--------------|
| COOLER | 36 | 0,8 |
| HEATX | 3,9 | 0,2 |
| RIB | 22 | 0,5 |
| COND | 7,64 | 0,25 |

6.4.4 Calcolo dell'ESI

Tabella 6.19 Determinazione dell'ESI dell'Amine Scrubbing.

| ENERGIA PRODOTTA (MJ/sec) | ENERGIA DIRETTA (MJ/sec) | ESI |
|---------------------------|--------------------------|-------|
| 2,873 | 0,296 | 9,705 |

6.4.5 Calcolo dell'EROI

Tabella 6.20 Valori di GER utilizzati per il calcolo delle energie indirette.

| Materiali / Energia | Global Energy Requirement (GER) |
|----------------------------|--|
| Acciaio | 28,59 (MJeq/Kg) |
| Acqua | 0,006 (MJeq/Kg) |
| DEA (Dietanolamina) | 99,6 (MJeq/Kg) |
| Carbone Attivo | 68,89 (MJeq/Kg) |
| Elettricità dalla rete | 9,76 (MJeq/KWh) |
| Energia termica | 0,20 (MJeq/MJ) |

Tabella 6.21 Valori ottenuti per i vari flussi di energia indiretta.

| Calcolo Energia Indiretta (MJ) | <i>Amine Scrubbing</i> |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| Emat | 9,00E+07 |
| Echem | 3,73E+06 |
| Emanut | 2,7E+07 |
| Elab | 2,23E+06 |
| Edir en | 9,36E+08 |
| TOT | 1,06E+09 |

Dalla Tabella 6.21 si nota come il termine che esprime l'energia indiretta per la produzione di energia diretta presenti, da solo, quasi lo stesso ordine di grandezza di quello relativo all'energia netta (espressa in Tabella 6.22). Il motivo di ciò è da attribuire non tanto all'energia elettrica (utilizzata pochissimo per questo sistema), quanto invece all'energia termica da fornire alla colonna di stripping per poter portare la temperatura sopra i 100°C e poter così rigenerare la soluzione. Infatti, in questo lavoro di tesi, è stato stimato che, per far sì che ciò avvenga, debba essere inviata una corrente di biogas, da bruciare al combustore catalitico, pari circa a 400Nm³/h, cioè identica alla stessa che viene trattata nel processo di upgrading vero e proprio. Molto elevata risulta essere, pure in questo caso, l'energia indiretta impiegata per i materiali, poiché anche detta particolare tecnologia necessita di trattamenti preliminari per la rimozione di acido solfidrico, che, se non rimosso preventivamente, può danneggiare irreversibilmente la soluzione chimica di lavaggio.

Tabella 6.22 Determinazione dell'EROI dell'Amine Scrubbing.

| Metodologie | Energia netta 15 anni (MJ) | Energia indiretta 15 anni (MJ) | EROI |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------|------|
| AMINE SCRUBBING | 1,10E+09 | 1,04E+09 | 1,06 |

Proprio a causa dell'elevato valore di energia indiretta totale, l'indice di EROI risulta essere nettamente inferiore a quello dei due casi precedenti, rendendo la tecnologia a lavaggio con ammine appena sostenibile da un punto di vista energetico. Dalla Tabella 6.22 si nota invece come il valore raggiunto dall'EPT sia molto elevato: questo sistema riesce quindi a recuperare l'energia spesa in circa 14 anni, dimostrando così di non essere energeticamente vantaggioso come quelli precedenti.

6.4.6 Calcolo dell'EPT

Tabella 6.23 Determinazione dell'EPT dell'Amine Scrubbing.

| EPT (anni) |
|------------|
| 14,18 |

6.5 Riepilogo dei risultati

Tabella 6.24 Riepilogo dei parametri operativi utilizzati per ciascuna tecnologia utilizzata.

| TECNOLOGIA | PRESSIONE (bar) | TEMPERATURA (°C) | TEMPERATURA COLONNA DI RIGENERAZIONE/STRIPPING (°C) |
|------------------------------------|-------------------------|------------------|---|
| PSA | Adsorbimento 4 - 8 | 25 - 35 | 25 - 35 |
| | Desorbimento 0,1 - 1 | | |
| A lavaggio con acqua pressurizzata | Assorbimento 4 - 8 | 20 - 30 | 20 - 30 |
| | Flash 5 | | |
| | Stripping 1 | | |
| A lavaggio chimico con ammine | 1 | 25 - 40 | 110 - 155 |

Tabella 6.25 Riepilogo delle principali dimensioni relative alle colonne di lavoro per ciascuna tecnologia analizzata.

| Tecnologia | Diametro (m) | Altezza (m) |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| PSA | 0,45 | Colonna 2,65 |
| | | Riempimento 2,25 |
| A lavaggio con acqua | Colonna di Assorbimento 0,65 | 8,50 |
| | Colonna di Stripping 0,75 | 8 |
| A lavaggio chimico con ammine | 0,65 | Colonna di assorbimento 8 |
| | | Colonna di Stripping 9 |

Capitolo 7 - Conclusioni

Dopo aver analizzato nel dettaglio ciascuna tecnologia, occorre mettere a confronto i vari parametri ottenuti, in modo da avere una panoramica globale su quale possa essere il sistema maggiormente vantaggioso, dal punto di vista energetico, attualmente in circolazione.

Tabella 7.1 Confronto tra i principali flussi di energia che caratterizzano ciascuna tecnologia analizzata.

| Metodologie | Energia diretta (MJ/sec) | Energia prodotta (MJ/sec) | Energia netta 15 anni (MJ) | Energia indiretta 15 anni (MJ) |
|-----------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| PSA | 0,1 | 2,804 | 1,15E+09 | 2,11E+08 |
| WATER SCRUBBING | 0,088 | 2,818 | 1,16E+09 | 1,15E+08 |
| AMINE SCRUBBING | 0,296 | 2,873 | 1,10E+09 | 1,06E+09 |

Tabella 7.2 Confronto tra gli indici di sostenibilità energetica ottenuti per ciascuna tecnologia analizzata.

| Metodologie | ESI | EROI | EPT (anni) |
|-----------------|--------|-------|------------|
| PSA | 28,036 | 5,46 | 2,75 |
| WATER SCRUBBING | 32,022 | 10,12 | 1,48 |
| AMINE SCRUBBING | 9,705 | 1,04 | 14,47 |

7.1 Diagramma dell'ESI

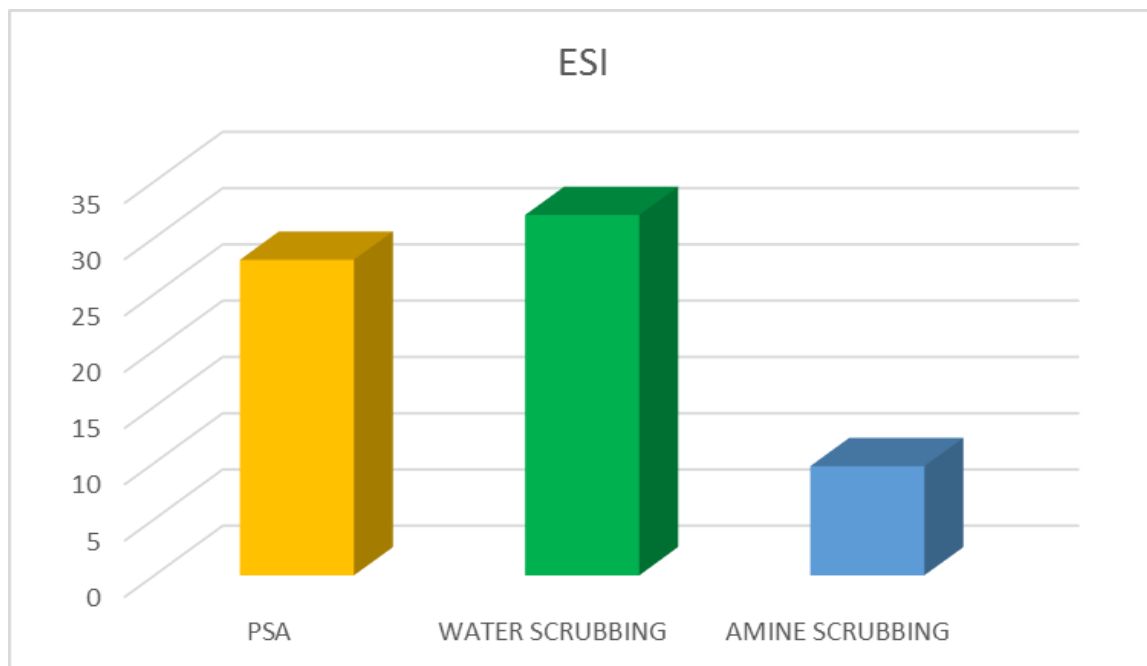


Figura 7.1 Confronto sulla base dell'ESI relativo a ciascuna tecnologia analizzata.

Come si può notare dalla Figura 7.1, la tecnologia a lavaggio con ammine è quella che presenta l'indice di ESI minore: ciò è dovuto all'elevato valore del denominatore, che identifica l'energia diretta. Essa comprende il termine di energia elettrica (non molto elevato a causa dei bassi consumi di energia elettrica specifici) e il termine di energia termica che assume grande rilevanza poiché, come si è visto, questo sistema necessita di notevoli quantità di calore.

Il lavaggio con acqua, al contrario, presenta addirittura un valore di ESI superiore a 30, rendendo questa tecnologia la più quotata dal punto di vista energetico e ciò spiega probabilmente il motivo di questa sua larga diffusione. Sensibilmente inferiore, seppur molto elevato, risulta essere l'ESI relativo alla tecnologia ad adsorbimento a pressione oscillante (PSA), facente anch'essa, proprio come la tecnologia a lavaggio con acqua, utilizzo di energia puramente elettrica e non termica, ma con un consumo specifico di energia elettrica leggermente superiore, il che si riflette appunto, quasi a parità di tutte le altre condizioni, in un indice di sostenibilità energetica molto alto.

7.2 Diagramma dell'EROI

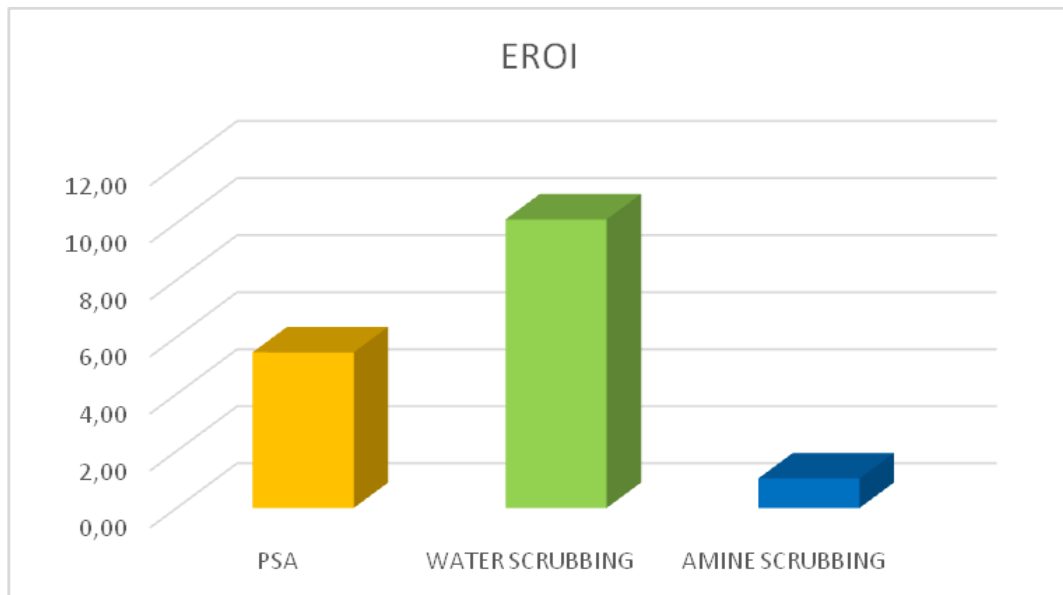


Figura 7.2 Confronto sulla base dell'EROI relativo a ciascuna tecnologia analizzata.

Dalla Figura 7.2 si nota come il grafico dell'EROI, relativo alle tre tecnologie analizzate, presenti la medesima tendenza di quello osservato per l'ESI. La tecnologia a lavaggio con acqua sembra infatti avere nettamente la meglio sulle altre due. L'indice di EROI raggiunto dall'acqua è quasi 10 e il motivo di ciò è da ricercare appunto nella semplicità operativa di questo processo, nell'impiego di materiali comuni e nell'assenza di trattamenti preliminari, poiché acido solfidrico e altre impurità vengono efficacemente catturati direttamente dall' H_2O . Lievemente più basso, ma comunque elevato, risulta essere l'indice di EROI della tecnologia ad adsorbimento oscillante (PSA) e ciò sottolinea come anche le zeoliti presentino una buona efficienza di lavoro. Il valore più basso rispetto alla tecnologia a lavaggio con acqua è da attribuire al largo consumo di materiali impiegato: le zeoliti per quanto riguarda l'upgrading vero e proprio e i carboni attivi per i trattamenti preliminari. Diverso discorso deve essere fatto per la tecnologia a lavaggio con ammine, che presenta un indice di EROI nettamente inferiore, rendendo questo sistema poco vantaggioso. Negli ultimi anni si è andata sviluppando, però, una variante di questo processo che impiega sistemi dedicati esclusivamente al recupero di calore, abbassando così notevolmente i consumi di energia termica richiesta. In questo modo l'energia indiretta si riduce, rendendo altrettanto sostenibile questo sistema. Il presente lavoro di tesi si è rivolto esclusivamente all'analisi delle tecnologie standard, quindi senza prevedere alcuno strumento per il recupero di calore.

7.3 Diagramma dell'EPT

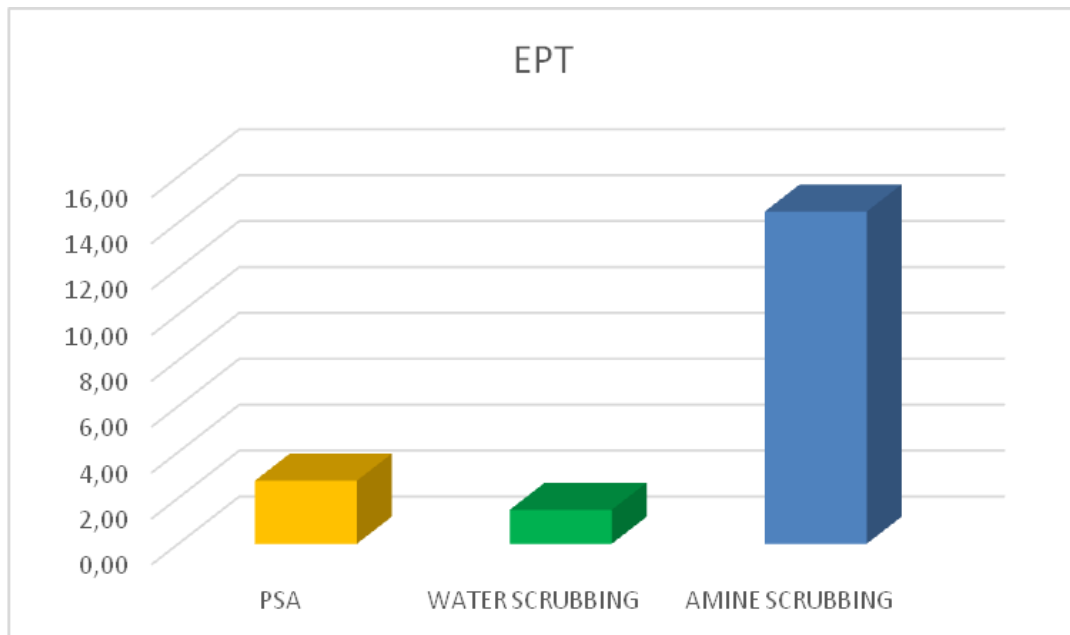


Figura 7.3 Confronto sulla base dell'EPT relativo a ciascuna tecnologia analizzata.

L'ultimo diagramma, riportato in Figura 7.3, conferma ciò che si evinceva da quello precedente: la tecnologia a lavaggio con acqua permette di recuperare, nel minor tempo possibile, tutta l'energia spesa per la produzione di biometano a partire da biogas, risultando così, sul lungo periodo, la tecnologia più vantaggiosa in circolazione. Il lavaggio con acqua pressurizzata, grazie alle contenute spese energetiche, è l'unica tecnologia sul mercato in grado di ottenere una corrente di biogas che può essere venduta ad un prezzo inferiore rispetto al gas ottenuto da combustibili fossili.

LISTA DEI SIMBOLI PRINCIPALI

| | | |
|-------------------------------------|--|----------|
| <i>ESI</i> | Energy Sustainability Index | [-] |
| <i>EROI</i> | Energy Returned of Investment | [-] |
| <i>EPT</i> | Energy Payback Time | anni |
| <i>E_{diretta}</i> | Energia diretta spesa | MJ/sec |
| <i>E_{indiretta}</i> | Energia indiretta | MJ |
| <i>E_{prodotta}</i> | Energia prodotta | MJ/sec |
| <i>E_{mat}</i> | Energia indiretta connessa ai materiali | MJ |
| <i>E_{chem}</i> | Energia indiretta dei chemicals | MJ |
| <i>E_{manut}</i> | Energia indiretta per la manutenzione | MJ |
| <i>E_{constr}</i> | Energia indiretta per la costruzione dell'impianto | MJ |
| <i>E_{decom}</i> | Energia indiretta per la dismissione dell'impianto | MJ |
| <i>E_{amort}</i> | Energia indiretta per l'ammortamento | MJ |
| <i>E_{lab}</i> | Energia indiretta per il sostentamento dei lavoratori | MJ |
| <i>E_{già spesa}</i> | Energia già spesa | MJ |
| <i>E_{evitata}</i> | Energia risparmiata | MJ |
| <i>E_{dir en}</i> | Energia indiretta per la produzione dell'energia diretta | MJ |
| <i>GER</i> | Global Energy Requirement | MJeq/Kg |
| <i>GER_{Acciaio}</i> | Global Energy Requirement riferito all'acciaio | MJeq/Kg |
| <i>GER_{Zeolite}</i> | Global Energy Requirement riferito alla zeolite 5° | MJeq/Kg |
| <i>GER_{Elettricità}</i> | Global Energy Requirement riferito all'elettricità dalla rete | MJeq/KWh |
| <i>GER_{Acqua}</i> | Global Energy Requirement riferito all'acqua | MJeq/Kg |
| <i>GER_{DEA}</i> | Global Energy Requirement riferito alla Dietanolamina | MJeq/Kg |
| <i>GER_{Carbone Attivo}</i> | Global Energy Requirement riferito al carbone Attivo | MJeq/Kg |
| <i>LHV_{CH4}</i> | Potere calorifico inferiore metano | MJ/mol |
| γ | Rapporto tra l'energia indiretta associata alla manutenzione e l'energia indiretta associata ai materiali | [-] |
| <i>t</i> | Tempo di vita utile dell'impianto | anni |

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.biogas-to-biomethane.com> › BTB
- [2]
http://www.regione.abruzzo.it/xAraen/docs/bioMethaneProgramma/D_3_1_1_Tecnologie-di-upgrading-del-biogas.pdf
- [3] http://www.chimicaverde.it/download/bioenergy_italy/Piccinini_Biometano_6_03_14.pdf
- [4]
http://www.venetoagricoltura.org/upload/Bioenergie/Purificazione_upgrading_biogas_in_biometano.pdf
- [5] <http://task37.ieabioenergy.com/about-task-37.html>
- [6] <https://www.gea.com/en/productgroups/compressors/index.jsp>
- [7]
http://www.salmson.com/fileadmin/templates/pdf/it/Salmson_Listino_Marzo_2015_Ed.3.pdf
- [8] ARERA – Autorità di regolazione per Energia Reti e Ambiente DOCUMENTO PER LA CONSULTAZIONE 361/2018/R/GAS
- [9] Romanello Luca, 2013-2014, Dimensionamento e Analisi Tecnico-Economica di un Impianto per la Produzione di Biometano
- [10] Warren Katie Elizabeth Hannah, 2012, A techno-economic comparison of biogas upgrading technologies in Europe
- [11] La Malfa Stefano, 2018, Analisi di sostenibilità energetica di tre tecnologie per la produzione di idrogeno
- [12] Lindberg, Wellinger, 2006, “Biogas upgrading and utilization” IEA Bioenergy Task 24 - Energy from biological conversion of organic waste: www.iea-biogas.net
- [13] Urban, W., Girod, K., Lohmann, H., 2009: Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007–2008. 123 s. Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik, Oberhausen (German).
- [14] Capra Federico et al., 2018, Biogas upgrading by amine scrubbing: solvent comparison between MDEA and MDEA/MEA blend, Energy Procedia 148 (2018) 970 - 977
- [15] Gong Huijuan et al., 2018, Methane recovery in a combined amine absorption and gas steam boiler as a self-provided system for biogas upgrading, Energy 157 (2018) 744 - 751

- [16] Augelletti Rosaria, 2016, Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide, *Journal of Cleaner Production* 140 (2017) 1390 - 1398
- [17] He Xuezhong et al, 2018, Carbon molecular sieve membranes for biogas upgrading: Techno-economic feasibility analysis, *Journal of Cleaner Production* 194 (2018) 584 - 593
- [18] Ferreira Alexandre F.P. et al., 2014, Methane purification by adsorptive processes on MIL-53(Al), *Chemical Engineering Science* 124 (2015) 79 - 95
- [19] Santos Mónica P. S. et al., 2019, Pressure Swing Adsorption for Biogas Upgrading. Effect of Recycling Streams in Pressure Swing Adsorption Design, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 974-985
- [20] Barbera Elena et al., 2018, From biogas to biomethane: A process simulation-based techno-economic comparison of different upgrading technologies in the Italian context, *Renewable Energy* 135 (2019) 663 - 673
- [21] Rotunno Paolo et al, 2016, Energy and economic analysis of a water scrubbing based biogas upgrading process for biomethane injection into the gas grid or use as transportation fuel, *Renewable Energy* 102 (2017) 417 – 432
- [22] Budzianowski Wojciech M. et al, 2016, Power requirements of biogas upgrading by water scrubbing and biomethane compression: Comparative analysis of various plant configurations, *Energy Conversion and Management* 141 (2017) 2 - 19
- [23] Sahota Shivali et al, 2018, Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives, *Bioresource Technology Reports* 1 (2018) 79 - 88
- [24] Ruggeri Bernardo et al, 2015, Energy Sustainability Evaluation of Anaerobic Digestion, BioH₂ & BioCH₄ Through Anaerobic Digestion
- [25] Menegon Silvia, 2016-2017, dal biogas al biometano: simulazione di processo ed analisi techno-economica delle principali tecnologie presenti nel mercato europeo
- [26] Kapoor Rimika et al, 2017, Factors affecting methane loss from a water scrubbing based biogas upgrading system, *Applied Energy* 208 (2017) 1379 - 1388
- [27] Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, Anno 159° - Numero 65 del 19 marzo 2018
- [28] Gómez-Camacho Carlos E. e Ruggeri Bernardo, 2019, Energy Sustainability Analysis (ESA) of Energy-Producing Processes: A Case Study on Distributed H₂ Production

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio tutti i Professori del Corso di Laurea Magistrale di Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili, in particolare il mio Relatore, Professor Bernardo Ruggeri, per la sua eccellente professionalità e competenza, unitamente al correlatore, Dottor Carlos Enrique Gomez Camacho, poiché hanno contribuito alla mia formazione scientifica e personale.

Un grazie sincero va anche a tutti coloro che mi hanno sostenuto durante questo percorso e che sono sicuro continueranno a farlo anche in futuro.