



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**DAL BIOGAS AL BIOMETANO: SIMULAZIONE DI PROCESSO
ED ANALISI TECNO-ECONOMICA DELLE PRINCIPALI
TECNOLOGIE PRESENTI NEL MERCATO EUROPEO**

Relatore: Prof. Alberto Bertucco

Correlatore: Ing. Elena Barbera

Correlatore: Dott.ssa Donatella Banzato

Laureanda: SILVIA MENEGON

ANNO ACCADEMICO 2016-2017

Riassunto

In questo lavoro di Tesi si sono confrontate le principali tecnologie per l'*upgrading* del biogas a biometano. Si sono esaminati il processo di assorbimento chimico con K_2CO_3 (HPC – *Hot Potassium Carbonate*), di assorbimento fisico con acqua in pressione (PWS – *Pressure Water Scrubbing*) e di adsorbimento ad oscillazioni di pressione (PSA – *Pressure Swing Adsorption*). In previsione della riconversione di impianti biogas già esistenti, sono state analizzate due diverse taglie impiantistiche: la prima tratta $500\text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas in alimentazione proveniente da digestione anaerobica di residui agro-zootecnici (con un contenuto medio di 55% vol di CH_4), la seconda da $1000\text{ Nm}^3/\text{h}$ ottenuta dalla trasformazione della frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU), con il 65% vol di CH_4 .

Ciascuna delle tecnologie è stata simulata mediante i *software* Aspen Plus® o Aspen Adsorption®, cercando di ottimizzare i consumi energetici e di riprodurre le prestazioni, in termini di purezza del biometano prodotto e recupero del CH_4 rispetto all'alimentato, rese note dalle corrispondenti aziende che le commercializzano.

In base a dati di letteratura e ai risultati delle simulazioni si è impostata un'analisi economica con riferimento al caso italiano per ciascuna delle alternative. Si è inoltre valutato l'effetto dell'applicazione degli incentivi proposti dalla bozza del nuovo Decreto Biometano. La redditività delle tecnologie è risultata sostanzialmente comparabile; l'investimento nel caso di impianti agricoli non è conveniente se non in presenza di incentivi, che fanno passare il tempo di recupero del capitale dagli 11,5-19 anni ai 2-3 anni. Nel caso di biometano da FORSU, l'investimento risulta redditizio anche in assenza di incentivi, che comunque consentono di diminuire di molto il tempo di recupero del capitale.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Il biometano in Europa ed Italia	3
1.1 IL BIOGAS E LA DIGESTIONE ANAEROBICA	3
1.1.1 Gestione del processo di DA e caratteristiche del biogas	5
1.1.2 Schemi impiantistici per la DA	6
1.1.3 Impieghi di biogas e digestato	8
1.2 IL BIOMETANO	9
1.2.1 Pretrattamenti	11
1.2.1.1 Rimozione dell'H ₂ S	11
1.2.1.2 Rimozione dell'umidità	13
1.2.2 Tecnologie di <i>upgrading</i>	14
1.2.2.1 Assorbimento fisico	14
1.2.2.2 Assorbimento chimico	17
1.2.2.3 Adsorbimento a pressione oscillante (PSA)	19
1.2.2.4 Separazione a membrane	20
1.2.2.5 <i>Upgrading</i> criogenico	23
1.2.2.6 Arricchimento <i>in situ</i>	23
1.3 GLI IMPIANTI A BIOGAS E DI <i>UPGRADING</i> IN EUROPA	24
1.4 LA SITUAZIONE ITALIANA	26
1.4.1 Il DM 5 dicembre 2013	27
1.4.2 La nuova proposta normativa	29
1.5 SCOPO DELLA TESI	31
CAPITOLO 2 – Simulazioni di processo	33
2.1 IL PROCESSO HPC (<i>Hot Potassium Carbonate</i>)	33
2.1.1 Simulazione dell'equilibrio e confronto con Na ₂ CO ₃	33
2.1.2 Caso base con colonna a stadi di equilibrio (150 Nm ³ /h)	35
2.1.3 Caso base <i>rate-based</i> e dimensionamenti (150 Nm ³ /h)	39
2.1.4 Caso base con alimentazione 500 Nm ³ /h di biogas	43
2.1.5 Caso base con alimentazione 1000 Nm ³ /h di biogas	45
2.2 L'ASSORBIMENTO CON ACQUA (<i>Pressure Water Scrubbing</i> – PWS)	47
2.2.1 Scelta del modello termodinamico	47
2.2.2 Caso base con alimentazione 500 Nm ³ /h di biogas	50
2.2.3 Sensitività e caso ottimo (500 Nm ³ /h)	52
2.2.4 Caso base con alimentazione 1000 Nm ³ /h di biogas	55

2.2.5 Sensitività e caso ottimo (1000 Nm ³ /h).....	56
2.3 PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA).....	59
2.3.1 Considerazioni preliminari per la simulazione.....	59
2.3.2 Validazione del modello con dati di <i>breakthrough</i> sperimentali.....	63
2.3.3 Caso base con alimentazione 500 Nm ³ /h di biogas.....	64
2.3.4 Sensitività e caso ottimo (500 Nm ³ /h).....	69
2.3.5 Caso base con alimentazione 1000 Nm ³ /h di biogas.....	72
2.3.6 Sensitività e caso ottimo (1000 Nm ³ /h).....	73
2.4 CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE.....	75
CAPITOLO 3 – ANALISI TECNO-ECONOMICA.....	77
3.1 PROCEDURA DI CALCOLO.....	77
3.1.1 Determinazione dei costi di installazione e di esercizio.....	77
3.1.2 Investimento totale di capitale e costo totale del prodotto.....	79
3.1.3 Procedura per l’analisi costi/benefici.....	81
3.2 ANALISI COSTI/BENEFICI PER UN’ALIMENTAZIONE DI 500 Nm ³ /h DI BIOGAS.....	83
3.2.1 Processo HPC (500 Nm ³ /h di biogas).....	85
3.2.2 Processo PWS (500 Nm ³ /h di biogas).....	87
3.2.3 Processo PSA (500 Nm ³ /h di biogas).....	90
3.2.4 Confronto tra gli schemi di upgrading per 500 Nm ³ /h di biogas.....	93
3.3 ANALISI COSTI/BENEFICI PER UN’ALIMENTAZIONE DI 1000 Nm ³ /h DI BIOGAS.....	94
3.3.1 Processo HPC (1000 Nm ³ /h di biogas).....	95
3.3.2 Processo PWS (1000 Nm ³ /h di biogas).....	97
3.3.3 Processo PSA (1000 Nm ³ /h di biogas).....	99
3.3.4 Confronto tra gli schemi di upgrading per 1000 Nm ³ /h di biogas.....	101
CONCLUSIONI.....	105
APPENDICE A – Modello rate-based.....	107
APPENDICE B – <i>Stream results</i>.....	113
APPENDICE C – Dati e fogli di calcolo per l’analisi CBA.....	117
NOMENCLATURA.....	133
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	139

Introduzione

A livello europeo è considerato fondamentale aumentare la quota di energie rinnovabili (ER) utilizzate per la produzione di energia elettrica. L'obiettivo, infatti, è quello di ridurre sul lungo termine le emissioni climalteranti che derivano in larga parte dall'utilizzo di combustibili fossili. Secondo il piano elaborato dal governo tedesco, ad esempio, la quota di ER da utilizzare dovrebbe essere pari al 35% nel 2020, fino ad arrivare all'80% nel 2050 (Consorzio italiano biogas, 2012b). Sebbene le fonti energetiche rinnovabili maggiormente utilizzate siano costituite dall'eolico e dal solare, esse risultano non programmabili e dunque "intermittenti". In questo contesto, l'utilizzo del biogas prodotto mediante digestione anaerobica di materiale organico fornisce una prospettiva molto interessante, dato che esso è una fonte continua di energia a differenza delle altre due. In particolare, di recente l'interesse si è rivolto alla purificazione del biogas per ottenere biometano, avente più alto potere calorifico. Il biometano, inoltre, può fungere da combustibile per autotrazione, contribuendo al soddisfacimento degli obblighi normativi per l'immissione in consumo annuale di biocarburanti, volta alla diminuzione delle emissioni di gas serra. Presentando caratteristiche identiche a quelle del gas naturale di origine fossile, il biometano può essere utilizzato puro al 100%, senza le limitazioni tecniche di miscelazione richieste da etanolo e biodiesel.

Lo scopo di questa Tesi è di effettuare un'analisi tecnico-economica per confrontare tra loro le principali tecnologie di *upgrading* del biogas a biometano. In particolare, si ipotizza di avere a disposizione un impianto di digestione anaerobica già preesistente e si studia l'effetto dell'aggiunta della fase di rimozione della CO₂, eliminando il cogeneratore. L'analisi tecnico-economica è applicata al caso italiano, prendendo in considerazione il sistema incentivante proposto dal nuovo Decreto Biometano, con approvazione prevista entro dicembre 2017.

La Tesi è articolata in tre Capitoli: nel primo si fornisce un inquadramento generale sul processo di digestione anaerobica grazie al quale viene prodotto il biogas e sui suoi possibili utilizzi. Si esaminano i trattamenti di rimozione dei principali inquinanti e si passano poi in rassegna le varie tecnologie di *upgrading* a biometano. Infine, si spiega brevemente la situazione italiana ed europea di diffusione degli impianti a biogas e biometano e si accenna al contesto normativo. Nel secondo Capitolo sono presentate le simulazioni di processo delle tre tecnologie di *upgrading* considerate, svolte mediante l'utilizzo di Aspen Plus® e Aspen Adsorption®: esse sono rispettivamente assorbimento chimico con carbonato di potassio, assorbimento fisico con acqua e *pressure swing adsorption*. Si prendono come riferimento due diverse taglie impiantistiche: nel primo caso, si assume di utilizzare un'alimentazione di 500 Nm³/h di biogas derivante da sottoprodotti agro-zootecnici (al 55% vol di CH₄), nel secondo si considerano 1000 Nm³/h di biogas con origine dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani (65% vol di CH₄).

Grazie a studi di sensitività si individuano le condizioni di lavoro ottimali per minimizzare quanto possibile i consumi termici ed elettrici ed ottenere le prestazioni rese note dalle aziende che commercializzano le diverse tecnologie.

Nel terzo ed ultimo Capitolo si effettua l'analisi economica relativa ai vari schemi ottenuti, considerando la presenza o meno di incentivi. Allo scopo, si assume di affiancare la fase di upgrading ad un impianto biogas preesistente.

Si desidera ringraziare Donatella Banzato per gli interessanti incontri organizzati con alcune aziende che commercializzano le tecnologie oggetto di analisi. In particolare, si ringraziano per le utili informazioni fornite le aziende *Green Methane*, in particolare gli Ing. Pastori e Costantino, e *Schmack Carbotech*, nella persona del Dott. Nicoletti.

Capitolo 1

Il biometano in Europa ed Italia

Lo scopo di questo Capitolo è di fornire un inquadramento generale sulla situazione europea ed italiana di sviluppo e diffusione del biometano. Si parte da una descrizione generale del biogas e delle modalità attraverso le quali viene ottenuto, per poi giungere a una rassegna dei pretrattamenti cui viene sottoposto ed infine delle varie tecnologie di *upgrading*. Si riportano anche le principali specifiche necessarie per l'immissione in rete o l'utilizzo come combustibile per autotrazione. Al termine del Capitolo si fa cenno al Decreto Biometano del 2013 ed alla nuova proposta normativa in fase di approvazione.

1.1 Il biogas e la digestione anaerobica

Il biogas è un gas costituito prevalentemente da CH_4 (tra il 50 e il 75% vol) e CO_2 (45-20% vol) dotato di un potere calorifico inferiore (PCI) compreso generalmente tra i 18,6 e i 21,6 MJ/Nm^3 (D'Apote e Migliardi, 2010). Esso costituisce una risorsa di energia rinnovabile e può fornire una valida alternativa al soddisfacimento delle richieste energetiche mondiali. Il suo utilizzo permette di ridurre le emissioni di gas serra ed esso viene classificato come *carbon neutral*, in quanto il carbonio in esso presente proviene da materia organica che a sua volta lo aveva catturato dalla CO_2 atmosferica in tempi relativamente brevi.

Il biogas viene prodotto mediante digestione anaerobica (DA), ossia biodegradazione della sostanza organica presente nelle biomasse in assenza di ossigeno. Un tipico schema è riportato in Figura 1.1

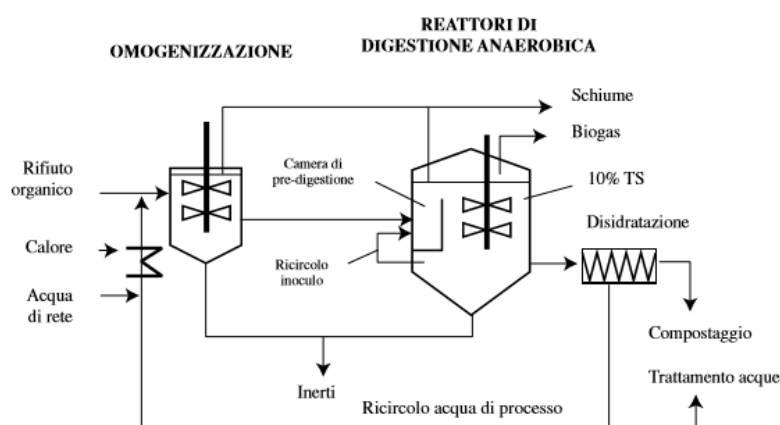


Figura 1.1 Schema di un impianto di digestione ad umido (Bordoni et al., 2010)

Questo processo può avvenire a diverse temperature, le quali determinano anche i differenti tempi di permanenza del materiale nel digestore. Le condizioni più comuni sono quelle di mesofilia (temperatura di circa 35°C) e determinano un tempo di permanenza compreso tra i 15 e 50 giorni. È possibile tuttavia lavorare anche in termofilia, con temperatura prossima ai 55°C e tempo di ritenzione tra i 14 e i 16 giorni, o, più raramente, a freddo (digestione psicrofila), al di sotto dei 20°C e con durata di 60-120 giorni (Bordoni *et al.*, 2010).

La digestione anaerobica è un processo complesso e comprende quattro principali fasi che si svolgono in serie ad opera di differenti gruppi di batteri. In un primo momento si assiste all'idrolisi di carboidrati, proteine e grassi in sostanze più semplici. Successivamente, si formano, grazie alla presenza di batteri acidogeni, acidi organici volatili a catena corta (VFA, *Volatile Fatty Acids*). Questi ultimi, in seguito, incorrono nel processo di acetogenesi, grazie al quale vengono trasformati in acido acetico CH_3COOH . Infine, nella fase di metanogenesi l'acido acetico viene convertito biologicamente da particolari batteri acetoclastici a CO_2 e CH_4 . Ulteriori ceppi di batteri metanigeni idrogenotrofi sono anche in grado di convertire, in presenza di H_2 , l'anidride carbonica in metano: questa reazione viene sfruttata nelle tecniche di arricchimento cosiddette *in situ*, di cui si discuterà nel paragrafo §1.2.2.6.

Diverse sono le tipologie di biomasse utilizzabili per alimentare un impianto biogas: è possibile alimentare reflui zootecnici, la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU), sottoprodotti agricoli ed animali o anche servirsi di colture dedicate (come ad esempio insilato di mais o di triticale), normalmente in codigestione. Qualsiasi sia la dieta, si rende comunque necessaria una sua omogeneizzazione al fine di garantire una qualità pressoché costante del biogas in uscita; inoltre, a seconda delle percentuali di sostanza secca vengono adottati schemi tecnologici differenti e si ottengono diverse rese e tenori in metano. Per quanto riguarda i reflui zootecnici, è più frequente l'utilizzo di letami/liquami bovini e di liquami suini, mentre l'utilizzo della pollina presenta maggiori criticità per l'elevato contenuto di azoto e la presenza di impurità. Tutte queste sostanze sono caratterizzate da un elevato contenuto in umidità (ad eccezione del letame, il quale è palabile), produzione regolare nel tempo ed in quantità abbondante ed elevata idoneità alla digestione anaerobica, seppur con rese non elevate ma comunque pressoché costanti (Consorzio italiano biogas 2012a). Per questo motivo talvolta viene impiegata la codigestione, la quale permette l'utilizzo di colture in sovrapproduzione o, alternativamente, può essere utile per una migliore standardizzazione della miscela in ingresso, incrementando l'efficienza globale del processo. È inoltre possibile l'utilizzo della FORSU, di fanghi di depurazione biologica delle acque reflue civili e agroindustriali e di sottoprodotti di origine animale o agricola. Questi ultimi sono costituiti da matrici organiche liquide come sangue e siero di latte e/o semisolide (ad esempio budella, contenuto stomacale) generate lungo le linee produttive dell'industria della trasformazione della carne e del latte e relativi derivati. Per quanto riguarda i sottoprodotti vegetali, vengono

originati durante la trasformazione dei prodotti agricoli e durante la preparazione dei vegetali per il consumo fresco.

Sia i sottoprodotti di origine animale che quelli di origine vegetale sono caratterizzati da ottima qualità per l'elevato contenuto di sostanza organica ma anche dalla difficoltà di conservazione che rende necessario far coincidere quanto più possibile l'arrivo in impianto con la diretta alimentazione ai digestori. I sottoprodotti agricoli, inoltre, presentano forte stagionalità, mentre quelli animali richiedono un attento controllo degli odori, ad eccezione di poche tipologie come i grassi.

1.1.1 Gestione del processo di DA e caratteristiche del biogas

Il processo di digestione anaerobica è molto delicato e necessita di particolari condizioni affinché possa avvenire al meglio. I principali parametri da tenere sotto controllo sono:

- omogeneizzazione del materiale in ingresso
- assenza di ossigeno
- temperatura: 30-40°C sistemi mesofili
40-55°C sistemi termofili
- ambiente neutro, con pH tra 6,7 e 7,4 (comunque sempre inferiore ad 8)
- elevata umidità nel substrato (>50%)
- rapporto C/N compreso tra 20-40
- tempo di residenza (HRT) nel digestore adeguato
- acidità volatile < 15 meq/L
- alcalinità > 50 meq/L (il rapporto tra alcalinità e acidità volatile deve essere almeno di 2-3:1)

È rilevante osservare che, tra le fasi del processo di DA, quella metanigena è la più lenta; inoltre, è necessario mantenere un equilibrio tra la quantità di acido acetico prodotta e quella trasformata in metano. Infatti, un accumulo di acido acetico risulta dannoso per i batteri metanigeni e potrebbe, sul lungo termine causare l'arresto del processo. Valori di pH inferiori a 6,5 indicano un accumulo di acidi grassi volatili, spesso riconducibili a un eccesso di prodotto in entrata. Il tempo di ritenzione del materiale nel digestore deve essere superiore al tempo di raddoppiamento dei batteri, che a sua volta è in funzione delle caratteristiche di biodegradabilità del substrato e delle condizioni di processo.

A seguito del processo di digestione anaerobica si ottiene un biogas che presenta una composizione tipica simile a quella riassunta in Tabella 1.1.

Tabella 1.1 Composizione tipica del biogas in uscita dalla digestione anaerobica

	CH ₄	CO ₂	H ₂	N ₂	CO	H ₂ S	H ₂ O	R ₂ SiO
% vol	50-75%	25-45%	1-10%	0,5-3%	0,10%	0,02-0,2%	saturazione	tracce

Nei Capitoli successivi si prenderanno come riferimento tenori in metano pari al 65% vol nel caso di biogas di origine FORSU e 55% vol in quello di biogas di provenienza agricola.

1.1.2 Schemi impiantistici per la DA

In funzione della diversa percentuale di sostanza secca della biomassa da trattare esistono diversi schemi impiantistici per la digestione anaerobica. In particolare, i principali sono:

- *digestione ad umido (wet)*, la tecnologia più comune ed applicata spesso ai liquami zootecnici, adottata quando nel substrato da trattare vi è un contenuto di sostanza secca inferiore al 10%;
- *digestione a secco (dry)*, per tenori di sostanza secca superiori al 20%;
- *digestione a semisecco (semi-dry)*, per contenuti intermedi di sostanza secca.

È possibile differenziare i processi di digestione anaerobica anche fra *monostadio* e *bistadio*; nel primo caso, tutte le fasi di degradazione biologica avvengono in un unico digestore, nel secondo, invece, si ha un primo reattore nel quale il substrato viene sottoposto ad idrolisi e fermentazione acida, mentre la fase di metanogenesi avviene nel secondo reattore. Vengono brevemente descritti i processi monostadio, ad oggi presenti con un maggior numero di applicazioni.

La *digestione ad umido* costituisce la tecnologia impiantistica maggiormente consolidata. Normalmente viene impiegato il classico reattore completamente miscelato (CSTR – *Completely Stirred Tank Reactor*) in condizioni di mesofilia, cioè con una temperatura tra i 30 e i 40 °C. La biomassa viene pretrattata per raggiungere il tenore di solidi totali appropriato, ed omogeneizzata prima dell'introduzione nel digestore. Spesso sono richieste una sorta di “diluizione” della matrice in ingresso con liquami vari e/o acqua di processo ricircolata dal digestore stesso ed una rimozione dei materiali inerti e grossolani, i quali potrebbero dare luogo a problemi meccanici alle apparecchiature. Lo schema tipico della digestione ad umido è quello riportato in precedenza in Figura 1.1. Generalmente, i carichi organici coinvolti in questo processo sono compresi tra i 2 e 5 kg_{s.v.}/(m³ d); carichi maggiori possono causare cali nella produzione di biogas a causa della diffusione all'interno della massa di sostanze inibenti dovuta alle condizioni di completa miscelazione.

Lo scopo della *digestione a secco* è di trattare matrici con tenore di sostanza secca superiore al 20% senza la necessità di operare una diluizione. Si tratta di una tecnologia che ben si addice, perciò, al trattamento della frazione organica dei rifiuti solidi urbani. In genere l'unico pretrattamento previsto è costituito da una vagliatura grossolana per rimuovere le frazioni con dimensioni maggiori di 40 mm; in questo modo vengono notevolmente limitate le perdite di sostanza organica biodegradabile utile alla produzione di biogas. Comunemente la tipologia di reattore utilizzato è quella a pistone (PFR – *Plug-Flow Reactor*) al cui interno è presente un sistema di agitazione in grado di favorire la liberazione del biogas. Di frequente questi sistemi

lavorano in condizioni termofile. Lo schema semplificato di un digestore a secco è riportato in Figura 1.2.

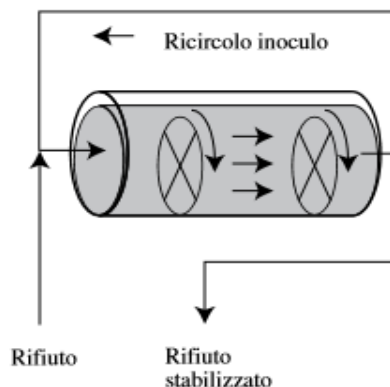


Figura 1.2 Schema tipico di un digestore a secco (flusso orizzontale, PFR) (Bordoni et al., 2010)

L'utilizzo di reattori *plug-flow* si rende utile soprattutto nel caso di carichi organici molto elevati, per i quali i reattori CSTR presenterebbero problemi.

Nel caso in cui la biomassa presenti tenore di sostanza secca molto alto (anche solo 40-45% d'acqua), è inoltre possibile operare con digestori semicontinui con flusso a pistone: a questo scopo, vengono posti in serie più reattori batch con un ciclo di 28 giorni, in modo da ottenere un processo abbastanza continuo. Sebbene questa tipologia sia meno performante rispetto ad un CSTR classico, i digestori semicontinui sono molto flessibili rispetto alla dieta e dunque adatti anche per rifiuti "sporchi".

La *digestione a semi-secco*, infine, impiega matrici con contenuto di sostanza secca intorno al 12-18%. Anche in questo caso è possibile il suo utilizzo con dieta FORSU e senza la necessità di pretrattamenti particolarmente impegnativi. Si utilizzano prevalentemente reattori CSTR, in regime mesofilo o termofilo (40-55 °C). La miscelazione avviene di solito mediante agitatori meccanici, ma talvolta come supporto si applica il ricircolo di una parte del biogas ottenuto. Normalmente il reattore presenta volume minore rispetto al corrispondente digestore ad umido; tuttavia, le dimensioni aumentano quando vengono trattate matrici con sostanza secca superiore al 20-25%, per le quali è necessaria una diluizione preventiva. Un altro schema impiantistico prevede l'utilizzo di un reattore cilindrico orizzontale operante in mesofilia e/o termofilia con flusso a pistone, nel quale il materiale viene spinto in avanti pneumaticamente grazie ad agitatori meccanici. Lo schema d'impianto tipico è riportato in Figura 1.3.

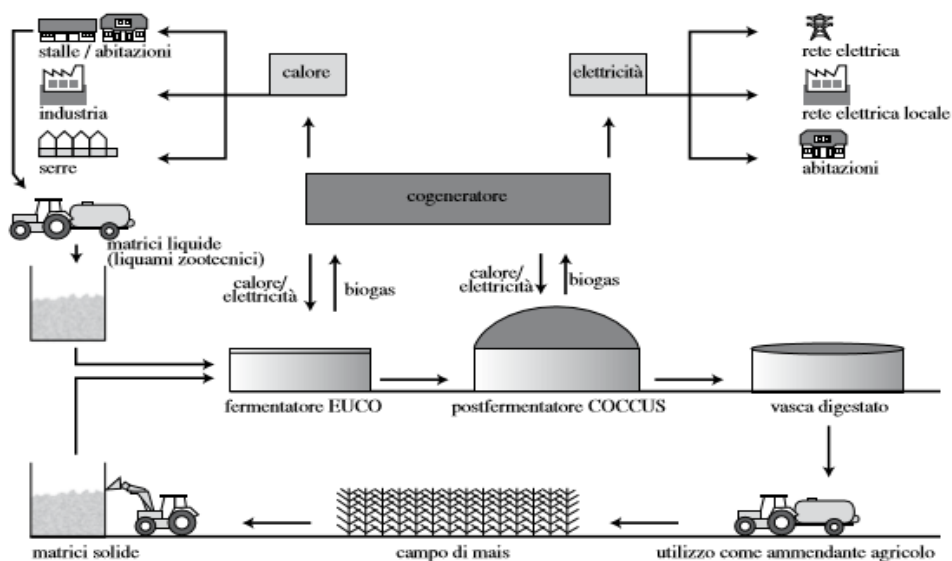


Figura 1.3 Schema di un impianto di digestione a semi-secco (Bordoni et al., 2010)

Questa configurazione è adatta in particolare quando vanno digerite biomasse con tenore più alto di sostanza secca (contenuto d'acqua dell'80-82%).

1.1.3 Impieghi di biogas e digestato

Il biogas ottenuto dal processo di digestione anaerobica può essere utilizzato in tre modi:

- combustione diretta in caldaia, con produzione di sola energia termica;
- combustione in un cogeneratore, per la produzione di energia elettrica e termica. Il calore prodotto talvolta viene sfruttato anche in sistemi ad assorbimento per la produzione di energia frigorifera, dando luogo alla cosiddetta trigenerazione;
- *upgrading* a biometano per autotrazione o per l'immissione nella rete gas.

Sebbene l'impiego più comune sia costituito dalla cogenerazione, l'*upgrading* a biometano sta assumendo sempre maggiore rilevanza. Di ciò si discuterà abbondantemente nel prosieguo di questa Tesi. Per l'alimentazione in caldaia o cogeneratore sono richiesti solamente alcuni semplici pretrattamenti di rimozione dell'umidità e dell'acido solfidrico (H_2S).

La digestione anaerobica, tuttavia, non porta solamente alla produzione di biogas grezzo: in uscita al digestore si ottiene anche il *digestato* del processo che può essere utilizzato come materiale fertilizzante sulle principali colture agrarie. La digestione anaerobica, infatti, determina una riduzione della sostanza organica meno stabile, ma non riduce la dotazione di azoto, fosforo e potassio della biomassa caricata nel digestore. Esso mostra composizione e consistenza variabili a seconda dei substrati alimentati e della modalità di conduzione dell'impianto. In generale, comunque, le sue caratteristiche chimico-fisiche ed agronomiche sono tali da poterlo considerare un buon fertilizzante. Il materiale in uscita, inoltre, si presenta

già stabilizzato, igienizzato e deodorato. La composizione tipica del digestato è riportata in Tabella 1.2.

Tabella 1.2 Composizione del digestato (Barbanti et al., *L'informatore Agrario* 13/2010, pag. 44 e ss.)

Sostanza secca - ss [g/kg]	Solidi volatili [%ss]	pH	Azoto totale Kjeldhal - NTK [g/kg]	Azoto ammoniacale N- NH ₄ [%NTK]	C/N	Fosforo P ₂ O ₅ [g/kg]	Potassio K ₂ O [g/kg]
30-90	50-70	7,5-8,2	3-6	50-80	3-8	0,8-1,6	4,7

Per ottimizzarne l'uso agronomico e massimizzarne il reale potere fertilizzante del digestato, è essenziale che gli operatori del settore conoscano e valutino in modo adeguato le differenze esistenti fra le due frazioni del digestato (solido e liquido) , al fine di scegliere la corretta epoca e modalità di utilizzo agronomico dei due materiali (Consorzio italiano biogas, 2012a).

1.2 Il biometano

Prima dell'utilizzo del biogas per uno qualsiasi degli scopi descritti in §1.1.3 è importante provvedere alla rimozione dei contaminanti in esso contenuti. Il principale è costituito dall'acido solfidrico H₂S, che risulta tossico per l'uomo e per l'ambiente e può portare alla corrosione delle parti metalliche delle apparecchiature di processo. Nel caso di concentrazioni rilevanti, è inoltre necessario rimuovere N₂, O₂, silossani, H₂, eventuali composti organici volatili, CO, e NH₃, sebbene questi composti normalmente siano presenti in quantità trascurabili (Awe et al., 2017). Inoltre, prima della combustione, è indispensabile un'essiccazione della corrente gassosa, che in genere si trova satura di vapore d'acqua. La presenza della CO₂ nel biogas generalmente non è pericolosa ma determina una diminuzione del suo potere calorifico. Per questo motivo, in molti casi si esegue un successivo *upgrading* a biometano, aggiustando il contenuto di anidride carbonica per raggiungere il potere calorifico ottimale. A seguito di questo processo, il biometano ottenuto presenta caratteristiche del tutto identiche a quelle del gas naturale e può essere immesso in rete o utilizzato come combustibile per autotrazione. A parità di contenuto energetico, il bio-CH₄ ha il vantaggio del minore contenuto in carbonio rispetto al petrolio ed al carbone, e dunque può essere considerato un carburante di origine rinnovabile a basse emissioni climalteranti. Può essere stoccato nei veicoli in forma compressa (bio-CNG – *bio-compressed natural gas*) o liquefatta (LBG – *liquefied bio gas*) (Bailón Allegue e Hinge, 2012). Il CNG costituisce la forma più comune; il metano in questo caso viene compresso e distribuito ad una pressione attorno i 200-250 bar. Tuttavia, dato che la quantità di energia stoccata in questo modo è significativamente inferiore rispetto a quella ottenibile da un egual volume di combustibile liquido (ad esempio, il diesel), talvolta il CH₄ viene liquefatto ad alte pressioni e basse temperature. Questa soluzione, tuttavia, al momento attuale risulta molto costosa e viene utilizzata solamente per mezzi pesanti.

Sebbene vi sia la volontà da parte dell'Unione Europea di unificare gli standard di qualità richiesti per l'immissione in rete o l'utilizzo come combustibile del biometano, al momento attuale essi differiscono da Paese a Paese. Alcuni esempi sono riportati in Tabella 1.3.

Tabella 1.3 Principali standard per l'immissione del biometano nella rete del gas naturale o l'utilizzo per autotrazione in alcuni Paesi europei (tratto da Awe et al., 2017)

Composto	Unità	Germania	Svezia	Francia	Olanda	Spagna
Indice di						
Wobbe	MJ/Nm ³	46,1-56,5	44,7-46,4	48,2-56,5	43,46-44,41	48,3-57,8
superiore (H)						
Inferiore (L)		37,8-46,8	43,9-47,3	42,5-46,8		
CH₄	% vol	-	≥97	≥86	≥85	≥95
CO₂	% vol	≤6 (secco)	≤3	≤2,5 ^a	≤6 ^b	2,5
H₂	% vol	≤5	≤0,5	≤6	≤12	-
O₂	% vol	≤3	≤1	≤0,01	≤0,5	0,01
CO₂+O₂+N₂		-	≤5	-	-	<4
H₂S	ppm	<5	<15,2	≤5	≤5	15
S totale	ppm	<30	<23	<30	<45	50
Mercaptani	ppm	≤15	-	≤6	≤10	17
NH₃	ppm	≤20	≤20	≤3	≤3	≤3
Silossani (Si)	mg/m ³				≤5 ppm 6,2 (Si)	≤10
Composti alogenati	mg/m ³	≤1	≤1	≤1 ^c <10 ^d	≤50 ^c ≤25 ^d	≤1
Punto di rugiada dell'acqua	°C	T ambiente	≤-5 ^e ≤-9 a 200 bar	≤-5 a P _{max}	≤10 a 8 bar	≤2 a 7 bar

^a La Francia permette una certa flessibilità per O₂ e CO₂ sotto particolari condizioni

^b L'Olanda permetteva anche <10-10,3 per l'immissione nella rete regionale

^c Composti del cloro

^d Composti del fluoro

^e Temperatura ambiente

In essa è riportato anche l'indice di Wobbe, parametro che costituisce un indicatore dell'intercambiabilità dei combustibili e viene utilizzato per confrontare il comportamento di differenti miscele in un dispositivo di combustione. Esso è definibile come:

$$\text{Indice di Wobbe} = \frac{PC}{\sqrt{\rho_g/\rho_a}} \quad (1.1)$$

Di fatto, dunque, esso consiste nel rapporto tra il potere calorifico PC e la radice quadrata della gravità specifica del gas (rapporto tra la densità del gas ρ_g e quella dell'aria ρ_a). Due carburanti con lo stesso indice di Wobbe, a parità di condizioni del sistema, sono in grado di produrre la stessa potenza termica (Frigerio et al., 2009). Nella tabella, H indica l'indice di Wobbe superiore ed L quello inferiore; essi si riferiscono, rispettivamente, al potere calorifico

superiore ed inferiore. Oltre al sopraccitato effetto negativo della CO₂, anche la presenza di N₂ e O₂ è deleteria per l'indice di Wobbe (ossia per il potere calorifico); per questo motivo ogni stato ha stabilito delle concentrazioni limite per questi gas. Le altre limitazioni sono invece legate a regioni di sicurezza (l'ammoniaca, ad esempio, potrebbe provocare l'emissione di NO_x, gas con importante effetto serra) e al grado di deumidificazione del biogas desiderato.

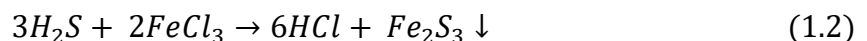
1.2.1 Pretrattamenti

Nel seguito si esaminano brevemente i principali pretrattamenti cui deve essere sottoposto il biogas prima di essere alimentato all'*upgrading*. Qualsiasi sia la sua origine, generalmente si assiste preliminarmente alla rimozione di idrogeno solforato e vapore acqueo. L' H₂S, infatti, è tossico e risulta corrosivo nei confronti di compressori, serbatoi di stoccaggio ed altre apparecchiature. La sua conversione a SO₂ a seguito della combustione costituisce un grave pericolo per l'ambiente; inoltre, talvolta la presenza di acido solfidrico può interferire nella successiva fase di *upgrading* (Singhal *et al.*, 2017). Il vapore acqueo, invece, può portare a corrosione di tubazioni ed apparecchiature nel momento in cui esso, condensando, discioglie la CO₂ o altri composti acidi. L'acqua peraltro potrebbe congelare e formare incrostazioni lungo l'impianto nel caso di basse temperature. È molto raro che altri contaminanti siano presenti nel biogas in concentrazioni superiori alla soglia di accettabilità; per evitare di appesantire eccessivamente la trattazione, perciò, si descrivono solamente i principali processi per la rimozione dell'acido solfidrico e l'essiccamento del biogas.

1.2.1.1 Rimozione dell'H₂S

Sul mercato sono disponibili varie tecnologie atte alla rimozione dell'acido solfidrico presente nell'alimentazione. Le più importanti sono costituite da desolforizzazione *in situ*, *scrubbing* chimico-ossidativo o chimico ed adsorbimento su ossidi metallici o carboni attivi.

La *desolforizzazione in situ* avviene per mezzo della precipitazione di solfuri. Lo zolfo presente nel substrato, infatti, può essere eliminato mediante l'aggiunta di soluzioni di sali metallici (FeCl₂, FeCl₃, FeSO₄) direttamente nel digestore, secondo la reazione (Singhal *et al.*, 2017):



In questo modo, il solfuro formatosi precipita e può essere rimosso con il digestato. Si tratta di un metodo poco costoso, che talvolta può essere utile anche nella diminuzione della concentrazione di ammoniaca; normalmente esso viene impiegato quando la concentrazione di H₂S è molto elevata. Va tuttavia rilevato che le prestazioni di questo genere di processo non risultano sempre stabili; per questo motivo, in genere esso viene utilizzato come metodo di

rimozione parziale cui va abbinata un'altra tecnologia per soddisfare pienamente le specifiche normative nazionali (Bailón Allegue e Hinge, 2012).

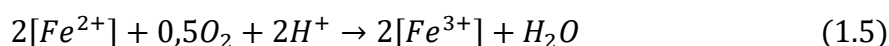
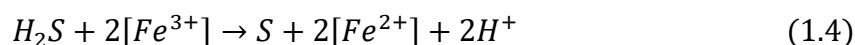
Un'alternativa, sempre *in situ*, è l'insufflazione controllata di aria/ossigeno (2-6% di aria) nel biogas direttamente nel digestore anaerobico. In questo modo, ad opera di particolari batteri *Thiobacillus* o *Sulfolobus* si assiste all'ossidazione biologica in condizioni aerobiche dell'idrogeno solforato a solfati o zolfo elementare (Awe *et al.*, 2017):



Questo trattamento è tra tutti in assoluto il meno costoso ma, come nel caso precedente, non è in grado di adattarsi ad oscillazioni nel contenuto di H_2S in ingresso. È inoltre necessario prestare particolare attenzione al dosaggio d'aria; un suo eccesso può infatti inibire la digestione ed eventualmente portare ad avvicinarsi ai limiti di esplosività del biogas in aria (6-12% in base al contenuto in metano).

L'assorbimento chimico-ossidativo, invece, coinvolge l'ossidazione dell' H_2S a zolfo elementare in presenza di un particolare composto chimico, tipicamente NaOH, in condizioni basiche. Si tratta di una metodologia non molto utilizzata ma che tuttavia è efficiente nel fronteggiare ampie fluttuazioni della concentrazione di acido solfidrico nel biogas ed è dunque raccomandata per sistemi di questo genere. Per bilanciare costi capitali ed operativi, comunque, si preferisce abbassare il contenuto H_2S fino ai circa 50 ppm sfruttando questa tecnologia, ed in seguito accoppiarvi un altro pretrattamento (in generale, con ossidi metallici) per giungere al di sotto dei 5 ppm.

Un altro tipo di *assorbimento chimico* sfrutta soluzioni di ossidi di ferro chelati. In questo caso, gli ioni metallici si trovano legati ad agenti chelanti organici ed è possibile ossidare l'acido solfidrico a zolfo elementare evitando la precipitazione dei solfuri. Si utilizzano due colonne in cui avvengono in parallelo le reazioni di purificazione e rigenerazione, descritte rispettivamente dalle equazioni:



Con questa tecnologia è possibile ottenere efficienze di rimozione dell' H_2S dell'ordine del 99,99%, sebbene talvolta in questo genere di impianti si possano riscontrare problemi di incrostazioni e di formazione di schiume.

Per quanto riguarda i processi di adsorbimento, l'*adsorbimento su ossidi metallici* risulta una soluzione piuttosto comune. La colonna utilizzata viene riempita di un particolare materiale impregnato di ossidi di ferro (Fe_2O_3), idrossidi di ferro ($Fe(OH)_3$) o ossidi di zinco (ZnO). Si assiste alla formazione di un solfuro metallico ed al contemporaneo rilascio di vapore acqueo con la tipica reazione:



Dove M indica il generico metallo. Quando il metallo risulta completamente saturo di H_2S , esso deve essere sostituito e rinviato al Costruttore, che provvederà alla sua rigenerazione. Si può alternativamente operare con due colonne in parallelo, una in adsorbimento e l'altra in rigenerazione, effettuata direttamente in loco insufflando aria. Ciò è possibile per un numero limitato di cicli, a seguito dei quali il materiale deve essere definitivamente sostituito.

Talvolta al posto degli ossidi metallici vengono utilizzati *carboni attivi*. In questo caso è necessario aggiungere una piccola quantità di O_2 per ossidare l'idrogeno solforato, che già tenderebbe comunque ad adsorbirsi sul materiale, a S elementare, il quale è in grado di instaurare un'interazione più forte con la superficie. Se non è permessa l'addizione di O_2 , ad esempio per problemi legati alla diminuzione dell'indice di Wobbe, è possibile utilizzare particolari carboni attivi impregnati. Nel caso si operi con due colonne in parallelo, in questo caso il calore necessario per la fase di rigenerazione è fornito dal vapore acqueo.

Le tecniche di adsorbimento risultano molto efficienti e possono portare ad una concentrazione residua di H_2S anche di solo 1 ppm. Tuttavia, i costi sono relativamente elevati ed è dunque consigliabile utilizzare questa tecnologia a seguito di un altro trattamento più grossolano, o nel caso in cui il biogas di partenza non contenga più di 150 ppm di acido solfidrico.

Tra tutti i metodi descritti, in conclusione, quelli maggiormente utilizzati per la rimozione dell'acido solfidrico dal biogas sono costituiti dall'adsorbimento su ossidi di ferro o carboni attivi e dall'assorbimento chimico con ossidi di ferro chelati (Bailón Allegue e Hinge, 2012).

1.2.1.2 Rimozione dell'umidità

Il biogas in uscita dal digestore anaerobico risulta sempre saturo d'acqua ed il contenuto assoluto di umidità dipende dalla temperatura (è circa il 5% a 35 °C). Ad eccezione dell'assorbimento ad acqua, di cui si discuterà in §1.2.2.1, tutti i principali processi di *upgrading* richiedono un essiccamento preventivo del biogas in alimentazione. Esso viene effettuato mediante una separazione fisica (condensazione) o chimica (adsorbimento). Nel primo caso, è possibile utilizzare apparecchiature quali *demister*, in cui le particelle di liquido vengono separate grazie a griglie metalliche molto fini che permettono di raggiungere un punto di rugiada di 2-20 °C, o cicloni, che sfruttano la forza centrifuga per separare le gocce di liquido, oppure "trappole" per l'umidità (per espansione, diminuendo in questo modo la temperatura e condensando il vapore acqueo), "trappole" per l'acqua all'interno delle tubazioni del biogas, dalle quali è possibile rimuovere l' H_2O . Tuttavia, queste tecnologie non risultano molto efficienti.

In alternativa, è possibile effettuare un assorbimento chimico con un glicole come agente essiccante. Esso è in grado di legare a sé l'acqua, riducendo il punto di rugiada da -5 a -15 °C,

e può essere rigenerato a 200 °C (Awe *et al.*, 2017, Bailón Allegue e Hinge, 2012). Si può sfruttare anche l'adsorbimento su gel di silice, ossidi di magnesio, carboni attivi, allumina ed altri agenti chimici. In questo caso, il punto di rugiada viene diminuito a -40 °C ad una pressione di 6-10 bar. Ovviamente, per rendere continuo il processo si richiede l'installazione di due colonne in parallelo: mentre la prima effettua la fase di adsorbimento, la seconda si rigenera tramite diminuzione della pressione ed aumento della temperatura.

1.2.2 Tecnologie di upgrading

A seguito dei pretrattamenti sopra descritti il biogas può essere sottoposto al processo di *upgrading*. In questo modo vengono separati i gas inerti presenti, principalmente CO₂, e si viene a concentrare il CH₄, aggiustando potere calorifico e densità relativa in modo da raggiungere le specifiche richieste dell'indice di Wobbe. Durante l'*upgrading*, non solo è necessario monitorare la purezza del biometano in uscita, ma anche garantire un recupero del CH₄ rispetto all'alimentato il più alto possibile. Perdite di metano, infatti, costituiscono un problema ambientale rilevante, trattandosi di un gas ad alto potenziale serra (GWP circa 25 volte quello della CO₂), nonché un danno economico per l'azienda.

Le principali tecnologie disponibili sul mercato per l'*upgrading* del biogas a biometano possono essere suddivise in cinque gruppi:

- Assorbimento fisico, con acqua o solventi organici;
- Assorbimento chimico, con soluzioni di ammine o saline (K₂CO₃);
- Adsorbimento a pressione oscillante (PSA – Pressure Swing Adsorption);
- Separazione a membrane;
- *Upgrading* criogenico.

Sebbene non presentino ancora particolare interesse commerciale, sono state proposte anche alcune tecniche *in situ*, con arricchimento nel tenore di metano direttamente nel digestore anaerobico. Di esse si accennerà brevemente al termine del Capitolo.

1.2.2.1 Assorbimento fisico

Le tecniche di assorbimento fisico sfruttano semplicemente la differente solubilità di CH₄ e CO₂ (e, eventualmente, altri composti presenti in tracce) nel particolare liquido assorbente utilizzato. Il processo ha successo solamente se le impurità presenti nel biogas alimentato risultano più solubili rispetto al metano. Ovviamente, è critica la scelta del liquido assorbente: per risultare efficiente ed economico esso deve presentare alta solubilità nei confronti della CO₂, essere facilmente disponibile, poco volatile, non pericoloso e di costo possibilmente basso e stabile nel tempo (Singhal *et al.*, 2017). In un impianto di *upgrading* con assorbimento fisico, il biogas grezzo viene posto in contatto in controcorrente con il solvente in una colonna di assorbimento a corpi di riempimento (anelli Pall o Raschig), spesso di

materiale metallico. La soluzione liquida in uscita dall'assorbitore contiene la CO_2 e le eventuali altre impurità rimosse dal biogas alimentato. È necessario un successivo stadio di rigenerazione del liquido impiegato per garantire l'economicità di processo; altrimenti, si richiederebbe il continuo smaltimento di grandi portate di acqua/soluzione inquinata e il reintegro al contempo di nuovo solvente.

Nell'assorbimento con acqua in pressione (PWS – *Pressure Water Scrubbing*) il liquido assorbente utilizzato è l'acqua, in cui la solubilità del CH_4 è molto più bassa di quella della CO_2 (di 26 volte a 25 °C) (Awe *et al.*, 2017). Inoltre, a causa della sua natura polare, è possibile disciogliere in H_2O anche l'acido solfidrico, che risulta più solubile dell'anidride carbonica. Sebbene alcuni impianti effettuino una rimozione contemporanea di H_2S e CO_2 , è tuttavia consigliabile installare un pretrattamento di rimozione dell'idrogeno solforato, in quanto esso risulta molto corrosivo in soluzione, può causare l'emissione di cattivi odori e provocare problemi operativi. Esistono in commercio due diverse tipologie impiantistiche, una a singolo passaggio (senza rigenerazione dell'acqua), l'altra più moderna ad assorbimento rigenerativo, nella quale l'acqua viene riutilizzata in modo continuo e di cui è riportato lo schema di processo in Figura 1.4.

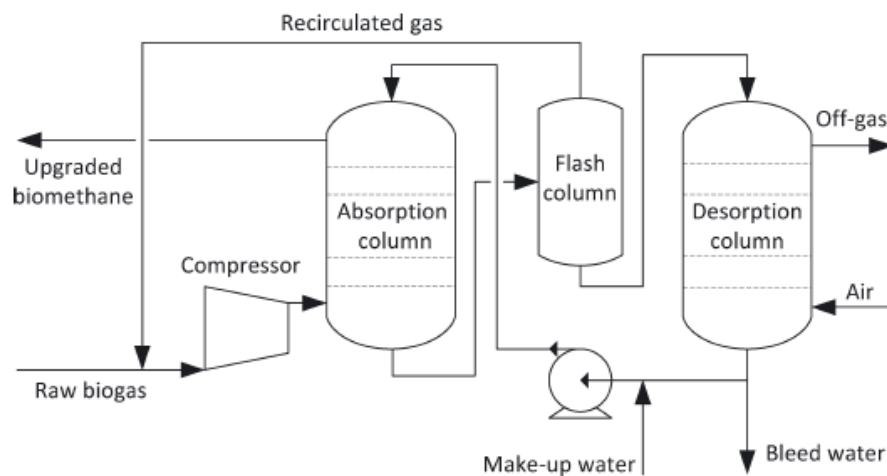


Figura 1.4 Schema semplificato del processo PWS (Bauer *et al.*, 2013)

L'assorbimento viene effettuato sotto pressione (in genere 6-10 bar) e a temperature quanto più possibile basse (circa 10-35 °C) per incrementare la solubilità relativa della CO_2 rispetto al CH_4 . Successivamente, l'acqua arricchita subisce un *flash* a pressione intermedia grazie al quale si recupera una corrente gassosa di CO_2 e CH_4 da riciclare all'assorbitore. Si opera poi ad una fase di *stripping* atmosferico mediante l'insufflazione di aria; una parte dell'acqua rigenerata viene spurgata per evitare l'accumulo di gas. Prima della ri-alimentazione alla colonna di assorbimento, infine, viene reintegrata l'acqua necessaria a garantire la continuità del processo. Questa tecnologia permette di ottenere una purezza del CH_4 in uscita superiore al 98%, in base alla composizione del biogas grezzo e alle dimensioni delle colonne utilizzate.

Il recupero del CH_4 si attesta attorno al 98-99% negli impianti di nuova generazione (Bailón Allege e Hinge, 2012). Pur essendo un processo piuttosto semplice e diffuso, il PWS richiede la circolazione in impianto di grandi portate d'acqua. Per questo motivo, le apparecchiature utilizzate hanno dimensioni considerevoli, con costi di installazione elevati. È inoltre importante un adeguato controllo della temperatura: più alta è, più la solubilità della CO_2 diminuisce ed allo stesso tempo crescono le spese energetiche. Si richiede, infine, di smaltire quantità consistenti di acqua acidificata.

Un'alternativa, sempre di tipo fisico, è lo *scrubbing con solventi organici*, tra cui, ad esempio, metanolo, N-metil-pirolidone (NMP) ed eteri del polietilenglicole (PEG). Nel contesto dell'*upgrading* del biogas vengono utilizzati più frequentemente i processi Genosorb® e Selexol®, i quali sfruttano come solventi miscele di dimetil eteri del polietilenglicole. La tecnologia, di cui si riporta un *Process Flow Diagram* semplificato in Figura 1.5, è molto simile al PWS. Tuttavia, la solubilità della CO_2 risulta anche 5 volte più alta nel solvente organico che in acqua e, per questo motivo, la portata di soluzione da ricircolare è decisamente inferiore rispetto al caso precedente (Bauer *et al.*, 2013). Il solvente è in grado di eventualmente assorbire anche tracce di H_2S e H_2O presenti nel biogas, sebbene sia consigliabile l'impiego di un pretrattamento.

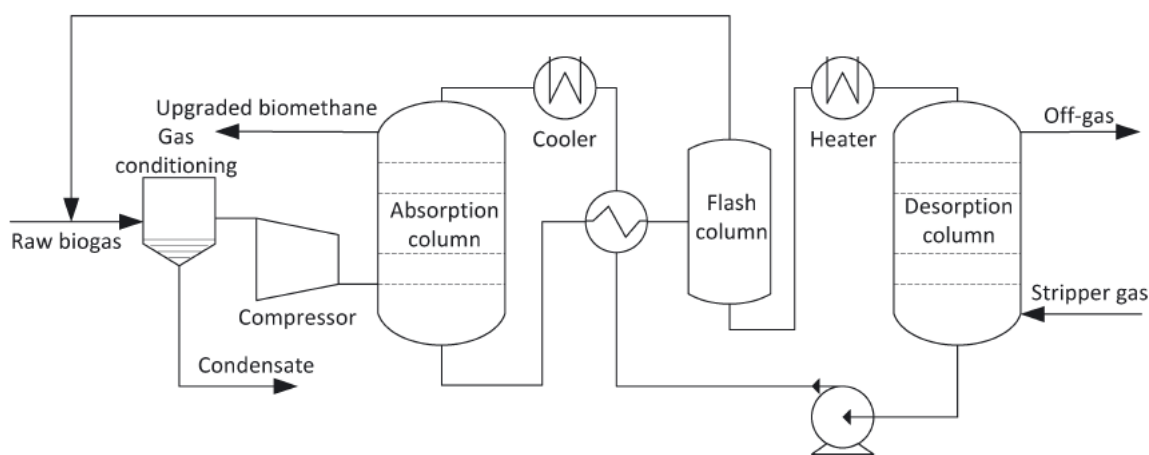


Figura 1.5 Schema semplificato dell'assorbimento fisico con solventi organici (Bauer *et al.*, 2013)

In questo caso, la pressione operativa è in genere pari a 6-8 bar, mentre la temperatura viene mantenuta attorno ai 20 °C. Il solvente arricchito viene leggermente riscaldato con uno scambiatore rigenerativo prima dell'alimentazione al *flash* dal quale si libera una buona parte del metano assorbito (assieme a CO_2), che viene riciclato in alimentazione. La rigenerazione avviene a 1 atm previo preriscaldamento della soluzione a circa 40 °C per facilitare il desorbimento dell'anidride carbonica. Le prestazioni in termini di purezza e recupero del CH_4 sono del tutto equivalenti a quelle del processo ad acqua.

1.2.2.2 Assorbimento chimico

In questa tecnologia vengono combinati assorbimento fisico e chimico: la soluzione impiegata, infatti, non solo è naturalmente in grado di disciogliere al suo interno la CO_2 , ma anche di reagire chimicamente con essa. Le caratteristiche richieste per il solvente sono simili a quelle riportate all'inizio di §1.2.2.1. Tradizionalmente, questo tipo di processo sfrutta soluzioni di *ammine*, quali la monoetanoloammina (MEA) o dimetiletanolammina (DMEA). Si tratta di una tecnologia ben consolidata, già ampiamente sfruttata per il trattamento dei gas acidi di combustione (CO_2 ed H_2S) in impianti di grossa taglia o per la deacidificazione del gas naturale. Negli ultimi anni è stata riscaldata ed utilizzata anche per l'*upgrading* del biogas. Lo schema di processo è riportato in Figura 1.6.

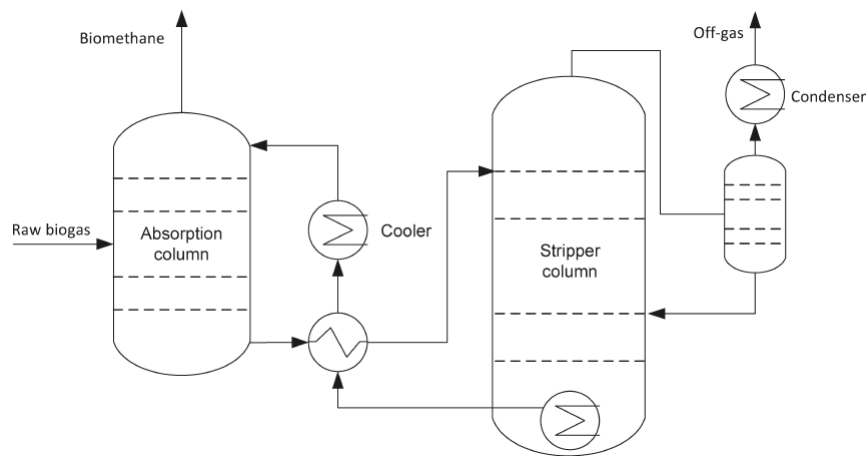
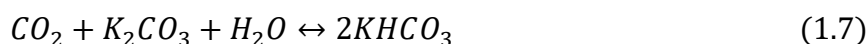


Figura 1.6 Schema semplificato dell'assorbimento con ammine (Bauer et al., 2013)

È un processo simile a quelli di tipo fisico precedentemente descritti; in questo caso, i riempimenti delle colonne possono essere sia alla rinfusa che strutturati. La reazione di assorbimento viene effettuata a pressione prossima a quella atmosferica e, essendo esotermica, comporta un riscaldamento della soluzione dai 20-40 °C iniziali ai 45-65 °C (Bauer et al., 2013). L'assorbimento è favorito termodinamicamente dalle basse temperature ma, al tempo stesso, temperature più alte favoriscono la cinetica di reazione. La soluzione arricchita è dunque preriscaldata con uno scambiatore rigenerativo ed in seguito rigenerata nella colonna di stripping, grazie ad un ribollitore operante a 120-150 °C ed un condensatore esterno per evitare rilevanti perdite d'acqua nell'*off-gas*. Si richiedono una desolforazione preventiva, per evitare la corrosione e il verificarsi di reazioni indesiderate alle alte temperature di rigenerazione, ed un essiccamento. L'assorbimento con ammine è molto selettivo verso la CO_2 e permette di ottenere perdite di CH_4 inferiori allo 0,1%, con purezze del biometano anche superiori al 99%. Tuttavia, le soluzioni amminiche sono tossiche per l'uomo e per l'ambiente e la tecnologia richiede consistenti quantità di energia termica per la fase di rigenerazione, circa 0,5 kWh/Nm³ di biogas (Bailón Allegue e Hinge, 2012). Questi

consumi termici corrispondono a circa 0,57 kWh/kg CO₂ rimossa (o 2037 kJ/kg CO₂) ipotizzando la presenza di un 35% vol di CO₂ nel biogas, oppure 0,73 kJ/kg CO₂ rimossa (2620 kJ/kg CO₂) nel caso di una concentrazione della CO₂ del 45% vol.

Un'alternativa meno impattante dal punto di vista ambientale e già applicata in passato per il trattamento di gas di sintesi è costituita dall'utilizzo di *soluzioni saline* (ad esempio, di K₂CO₃) ad alte pressioni e temperature. La tecnologia prende il nome di *Hot Potassium Carbonate* (HPC) ed è nota anche come processo Benfield o Giammarco-Vetrocoke. Essa sfrutta la reazione complessiva di equilibrio:



Il metano non prende parte alla reazione e tende ad uscire come gas pressoché puro. Trattandosi di un processo non ancora consolidato nel mercato dell'*upgrading*, lo schema di processo di Figura 1.7 e le principali condizioni operative sono state fornite da un'azienda costruttrice (*Green Methane – GM*).

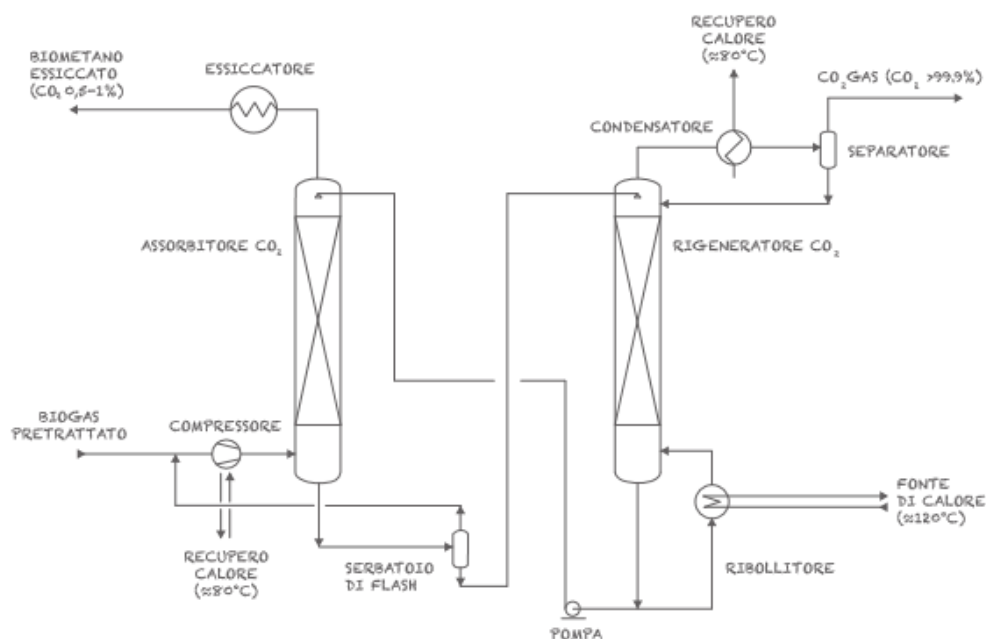


Figura 1.7 Schema generale del processo HPC (fornito da Green Methane)

Come nel caso delle ammine, si richiede un pretrattamento di desolforazione ed essiccamento della corrente gassosa in ingresso. L'impianto è simile a quello del processo ad acqua, con assorbimento in pressione (5-15 bar), *flash* (generalmente a 5 bar) e rigenerazione a 1 atm. Quest'ultima è tuttavia effettuata in un ribollitore con temperatura operativa di circa 110 °C, in modo simile al caso con ammine. Le richieste termiche sono tuttavia inferiori a quelle degli altri schemi di tipo chimico; la soluzione può essere impiegata per l'assorbimento a circa 70 °C e non occorre dunque un ulteriore riscaldamento prima dello stripping ed un raffreddamento spinto prima del ricircolo all'assorbitore. Queste condizioni, inoltre, rendono

minore l'assorbimento del metano. L'alta pressione favorisce l'assorbimento; in genere essa viene impostata a un valore di circa 8 bar al fine di bilanciare i costi di compressione del biogas in ingresso e la purezza del biometano in uscita. Vi è la necessità di un piccolo reintegro d'acqua in modo da sopperire alle modeste perdite per evaporazione lungo l'impianto. Le prestazioni sono del tutto analoghe a quelle raggiunte con le soluzioni amminiche.

1.2.2.3 Adsorbimento a pressione oscillante (PSA)

Particolari materiali porosi ad elevata superficie specifica sono in grado di adsorbire determinati composti ad alta pressione (4-10 bar, Bauer *et al.*, 2013) ed in seguito di rilasciarli a pressione inferiore (spesso sotto vuoto). Questo principio viene sfruttato dal processo di *Pressure Swing Adsorption* (PSA). In base al materiale utilizzato e alla pressione operativa è possibile adsorbire selettivamente CO₂, O₂, N₂ ed altri composti eventualmente presenti nel biogas.

Esistono due tipologie di materiali adsorbenti (Grande, 2011) :

- adsorbenti di equilibrio, con capacità di adsorbire una quantità molto più elevata di CO₂ rispetto che CH₄, categoria di cui fanno parte le zeoliti (ad esempio, la zeolite 13X);
- adsorbenti cinetici, in grado di adsorbire la CO₂ in modo molto più rapido rispetto al CH₄, con meccanismo controllato dalla velocità di diffusione nei pori. Di essi fanno parte i cosiddetti CMS (*carbon molecular sieves*).

Normalmente, i materiali adsorbenti vengono danneggiati irreversibilmente dall'H₂S; per questo motivo, esso deve essere rimosso prima dell'ingresso del biogas nelle colonne di PSA. Inoltre, prima dell'alimentazione, è necessario un pretrattamento di deumidificazione.

Il ciclo classico di PSA è quello proposto da Skarstrom (Skarstrom, 1960) e si compone di quattro stadi:

- Adsorbimento (fase di alimentazione), in cui si ha l'alimentazione del biogas ad alta pressione e la produzione di biometano;
- *Blow down*: prima dell'ottenimento di un prodotto non in specifica, le valvole di alimentazione e prodotto vengono chiuse, mentre si apre quella di spurgo e si procede alla diminuzione della pressione in colonna fino a raggiungere quella di desorbimento;
- Spurgo (desorbimento): raggiunta la pressione di desorbimento (in genere si opera sotto vuoto), essa viene mantenuta per un certo tempo per svuotare il più possibile la colonna dalla CO₂. Per aiutare il processo spesso viene reinviata nel letto una piccola parte del biometano prodotto;
- Ripressurizzazione in corrente parallela (con l'alimentazione di biogas) o in controcorrente (con una parte del biometano prodotto).

Talvolta, per migliorare le prestazioni del processo in termini di purezza e recupero del metano, è possibile inserire stadi ulteriori, ad esempio una depressurizzazione intermedia (fase di equalizzazione).

Sebbene l'alimentazione di biogas alla colonna avvenga in modo discontinuo, il processo viene reso continuo ponendo in parallelo più colonne: mentre la prima si trova nella fase di adsorbimento, la seconda opera in rigenerazione e così via. In genere, vengono utilizzate un totale di 4 o 6 colonne. Lo schema semplificato del processo è riportato in Figura 1.8.

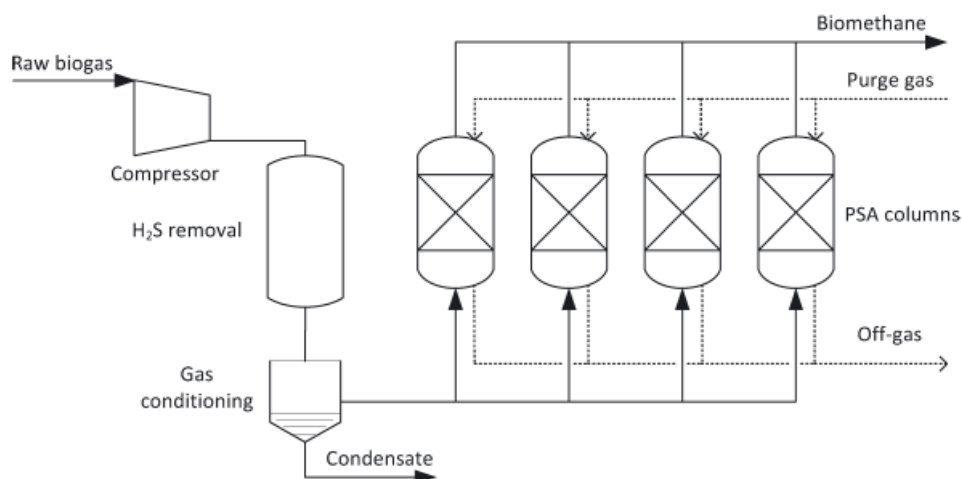


Figura 1.8 Schema semplificato PSA (Bauer et al. 2013)

Il processo descritto permette di ottenere un biometano con purezza superiore al 98%, mentre le perdite di CH_4 risultano variabili ma spesso sono dell'ordine del 2%, con un massimo del 4% in processi non particolarmente ottimizzati (Bailón Allegue and Hinge 2012). Non è necessaria energia termica; si richiede energia elettrica sia per la fase di compressione che per la depressurizzazione, nel caso in cui sia necessaria una pompa da vuoto. Gli alti costi di installazione rendono applicabile questa tecnologia per grosse taglie impiantistiche (dai 500 Nm^3/h di biogas grezzo in ingresso).

1.2.2.4 Separazione a membrane

In questi sistemi la CO_2 ed altri componenti quali H_2O , H_2S e NH_3 riescono a permeare con maggiori o minori velocità attraverso una membrana di spessore sottile. Il CH_4 , al contrario, non riesce a diffondere attraverso il materiale a causa delle dimensioni della sua molecola e/o dell'affinità con la membrana, e rimane dunque dal lato retentato. La forza motrice del processo è costituita dal gradiente di pressione parziale dei gas ai due lati della membrana. Le proprietà di questa tecnica di separazione dipendono largamente dalla tipologia di membrana utilizzata.

Esistono due principali configurazioni:

- separazione gas-gas, in cui da entrambi i lati della membrana vi è una fase gassosa;
- separazione gas-liquido, in cui un solvente assorbe le molecole di gas permeate.

Nel primo caso, normalmente le membrane utilizzate sono costituite da fibre cave di particolari materiali permeabili a CO_2 , H_2O e NH_3 . Anche H_2S ed O_2 sono in grado di oltrepassare la membrana per una certa quantità, mentre N_2 e CH_4 tendono a rimanere nel lato retentato. Al momento trovano applicazione commerciale materiali polimerici quali ad esempio cellulosa acetato (CA), policarbonato (PC) bromurato, poliimmidi (PI) e polifenilenoossido (PPO) (Basu *et al.*, 2010). Essi presentano selettività della CO_2 rispetto al CH_4 anche superiore a 30. Per mantenere delle buone prestazioni di processo, è necessario rimuovere dal biogas acqua ed eventuali gocce d'olio, idrocarburi ed aerosol. Inoltre, per aumentare quanto più possibile la vita dell'impianto è importante prevedere un pretrattamento di rimozione dell'idrogeno solforato mediante carboni attivi (Bailón Allegue e Hinge, 2012). In generale, il biogas viene compresso a 5-20 bar (Bauer *et al.*, 2013) ed alimentato alla fase di *upgrading*. Nel lato permeato si applica una pressione di circa 1-3 bar. La progettazione più semplice prevede l'utilizzo di una singola unità a membrana; tuttavia, per aumentare il più possibile il recupero del CH_4 è necessario ricircolare in alimentazione una parte del permeato, come mostrato in Figura 1.9.

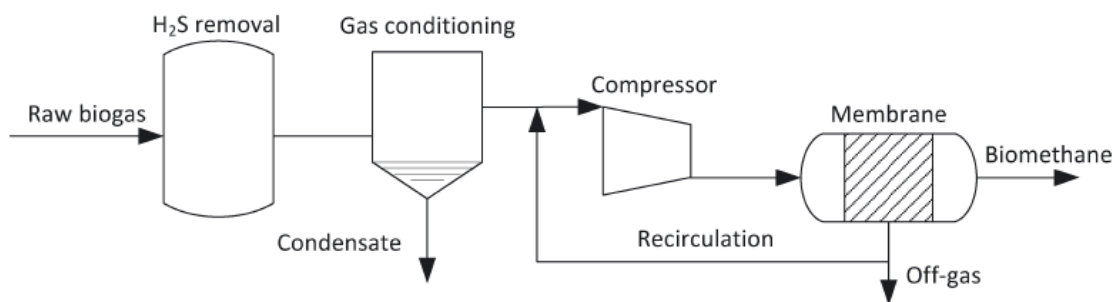


Figura 1.9 Schema semplificato di una separazione a membrana a singolo stadio (Bauer *et al.*, 2013)

Con questa configurazione, tuttavia, non è possibile superare il 95% di recupero del CH_4 pur mantenendo una purezza relativamente bassa e pari al 96% (Scholz *et al.*, 2013).

Sono state dunque sviluppate varie configurazioni a due stadi, come evidenziato da Figura 1.10 che permettono di ottenere purezze accettabili rilasciando al contempo in atmosfera basse quantità di metano. Nel caso (a), la purezza ottenuta dopo un singolo modulo non è sufficiente e dunque si utilizza una seconda unità; in (b), invece, caso studiato da Deng e Hägg (2010) impiegando membrane costituite da polivinilammmina/polivinilalcol (PVAm/PVA), è il recupero del CH_4 ad essere insufficiente e perciò si richiede la ricompressione del permeato e l'invio ad una seconda unità. Il caso (c) è molto simile al precedente ma da entrambe le unità si ottiene un biometano in specifica senza bisogno di passaggi ulteriori. In (d), infine, si utilizza uno *sweep stream* inviando il biogas dal lato

permeato del secondo stadio, in modo da incrementare ulteriormente la forza motrice del processo.

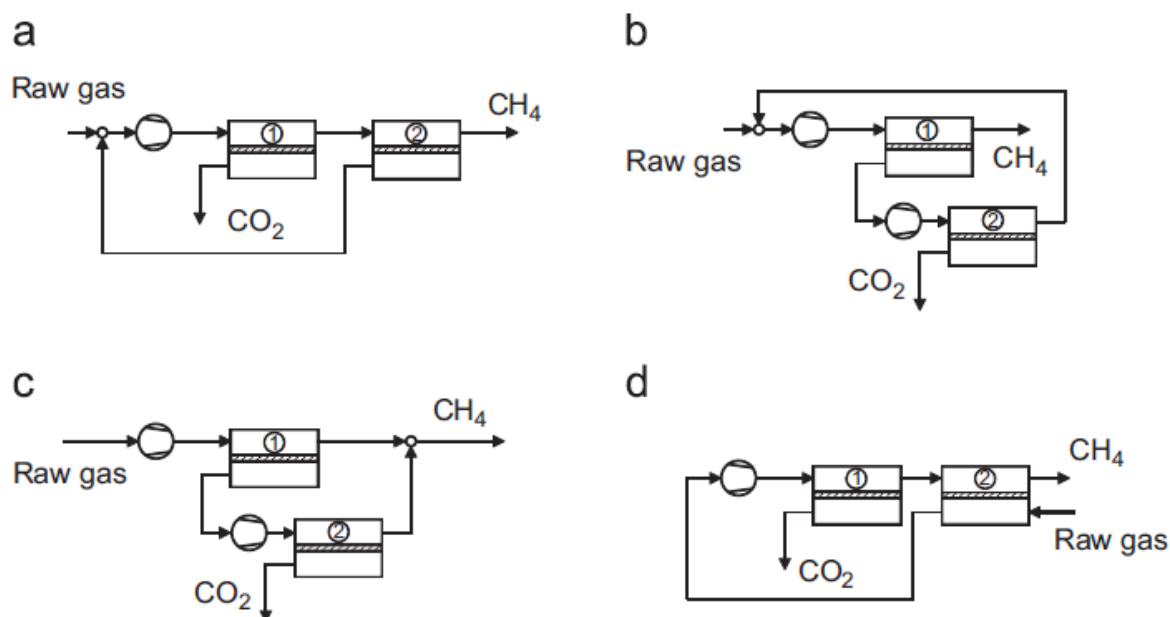


Figura 1.10 Varie soluzioni per una separazione a membrane a due stadi (Scholz et al., 2013)

È possibile operare anche una separazione a tre stadi, in cui il retentato del primo stadio viene inviato ad un secondo modulo a membrana per ottenere un biometano di qualità superiore. Il permeato del primo stadio viene invece inviato ad una terza unità per minimizzare il contenuto di metano nell'*off-gas*. La corrente di permeato del secondo stadio viene poi mescolata con il retentato del terzo stadio e quindi riciclata al compressore.

Con tecnologie a due o tre stadi, lavorando a pressioni dell'ordine degli 8 bar, è possibile ottenere un biometano in specifica (purezza di circa il 98% vol), con perdite di CH_4 inferiori al 2% (Bailón Allegue e Hinge, 2012).

Il processo a membrane gas-gas è commercializzato da molte aziende in Europa, ciascuna proponente il proprio schema; per questo motivo, è difficile individuare un Costruttore di riferimento.

La tecnologia gas-liquido è invece in fase di studio. Le molecole in grado di diffondere attraverso la membrana vengono assorbite nel lato permeato da un particolare liquido che fluisce in controcorrente, spesso una soluzione amminica. Queste unità operano approssimativamente a pressione atmosferica ed è possibile raggiungere purezza e recupero desiderati in un singolo stadio. Le ammine possono essere poi rigenerate via riscaldamento, rilasciando una corrente di CO_2 pura che può eventualmente trovare utilizzo commerciale.

Con riferimento al più maturo processo gas-gas, comunque, il vantaggio principale del trattamento con membrane è legato alla disponibilità di una tecnologia compatta che richiede costi energetici e di impianto relativamente bassi; inoltre, essa è facilmente applicabile a

piccole taglie impiantistiche a differenza di processi come la PSA o gli assorbimenti. Tuttavia, sebbene l'investimento iniziale sia basso, le membrane tendono ad usurarsi facilmente nel tempo perdendo di efficienza. È spesso necessario sostituire i moduli ogni 5 anni, a differenza di una tipica vita d'impianto per le altre tecnologie di 10 anni.

1.2.2.5 Upgrading criogenico

La separazione criogenica si fonda sul principio che, fissata una certa pressione, gas diversi liquefano a temperature diverse. In effetti, il punto di ebollizione del metano a 1 atm corrisponde a $-161,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e risulta decisamente più basso del corrispettivo della CO_2 ($-78,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Andriani *et al.*, 2014). Si opera comunque ad una pressione elevata per avere temperature di liquefazione ragionevoli ed anche per evitare che la CO_2 venga separata allo stato solido (ghiaccio secco), ostruendo le tubazioni. Ovviamente, il biogas deve essere preventivamente desolfurato ed anche deumidificato per impedire all'acqua di congelare lungo l'impianto. Molto spesso si opera a temperature vicine ai -90°C e pressioni di circa 40 bar (Bailón Allegue e Hinge, 2012). Questo processo risulta ancora in fase di sviluppo sebbene negli ultimi anni esso stia cominciando a trovare qualche applicazione commerciale. Si tratta di una tecnologia molto dispendiosa dal punto di vista energetico ma che può raggiungere tenori di metano anche superiori al 99%, con perdite inferiori all'1%. Può avere senso nel caso si voglia produrre biometano liquefatto per autotrazione; nel caso si effettui quest'ultima operazione, è possibile separare anche l'eventuale N_2 presente, incrementando l'indice di Wobbe.

1.2.2.6 Arricchimento *in situ*

Nella rassegna delle varie tecnologie di upgrading è utile fare cenno anche alle tecniche di arricchimento *in situ*, grazie alle quali è possibile ottenere un tenore di metano superiore direttamente dal digestore. Si tratta di tecniche ancora allo stadio sperimentale. Nordberg *et al.* (2012) riportano la possibilità di rimuovere la CO_2 circolando la corrente fangosa attraverso un'unità di desorbimento (con aria o N_2) ed in seguito di nuovo al digestore. In questo modo, il contenuto di metano ottenibile è compreso tra il 70 e l'87%, ma le perdite si assestano attorno all'8% e dunque risultano inaccettabili.

Un'altra possibilità è operare il digestore ad un'elevata pressione autogenerata (circa 90 bar), ricavando un tenore di CH_4 vicino al 90% vol (Lindeboom *et al.*, 2013). Ciò è dovuto soprattutto alla maggiore solubilità della CO_2 nel digestato ad alta pressione.

Infine, alcuni autori suggeriscono di iniettare H_2 nel digestore in modo da convertire biologicamente la CO_2 a CH_4 (Luo e Angelidaki, 2013), ottenendo una purezza fino anche al 95%: in questo caso, la principale difficoltà da superare è legata all'aumento del pH (anche al di sopra di 8,3) che di fatto inibisce il processo di DA.

1.3 Gli impianti a biogas e di *upgrading* in Europa

I dati più recenti disponibili relativi alla diffusione in Europa di biogas e biometano si riferiscono al 2015 (European Biogas Association, 2016). Al termine di questo anno, il numero di impianti a biogas presenti in Europa risulta pari a 17376, con un aumento di circa il 3% rispetto alle installazioni presenti nel 2014. La distribuzione nei vari Paesi europei è riportata in Figura 1.11.

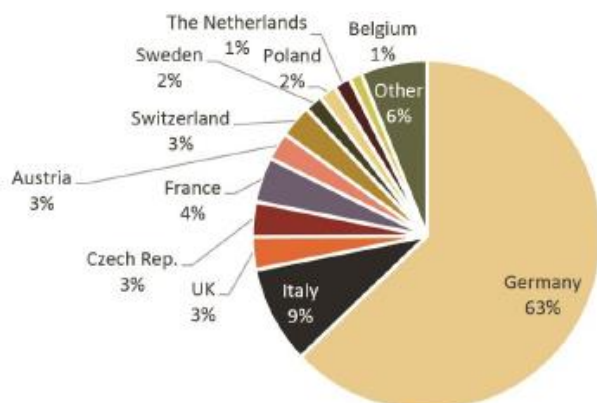


Figura 1.11 Distribuzione degli impianti a biogas nei vari Paesi europei al termine del 2015 (EBA, 2016)

La Germania è lo stato europeo ad aver investito maggiormente nella costruzione di impianti a biogas, per un totale di 10846 al termine del 2015. Si tratta principalmente di installazioni di tipo agricolo, seguiti da impianti per il trattamento di liquami fognari, e infine per il trattamento di rifiuti (FORSU) o derivanti da scarti di altro tipo. L'Italia è al secondo posto, con una ripartizione in base al tipo di alimentazione che differisce tuttavia da quella tedesca. Sebbene infatti la dieta agricola rimanga prevalente (80%), la frazione di impianti dediti al trattamento di FORSU (12%) è più di due volte superiore rispetto a quella legata ai reflui fognari e altre alimentazioni (8%). Anche in Francia si rileva un numero piuttosto consistente di impianti a biogas con prevalenza del trattamento di rifiuti organici; essa è seguita, nell'ordine, da Svizzera, Repubblica Ceca, Regno Unito (anch'esso utilizza prevalentemente scarti da agricoltura), Austria, Svezia, Polonia, Olanda e Belgio. La crescita annuale del numero degli impianti e il favorire una dieta piuttosto che l'altra dipende dalla Normativa e dal sistema incentivante nazionale. Generalmente, la potenza media erogata da un impianto di trattamento di liquami fognari si avvicina ai 200 kW, mentre quella derivante da dieta agricola o da altre alimentazioni è di circa 450 kW. Diverso è il discorso per il biogas ottenuto da rifiuti: per garantire l'economicità di processo occorrono impianti di dimensioni maggiori, con potenza di circa 1,3 MW. Nel 2015, comunque, la capacità media totale in Europa è vicina ai 500 kW.

La successiva conversione del biogas a biometano sta negli anni assumendo sempre maggiore rilevanza. Dal 2012 al 2015 il tasso di crescita annuale nel numero di impianti a biometano è

oscillato tra il 20 e il 30%, con il più recente valore del 25% ad indicare una crescita stabile nell'interesse alla produzione di bio-CH₄. Nel 2015 solo 15 stati europei sono in grado di produrre biometano, a causa della mancanza di un opportuno sistema incentivante nelle altre nazioni. Come nel caso del biogas, la Germania si dimostra il *leader* europeo per quanto riguarda l'*upgrading*, con 185 impianti in attività. È seguita da Regno Unito, con 80 installazioni, Svezia, con 61, e Svizzera, con 35 impianti. Gli altri 11 stati possiedono un totale di 98 impianti a biometano; la situazione è riassunta in Figura 1.12.

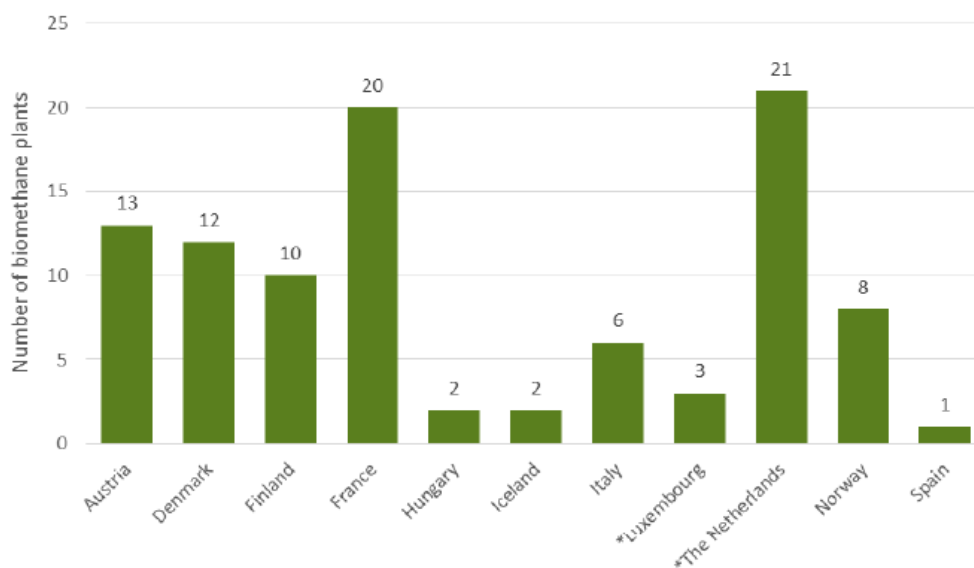


Figura 1.12 Numero degli impianti a biometano nei Paesi europei (con meno di 20 impianti) (EBA, 2016)

La crescita dal 2014 al 2015 ha coinvolto prevalentemente il Regno Unito (43 nuovi impianti), la Francia (12), la Svizzera (11), la Germania (7) e la Danimarca (6). Come si può notare da Figura 1.10, sebbene 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. Cenni alla Normativa di riferimento italiana e a quella in fase di elaborazione sono contenuti in §1.4. Per quanto riguarda invece la diffusione delle varie tecnologie di *upgrading* nel contesto europeo, la situazione è riassunta da Figura 1.13.

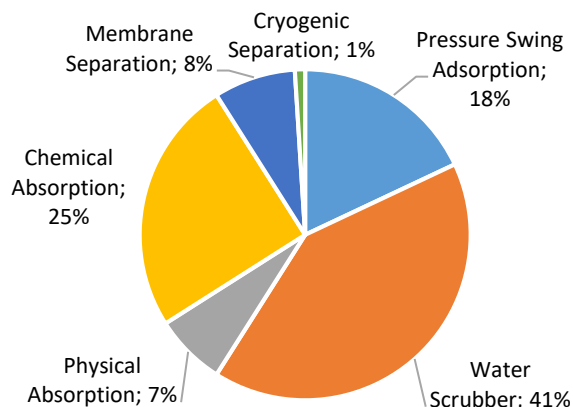


Figura 1.13 Distribuzione delle tecnologie di upgrading in Europa (EBA, 2016)

Come prevedibile la tecnologia ad acqua risulta la maggiormente diffusa, oltre a costituire quella di più semplice applicazione. Essa è particolarmente utilizzata in 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. Al secondo posto si trova l'assorbimento chimico (soprattutto con ammine ma anche, eventualmente, con soluzioni saline), una tecnologia maggiormente impiegata in Germania, con 59 impianti contro i 56 di *scrubbing* ad acqua. Una consistente fetta di mercato è occupata anche dal processo PSA, diffuso soprattutto in Germania (40 impianti), Austria (6), Svezia e Finlandia. La tecnica di *upgrading* a membrane, al quarto posto, è presente con qualche installazione pressoché in tutti gli stati europei: il motivo è legato alla compattezza e semplicità di operazione caratteristiche della tecnologia, nonché alla possibilità di applicazione in impianti di piccola taglia. Esistono alcune installazioni, prevalentemente in Germania e Norvegia, che sfruttano l'assorbimento fisico ad opera di solventi organici; il numero è tuttavia limitato. Per quanto riguarda l'*upgrading* criogenico, sono attivi due soli impianti, uno in Germania e l'altro in Svezia.

Con riferimento alla situazione italiana, in conclusione, dei 6 impianti esistenti al 2015 quattro sfruttano la tecnologia a membrane, uno l'assorbimento chimico e l'ultimo l'assorbimento fisico con acqua. Negli anni futuri, tuttavia, si può prevedere un sempre maggiore impiego della PSA, facilmente applicabile a grosse taglie impiantistiche quali quelle tipiche del biogas da origine FORSU.

1.4 La situazione italiana

L'Italia, essendo il secondo Paese europeo per numero di impianti a biogas, e terzo a livello mondiale (dopo Cina e Germania), sarà in condizione di sviluppare fortemente la tecnologia di *upgrading*, in presenza di un sistema incentivante adeguato (al momento della stesura di questa Tesi ancora in fase di approvazione). Il biometano prodotto può essere immesso nella rete del gas naturale; sembra tuttavia ancora più interessante la prospettiva di utilizzarlo come

combustibile per autotrazione, fatto che permetterebbe all'Italia di limitare una consistente importazione di biocarburanti per il soddisfacimento degli obblighi europei al 2020 sanciti dal Piano di Azione Nazionale (PAN), in recepimento della Direttiva Europea 2009/28/CE. Ovviamente, la diffusione dei veicoli a gas metano dipende in primo luogo dall'offerta (la FIAT è stata da sempre una delle società più attive in questo senso) ed in secondo dalla diffusione delle stazioni di rifornimento. Nonostante nel territorio nazionale vi sia una fitta rete di distributori di metano (1164 a dicembre 2016), essa risulta disomogenea, concentrandosi per oltre il 60% in sei regioni: Emilia Romagna, Lombardia, Toscana, Marche, Piemonte e Veneto (Banzato, 2017 e Consorzio italiano biogas, 2012b).

1.4.1 Il DM 5 dicembre 2013

Il Decreto del 5 dicembre 2013, successivamente chiamato *Decreto Biometano*, ha definito operativamente le modalità di incentivazione del biometano in attuazione delle linee guida contenute nel Decreto Legislativo del 3 marzo 2011, n. 28. Gli incentivi previsti dal decreto si differenziano in base alle modalità di utilizzo:

- Immissione del biometano in rete senza destinazione specifica (Art. 3);
- Immissione del biometano in rete con destinazione ai trasporti (Art. 4);
- Biometano utilizzato in impianti CAR (Cogenerazione ad Alto Rendimento) (Art. 5);
- Riconversione di impianti a biogas esistenti (Art. 6).

Nel primo caso, l'incentivo ha durata ventennale a decorrenza dalla data di entrata in esercizio dell'impianto. Il biometano viene venduto direttamente sul mercato; l'incentivo, invece, viene pagato dal GSE (Gestore Servizi Energetici) e valorizzato secondo la (1.8).

$$\text{Incentivo} = 2 \cdot \text{prezzo medio PB 2012} - \text{prezzo medio mensile PB corrente} \quad (1.8)$$

PB indica la piattaforma di bilanciamento del gas naturale gestita dal Gestore dei Mercati Energetici (GME). Da notare è il fatto che, mentre il prezzo medio del 2012 è stato reso noto dal GME ed è dunque fisso e pari a 28,52 €/MWh, il prezzo medio mensile corrente risulta variabile. Perciò, il valore dell'incentivo presenta carattere oscillante e non è facile da stabilire a priori. In base alla dieta utilizzata e alla taglia d'impianto è comunque possibile ottenere delle premialità rispetto all'incentivo base. Esse sono riassunte in Tabella 1.4.

Tabella 1.4 Premialità per il biometano immesso in rete in funzione della dieta e della taglia impiantistica

Alimentazione	≤250 Sm ³ /h	251-500 Sm ³ /h	501-1000 Sm ³ /h	>1000 Sm ³ /h
Sottoprodotti o rifiuti <50% in peso	Incentivo base (IB) + 10% IB	-	-	-
Sottoprodotti o rifiuti >50% in peso	Incentivo base + 10% IB	Incentivo base + 10% IB	Incentivo base	Incentivo base - 10% IB
Sottoprodotti o rifiuti 100% in peso	(Incentivo base + 10% IB) + 50%	(Incentivo base + 10% IB) + 50%	Incentivo base + 50%	(Incentivo base - 10% IB) + 50%

La maggiorazione del 50% è calcolata sull'incentivo base più l'eventuale incremento. I sottoprodotti sono definiti dalla Tabella 1A del Decreto Ministeriale del 6/7/12 e possono essere di origine animale non destinati al consumo umano (ad esempio carcasse), provenire da attività alimentari ed agroindustriali (ad esempio trasformazione del pomodoro, industria della panificazione), da attività agricola, di allevamento, di gestione del verde e forestale (effluenti zootecnici, paglia) o da attività industriali come la lavorazione del legno.

Con riferimento inoltre agli impianti di capacità produttiva massima pari a 500 Sm³/h di biometano, è possibile che sia il GSE a ritirare direttamente il biometano prodotto. In questo caso, l'incentivo base corrisponde semplicemente al doppio del prezzo medio della piattaforma di bilanciamento del gas metano del 2012, cui vengono applicate eventuali premialità in base alla dieta e alle dimensioni d'impianto, come evidenziato in Tabella 1.5.

Tabella 1.5 Premialità per il biometano ritirato dal GSE per piccole taglie impiantistiche

Alimentazione	≤250 Sm ³ /h	251-500 Sm ³ /h
Sottoprodotti o rifiuti <50% in peso	Incentivo base ritiro GSE + 10% IB rit. GSE	-
Sottoprodotti o rifiuti >50% in peso	Incentivo base ritiro GSE + 10% IB rit. GSE	
Sottoprodotti o rifiuti 100% in peso	(Incentivo base ritiro GSE + 10% IB rit. GSE) + 50%	

Per quanto riguarda il biometano per autotrasporto, l'incentivo corrisponde al rilascio, per un periodo di 20 anni, dei Certificati di Immissione in Consumo (CIC) di biocarburanti con le modalità descritte dal Decreto del Ministro delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali del 29 aprile 2008, n. 110. In Italia, infatti, in linea con le Direttive europee, vige l'obbligo per i fornitori di benzina e gasolio (denominati Soggetti Obbligati) di immettere in consumo una quota minima annua di biocarburanti. Essa è calcolata sulla base del contenuto energetico (in Gcal) di benzina e gasolio forniti nell'anno precedente, ponderato secondo le percentuali definite dalla Normativa vigente. Per monitorare e verificare l'assolvimento di questo obbligo sono stati appunto istituiti i CIC, ognuno dei quali attesta l'immissione in consumo di un quantitativo di biocarburanti pari a 10 Gcal. Questi Certificati possono essere scambiati tra i Soggetti Obbligati in una determinata finestra temporale attraverso un'apposita piattaforma telematica. Inoltre, in base all'Art. 4, comma 3 e comma 6 del Decreto Biometano, è prevista una maggiorazione (*Double Counting*) per biometano da autotrasporto prodotto esclusivamente da FORSU, sottoprodotti che non presentino utilità produttiva o commerciale, alghe e materiale di origine non alimentare ed altri sottoprodotti definiti come in precedenza. In questi casi, è sufficiente l'immissione in consumo di 5 Gcal per avere diritto ad un CIC. Ovviamente, anche i Certificati di Immissione in Consumo presentano valore variabile e differente in base al fatto che essi vengano acquistati o venduti.

Per quanto riguarda il biometano in impianti di cogenerazione ad alto rendimento, esso è incentivato mediante il riconoscimento delle tariffe per la produzione di energia elettrica da biogas (Decreto del Ministero dello Sviluppo Economico, 6 luglio 2012). Sono esclusi i premi previsti per gli impianti che utilizzano tecnologie avanzate, quali il recupero dell'azoto. Nel caso in cui il bio-CH₄ sia utilizzato in un sito diverso da quello di produzione e trasportato tramite la rete del gas vanno invece applicate le disposizioni relative all'immissione in rete.

Infine, dal Decreto Biometano la riconversione di impianti a biogas per effettuare l'*upgrading* (completamente o solo per una parte del biogas prodotto) di fatto risulta sfavorita. Ad una situazione del genere, infatti, si applica il 40% dell'incentivo spettante all'analogo nuovo impianto nel caso dell'immissione in rete o dell'impiego per la cogenerazione ad alto rendimento. Se invece la destinazione d'uso del biometano è l'autotrasporto l'incentivo diventa del 70%. Varia tuttavia anche la durata del periodo incentivante: nel caso in cui l'impianto a biogas da riconvertire non benefici di incentivi per la produzione di energia elettrica da fonte rinnovabile esso rimane di 20 anni; diversamente, esso diventa pari al residuo periodo di diritto agli incentivi per la produzione di energia elettrica incrementato di 5 anni.

A causa delle difficoltà descritte in precedenza, tuttavia, grazie a questa Normativa non è sostanzialmente entrato in funzione alcun nuovo impianto di *upgrading*.

1.4.2 La nuova proposta normativa

La bozza del cosiddetto *Decreto Biometano BIS* è stata posta in consultazione pubblica a partire dal 13 dicembre 2016 e fino al 13 gennaio 2017 (Banzato, 2017). Al momento della stesura di questa Tesi non risulta ancora pubblicata la versione definitiva e ci si riferisce dunque alla bozza citata. Il Decreto si applica a tutti i nuovi impianti per la produzione di biometano e a quelli esistenti riconvertiti che entreranno in esercizio entro il 31 dicembre 2022, rispettando il limite massimo di producibilità complessivamente incentivata di 1,1 miliardi di m³/y. Gli incentivi proposti riguardano tre principali aspetti:

- Biometano immesso in rete destinato ai trasporti (Art. 5);
- Ritiro del *biometano avanzato* immesso in rete per autotrasporto (Art. 6);
- Riconversione di impianti a biogas esistenti (Art. 8).

Nel caso del biometano destinato specificatamente ai trasporti, esso è incentivato tramite il rilascio al produttore, per 20 anni dalla data di decorrenza del periodo di incentivazione, di CIC. Le regole per il rilascio dei CIC sono analoghe al Decreto del 2013, il *Double Counting* si applica a biometano di origine di cui alle parti A e B dell'Allegato 3 del DM 10 ottobre 2014. Per la prima volta si parla di codigestione: nel caso di materiale alimentato in codigestione con altri prodotti di origine biologica in percentuale non superiore al 30% in

peso, il *double counting* viene riconosciuto sul 70% della produzione di biometano immessa in consumo nei trasporti.

Per quanto riguarda i cosiddetti *biocarburanti avanzati*, essi sono definiti dal DM 10 ottobre 2014. Il biometano può essere considerato parte di essi nel caso in cui venga prodotto esclusivamente dalle materie prime/combustibili elencati nel Decreto (eventualmente, in codigestione per un massimo del 30%), che sostanzialmente consistono nei sottoprodotti descritti in §1.4.1.

I biocombustibili avanzati, oltre ad essere incentivati, sono soggetti ad obblighi di immissione in consumo. Il quantitativo minimo annuo di biocarburanti (Bio, in Gcal) da immettere in consumo nel corso dello stesso anno solare di immissione di benzina e diesel è infatti pari a:

$$Bio = Q\% \cdot Bt \quad (1.9)$$

Dove Bt sono le Gcal derivanti dal consumo di carburanti fossili, Q% è la quota minima obbligatoria di biocarburanti da immettere in consumo in un determinato anno. Essa è pari al 7% per il 2018 (di cui almeno 0,6% di biocarburanti avanzati), all'8,5% per il 2019 (0,6% biocarburanti avanzati), al 10% per il 2020 e il 2021 (0,8% minimo di biocarburanti avanzati) e al 10%, con una quota minima dell'1% di biocarburanti avanzati, per il 2022.

Per quanto riguarda il sistema di incentivazione, il biometano avanzato viene ritirato dal GSE per 10 anni con un valore pari al punto di scambio virtuale (PSV) medio mensile – 5%. Il valore del CIC è questa volta stabile e pari a 375 €/CIC. Il ritiro viene effettuato nella misura massima del 75% dell'obbligo per l'anno in corso. Eventuali quantitativi di biometano prodotti in eccedenza rispetto alla quota annuale ritirabile dal GSE possono beneficiare degli incentivi ordinari previsti per il biometano per autotrasporto. In alternativa, i produttori di biometano possono provvedere autonomamente alla sua vendita; in questo caso, hanno diritto solo al valore dei corrispondenti CIC (375 €/CIC).

Infine, con il Decreto Biometano BIS vengono introdotte novità per quanto riguarda la riconversione degli impianti a biogas già esistenti: questi possono ricevere il 100% dell'incentivo previsto per i nuovi impianti. Se gli impianti a biogas ricevono incentivo per la produzione elettrica, il 100% degli incentivi è garantito a fronte della disponibilità a ridurre la produzione di EE incentivata di almeno il 30% rispetto alla produzione storica. La condizione si applica solo se il periodo residuo di incentivazione elettrica è pari almeno a 3 anni. A differenza del DM 5 dicembre 2013, viene inoltre introdotta, anche in questa situazione, la possibilità di codigestione. L'incentivo, comunque, presenta durata ventennale nel caso in cui l'impianto non benefici né abbia mai beneficiato di incentivi per la produzione di energia elettrica da fonte rinnovabile, altrimenti diventa pari al residuo periodo di diritto agli incentivi di produzione dell'energia elettrica incrementato di 10 anni (per un massimo di 20 anni complessivi). Se l'impianto da riconvertire ha terminato alla data di entrata in vigore del Decreto il periodo di incentivazione per la produzione di energia elettrica la durata

dell'incentivo diventa decennale, come anche nel caso in cui esso lo abbia concluso successivamente ad essa. In quest'ultima situazione, tuttavia, gli incentivi sono riconosciuti in una misura pari al 70% dello spettante.

1.5 Scopo della Tesi

L'obiettivo di questo lavoro di Tesi è di confrontare tra loro tre diversi e promettenti schemi per l'*upgrading* del biogas a biometano. Allo scopo viene effettuata la simulazione di processo dell'assorbimento chimico con K_2CO_3 , dell'assorbimento fisico con acqua e dell'adsorbimento a pressione oscillante. Si intende inoltre distinguere tra le due principali alimentazioni utilizzate per gli impianti a biogas in Italia, agricola e FORSU, cui corrisponde una diversa taglia impiantistica. L'analisi tecno-economica delle varie alternative proposte è necessaria per chiarire quali siano quelle più attraenti per un investitore e quale effetto possa avere il nuovo sistema incentivante proposto.

Capitolo 2

Simulazioni di processo

In questo capitolo vengono presentati i risultati delle simulazioni di processo relative agli schemi impiantistici considerati per l'*upgrading* del biogas, rispettivamente assorbimento chimico con carbonato di potassio (*Hot Potassium Carbonate* – HPC), assorbimento fisico con acqua in pressione (*Pressure Water Scrubbing* – PWS) e adsorbimento (*Pressure Swing Adsorption* – PSA). Le simulazioni sono state effettuate mediante l'utilizzo del software *Aspen Plus*®. Si riportano i risultati ottenuti nei vari casi, confrontandoli con i dati forniti da rispettive aziende costruttrici, ed il dimensionamento delle apparecchiature principali. Per alcuni casi vengono riportate anche sensibilità sulle condizioni operative d'impianto, in modo da comprendere meglio quali possano essere quelle ottimali. Per confrontare le diverse tecnologie ci si riferisce a due diverse taglie impiantistiche: nel primo caso, in previsione di una riconversione dei vecchi impianti di tipo agricolo da circa 1 MWe, si è assunta un'alimentazione pari a 500 Nm³/h di biogas (55% vol CH₄, 45% vol CO₂); per quanto riguarda il biometano da FORSU, invece, è stato considerato un ingresso di 1000 Nm³/h di biogas (65% vol CH₄, 35% vol CO₂). In entrambi i casi si considera solamente il processo a valle dell'unità di pretrattamento per la rimozione dell'H₂S e altre impurità, che viene assunto simile per tutte le tecnologie considerate.

I risultati ottenuti saranno utili in seguito nel Capitolo 3, in cui verrà sviluppata una valutazione economica per confrontare tra loro i vari processi proposti.

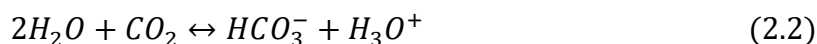
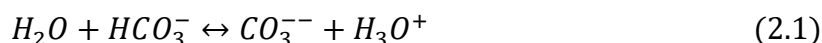
2.1 Il processo HPC (*Hot Potassium Carbonate*)

Per la simulazione del processo HPC, descritto al Capitolo 1, sono stati presi come riferimento i dati forniti dall'azienda *Green Methane* (GM) di Marano Veneziano (VE), relativi al loro impianto pilota da 150 Nm³/h con alimentazione FORSU. Pertanto, ai fini di un confronto sono state svolte dapprima simulazioni per un impianto di tale dimensione, e successivamente sono presentati i risultati relativi alle due taglie impiantistiche considerate in questo studio.

2.1.1 Simulazione dell'equilibrio e confronto con Na₂CO₃

La simulazione del processo è stata impostata in *Aspen Plus* utilizzando il modello termodinamico *Electrolyte-NRTL* (ELECNRTL), adatto specificamente a soluzioni che contengono elettroliti. Tra i pacchetti di dati in esso inclusi vi è proprio il sistema analizzato (H₂O - K₂CO₃ - CO₂ - KHCO₃), basato sui risultati sperimentali pubblicati da Tosh *et al.* (1959).

Il modello risulta applicabile in intervalli di temperatura tra i 70 e 140 °C, di pressione fino a circa 150 psia (9,65 bar) e di concentrazione di carbonato di potassio fino al 40%. Si specifica, tuttavia, che estrapolazioni a valori superiori di T, P e concentrazione sono in grado di fornire risultati ragionevoli. Si sono tenute in considerazione tutte le reazioni suggerite dal software, in primo luogo quella di dissociazione del carbonato di potassio in ione K^+ e CO_3^{2-} . Gli equilibri coinvolti sono:



Sono state inoltre incluse nella simulazione tutte le possibili reazioni di precipitazione di sali, ossia K_2CO_3 , $KHCO_3$, KOH , $KOH \cdot H_2O$ e $KOH \cdot 2H_2O$.

CH_4 e CO_2 sono stati considerati come componenti incondensabili, per i quali vale la legge di Henry. Ciò non costituisce un problema per l'anidride carbonica nel momento in cui essa entra in soluzione, dato che partecipa all'equilibrio di formazione del bicarbonato.

L'azienda *Green Methane* non ha fornito indicazioni circa la portata e concentrazione di soluzione impiegata. Da letteratura (Tosh *et al.*, 1959 e Kohl e Nielsen, 1997), tuttavia, è possibile concludere che le tipiche concentrazioni utilizzate sono comprese tra 20 e 40% in peso di carbonato di potassio.

Si è quindi impostata una simulazione di equilibrio al fine di valutare gli effetti delle condizioni di pressione e temperatura sul recupero di CH_4 e sull'assorbimento della CO_2 a tre diverse concentrazioni di soluzione. La portata e la composizione della corrente gassosa in ingresso sono state impostate pari a 150 Nm³/h, con il 65% vol di CH_4 e il 35% di CO_2 rispettivamente. Non è stato superato il 30% in peso di K_2CO_3 nella soluzione assorbente in quanto, a seguito del processo, con una concentrazione del 40% ci si avvicinerebbe ai limiti di solubilità del bicarbonato di potassio (224 g/L a 20 °C), con il rischio di una sua precipitazione.

La simulazione è stata effettuata mediante un'unità *flash* operante a 70 °C e 8 bar (tipiche condizioni a cui opera il processo). Per un confronto, è stato simulato secondo le stesse modalità anche l'equilibrio di assorbimento utilizzando una soluzione salina di carbonato di sodio; in questo caso, tuttavia, a causa della più bassa solubilità in acqua del $NaHCO_3$ (95,5 g/L a 20°C) si è reso necessario non oltrepassare una concentrazione del 10% in peso.

Mentre il metano non viene sostanzialmente assorbito in nessuno dei due casi e quindi viene recuperato pressoché nella totalità, l'assorbimento della CO_2 varia notevolmente. Si riportano in Figura 2.1 i risultati di assorbimento percentuale della CO_2 rispetto alla portata alimentata al variare di pressione (a) e temperatura (b) considerando sia soluzioni di K_2CO_3 che di Na_2CO_3 .

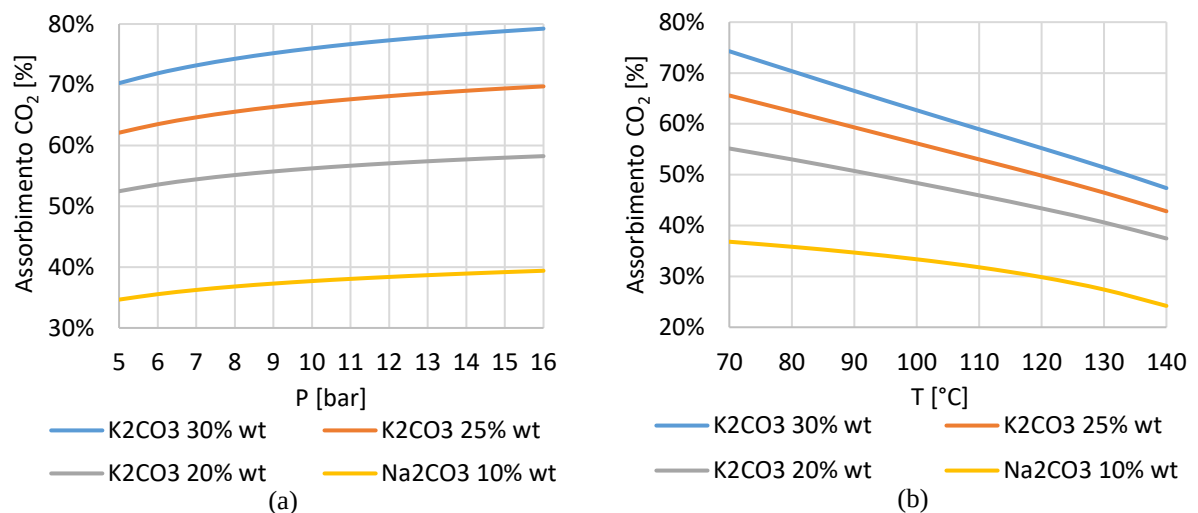


Figura 2.1 Effetto della pressione (a) e della temperatura (b) sull'assorbimento dell'anidride carbonica al variare della composizione della soluzione salina (portata soluzione in ingresso = 1000 kg/h)

Dall'esame dei due grafici si nota la convenienza di operare con carbonato di potassio piuttosto che di sodio; inoltre, l'assorbimento a concentrazioni prossime al 30% in peso di K₂CO₃ risulta maggiormente performante. Per questo motivo, nel seguito dell'analisi si è deciso di operare a questa concentrazione di soluzione salina.

2.1.2 Caso base con colonna a stadi di equilibrio (150 Nm³/h)

Innanzitutto, è stato sviluppato un caso base del processo basato sulle specifiche rese note dall'azienda al fine di fare un confronto in termini di prestazioni. L'impianto pilota di GM tratta un'alimentazione di biogas di 150 Nm³/h che, avendo origine FORSU, presenta mediamente una composizione volumetrica pari a 65% di CH₄ e 35% di CO₂. Il processo è stato simulato in Aspen Plus utilizzando colonne a stadi di equilibrio per l'assorbitore e lo stripper rispettivamente. Sebbene il biogas in alimentazione all'impianto di GM entri a circa 20°C, ciò dà origine a *warnings* in Aspen Plus; per questo motivo, è stata impostata una temperatura di 35 °C, la quale non provoca problemi al Simulatore e non produce differenze apprezzabili nel profilo termico. Si è inserita una compressione a due stadi (rapporto di compressione costante e pari a 2,81) con raffreddamento intermedio a 40 °C che permette di portare il biogas ad 8 bar. Lo scambiatore "HE2" porta infine il biogas compresso a 35 °C come desiderato. Lo schema finale è riportato in Figura 2.2.

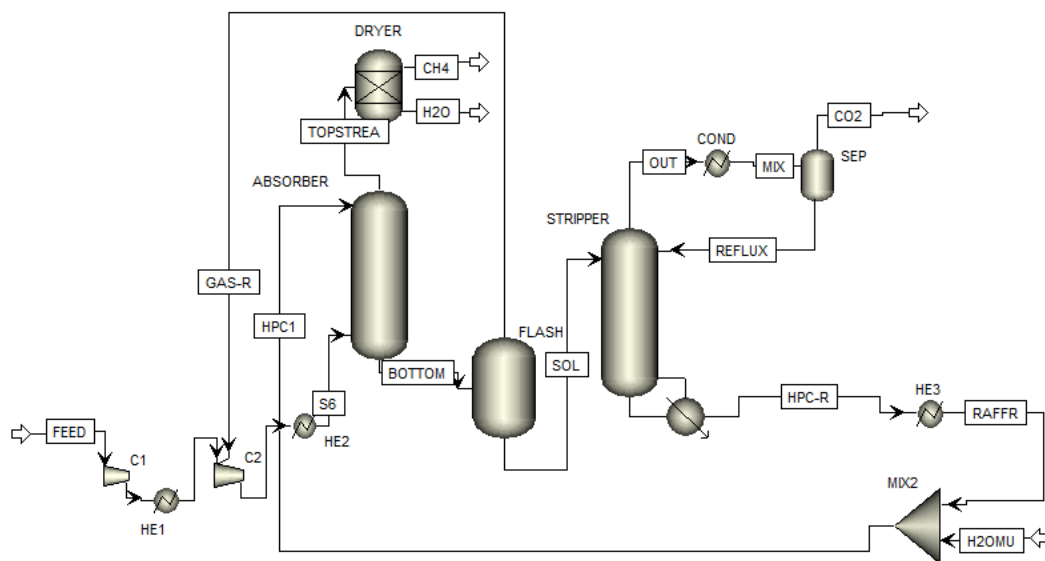


Figura 2.2 Schema del processo HPC simulato in Aspen Plus

Nel caso della colonna di assorbimento sono risultati sufficienti 4 stadi ideali per raggiungere le specifiche di purezza (circa 1% vol di CO₂ residua) e di recupero (>99,95%) date da GM: aumentandone il numero non si sono riscontrati particolari miglioramenti nelle prestazioni. Per lo stripper, invece, si sono impostati 18 stadi ideali, riducendo così la richiesta energetica al ribollitore. Si è inserito un condensatore esterno rispetto alla colonna, operante a 50°C, in modo da recuperare in fase gassosa la CO₂ (umida) rimossa dal biogas in ingresso e riflussare alla colonna la frazione liquida (prevalentemente acqua), facilitando la separazione.

Per raggiungere la convergenza a riciclo chiuso è stato indispensabile porre una specifica di progetto (*design specification*): la portata di CO₂ in uscita dalla corrente “CO2” è stata impostata pari alla differenza tra quella nel biogas in ingresso (corrente “FEED”) e quella in uscita dalla testa dell’assorbitore (corrente “TOPSTREA”). Ciò è stato ottenuto variando il rapporto di ebollizione massivo al fondo dello stripper (*boilup ratio*, rapporto tra la portata di vapore al fondo colonna e il prodotto in uscita), che si riflette sul rispettivo consumo termico. Lo scambiatore di calore “HE3” è stato impostato per avere una temperatura in uscita di 47°C. È inoltre presente in testa all’assorbitore un essiccatore con efficienza del 99,99% nella rimozione dell’umidità dal biometano prodotto (corrente “CH4”). Il reintegro d’acqua è necessario per sopperire alle perdite per evaporazione lungo l’impianto, mantenendo così costanti le caratteristiche della soluzione assorbente.

Con tali specifiche operative, si sono ottenuti ottimi risultati: la purezza del CH₄ in uscita dall’assorbitore è infatti pari al 98,70% molare ed il suo recupero rispetto alla portata in ingresso è del 99,98%, con limitatissime perdite di questo gas serra in atmosfera. Il calore necessario al ribollitore della colonna di stripping è risultato pari a $Q_{\text{reboiler}} = 392,33 \text{ kW}$, corrispondente a una *boilup ratio* massiva di 0,449, e ad un consumo specifico pari a 2,61 kWh/Nm³ di biogas trattato, o 3,97 kWh/Nm³ di biometano prodotto (98,77 Nm³/h, con CH₄ = 98,70% vol). Questi

risultati sono coerenti con quanto affermato dall'azienda, ossia un recupero del metano superiore al 99,95% e una frazione di CO₂ nel biometano in uscita attorno all'1% volumetrico. Per una più precisa interpretazione, le caratteristiche massive delle principali correnti sono riassunte in Tabella 2.1.

Tabella 2.1 Portate, frazioni massive e condizioni operative delle principali correnti di processo

	Unità	HPC1	FEED	TOPSTREA	BOTTOM	GAS-R	SOL	OUT	CO2	REFLUX	HPC-R	H2OMU
Fase		Liquido	Vapore	Vapore	Liquido	Vapore	Liquido	Vapore	Vapore	Liquido	Liquido	Liquido
T	°C	46,99	35	70,83	82,51	82,53	82,53	97,72	50	50	107,35	25
P	bar	8	8	8	8	5	5	1,01	1,01	1,01	1,01	8
Portate	kg/h	1360	172,87	74,95	1458,00	0,0715	1457,9	588,96	106,36	482,59	1351,6	8,44
H ₂ O	kg/h	941,34	0	2,65	898,10	0,0035	898,12	488,02	5,79	482,23	932,25	8,44
CH ₄	kg/h	0	69,79	69,77	0,0260	0,0153	0,0107	0,0107	0,0107	2E-06	1E-27	0
CO ₂	kg/h	0,00014	103,08	2,52	1,15	0,0527	1,14	100,93	100,56	0,364	0,0022	0
H ₃ O ⁺	kg/h	4E-11	0	0	0	0	5E-08	0	0	0,0009	5E-10	2E-08
K ⁺	kg/h	229,23	0	0	229,23	0	229,23	0	0	0	229,23	0
HCO ₃ ⁻	kg/h	26,76	0	0	302,16	0	302,02	0	0	0,0028	28,94	0
CO ₃ ²⁻	kg/h	162,55	0	0	27,33	0	27,40	0	0	2,0E-09	160,41	0
OH ⁻	kg/h	0,117	0	0	0	0	0,0013	0	0	4,7E-09	0,725	1,4E-08
Frazioni massive												
H ₂ O		0,6922	0	0,0353	0,616	0,0485	0,6160	0,8286	0,0544	0,9992	0,6898	1
CH ₄		0	0,4037	0,9310	2E-05	0,2142	7E-06	2E-05	0,0001	4E-09	7E-31	0
CO ₂		1E-07	0,5963	0,0337	0,0008	0,7373	0,0008	0,1714	0,9455	0,0008	2E-06	0
H ₃ O ⁺		3E-14	0	0	3E-11	0	3E-11	0	0	2E-06	4E-13	2E-09
K ⁺		0,1686	0	0	0,1572	0	0,1572	0	0	0	0,1696	0
HCO ₃ ⁻		0,0197	0	0	0,2072	0	0,2072	0	0	6E-06	0,0214	0
CO ₃ ²⁻		0,1195	0	0	0,0187	0	0,0188	0	0	4E-12	0,1187	0
OH ⁻		9E-05	0	0	9E-07	0	9E-07	0	0	1E-11	0,0005	2E-09

La temperatura in testa all'assorbitore viene sempre mantenuta vicina ai 70°C, sia in accordo con le indicazioni date dall'azienda, sia per non incorrere in problemi legati alla validità del modello termodinamico. Tuttavia, essa aumenta dalla testa al fondo di circa 12 °C, contro i 4 °C indicati da GM. Questo risultato può comunque essere spiegato dal fatto che non si conosce l'effettiva portata né la composizione della soluzione impiegata da *Green Methane*, dunque la situazione riprodotta potrebbe essere diversa.

Le specifiche descritte sono ottenibili utilizzando per l'assorbimento una portata di soluzione pari a 1360 kg/h. Va tuttavia fatta una precisazione: per permettere allo *stripper* di rimuovere dalla soluzione tutta l'anidride carbonica assorbita e di raggiungere la convergenza, si è dovuto supporre che in essa vi sia una piccola quantità di CO₂ disciolta che ricircola. Si è dunque impostato che, nella corrente "HPC1" inizialmente concentrata al 30% in peso, vi siano 9,5

kg/h di anidride carbonica, quantità corrispondente a meno dell'1% in peso. La concentrazione ricalcolata della soluzione salina è riportata in Tabella 2.2.

Tabella 2.2 *Composizione reale e portata della soluzione salina in ingresso (massa)*

w nominale K_2CO_3	Portata HPC alla conc. nominale [kg/h]	Portata CO_2 disciolta [kg/h]	Portata totale HPC [kg/h]	w K_2CO_3	w H_2O	w CO_2
30%	1350,50	9,50	1360	29,79%	69,51%	0,70%

La soluzione HPC risulta leggermente più diluita ma la variazione non è tale da influenzare il processo. La convenienza dell'utilizzo di questa concentrazione di soluzione è stata confermata anche da uno studio di sensitività sul calore necessario al ribollitore per mantenere le stesse prestazioni al variare della frazione di K_2CO_3 . Allo scopo, la portata di CO_2 ricircolata nell'alimentazione è stata mantenuta fissa a 9,5 kg/h ed è stata variata la portata totale di soluzione HPC, adottando concentrazioni nominali pari a 28 e 25%. I risultati sono rappresentati in Tabella 2.3 e Figura 2.3.

Tabella 2.3 *Composizione, portata e temperatura della soluzione in ingresso con corrispondente richiesta termica al ribollitore della colonna di stripping*

w nominale K_2CO_3	Portata HPC alla conc. nominale [kg/h]	Portata totale HPC [kg/h]	w K_2CO_3	w H_2O	w CO_2	T ingresso HPC [°C]	Q ribollitore [kW]
30%	1350,50	1360,00	29,79%	69,51%	0,70%	46,99	392,33
28%	1428,90	1438,40	27,82%	71,52%	0,66%	52,00	401,84
25%	1556,52	1566,02	24,85%	74,55%	0,61%	55,00	408,92

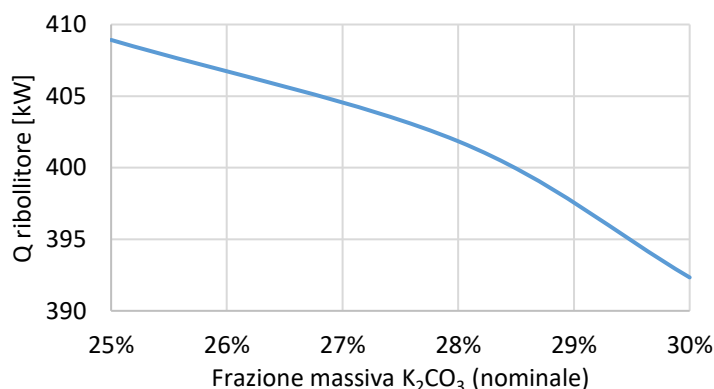


Figura 2.3 *Effetto della concentrazione della soluzione sul calore al ribollitore*

Come prevedibile, ad una diminuzione della concentrazione della soluzione in ingresso corrisponde un aumento di portata necessaria per garantire le stesse specifiche di purezza e di recupero del metano in testa all'assorbitore. Inoltre, a causa dell'aumento di portata, anche la richiesta energetica per la rigenerazione aumenta. È dunque conveniente operare alla più alta concentrazione di K_2CO_3 possibile.

Infine, per la scelta della temperatura operativa del condensatore esterno allo *stripper*, si è effettuata una sensitività per quantificare la sua influenza sul calore richiesto al ribollitore. Il risultato è rappresentato in Figura 2.4.

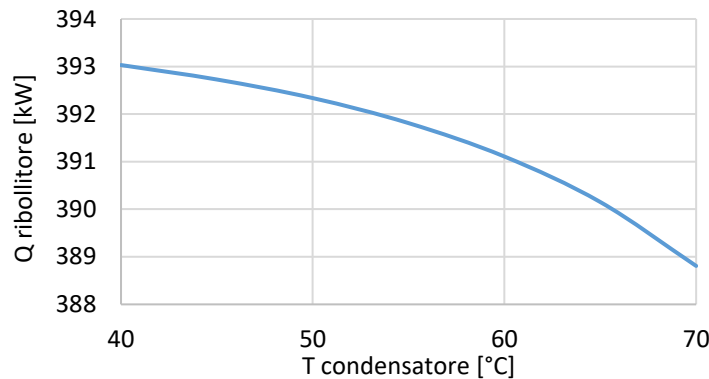


Figura 2.4 Effetto della temperatura di condensazione sul calore al ribollitore

L'effetto, in questo caso, non è marcato: si è perciò deciso, come precedentemente detto, di operare la condensazione a 50 °C, condizione che permette di ottenere una corrente gassosa ("CO₂") poco umida e peraltro corrisponde anche a quanto indicato dall'azienda.

2.1.3 Caso base rate-based e dimensionamenti (150 Nm³/h)

Lo stesso schema del Paragrafo 2.1.2 nel caso di colonne a stadi di equilibrio è stato simulato in modalità "*rate-based*", la quale consente una modellazione rigorosa delle colonne (in questo caso colonne a corpi di riempimento alla rinfusa) al fine di ottenere una configurazione più corrispondente alla realtà. Per tutti i dettagli a proposito del modello "*rate-based*", delle verifiche effettuate e del dimensionamento delle colonne di assorbimento e stripping si rimanda all'Appendice A.

Per ottenere le stesse prestazioni in termini di purezza e recupero del CH₄ in testa all'assorbitore (0,9870 su base molare nella corrente "CH₄" e 99,98%) si è reso necessario un aumento della portata di soluzione assorbente in testa a 1537,34 kg/h, mantenendo la stessa composizione riportata in §2.1.2. Il diametro (nell'ipotesi di operare al 70% del valore del *flooding*) e l'altezza risultanti per l'assorbitore sono pari a 0,20 m e 4 m, rispettivamente, inferiori rispetto a quelli forniti dall'azienda (0,40 m e 9 m). Come riempimenti alla rinfusa si sono utilizzati anelli Pall metallici di dimensione 16 mm (0,625 pollici). Essi non rispettano il tipico criterio di scelta secondo cui il rapporto tra diametro della colonna e del riempimento dovrebbe essere maggiore o uguale a 15, ma costituiscono comunque i riempimenti di minori dimensioni disponibili.

Nel caso dello *stripper*, il rispetto della *design specification* per la rimozione della CO₂ assorbita al fine di rigenerare la soluzione HPC implica una spesa energetica di 432,24 kW, corrispondente ad un rapporto di ebollizione massivo di 0,437. I consumi specifici

corrispondono a $2,88 \text{ kWh/Nm}^3$ di biogas trattato e $4,38 \text{ kWh/Nm}^3$ di biometano prodotto ($98,76 \text{ Nm}^3/\text{h}$ al $98,70\%$ vol di CH_4). Si è considerata un'altezza pari a quella indicata dall'azienda (9 m), con un diametro al 70% del *flooding* di 0,4 m, utilizzando anelli Pall di dimensione nominale 25 mm ($D/D_{\text{riempimento}} = 16$).

Questi consumi specifici, tuttavia, risultano piuttosto elevati: in effetti, nella trattazione precedente si è supposta un'efficienza di rigenerazione della soluzione circolante molto vicina al 100% e questo porta lo stripper a lavorare in condizioni piuttosto delicate. È stata dunque effettuata una sensitività per valutare l'effetto sul carico termico al ribollitore della percentuale di CO_2 ricircolata nella soluzione rispetto a quella rimossa nella corrente “ CO_2 ”. Il risultato è riportato in Figura 2.5.

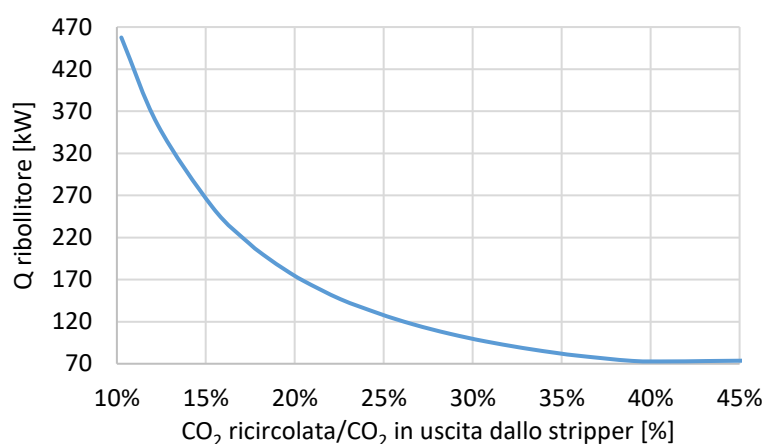


Figura 2.5 Effetto della portata di CO_2 ricircolata sul calore al ribollitore

Dalla figura si vede che, con una perdita di efficienza dello stripper corrispondente ad un rapporto tra la CO_2 ricircolata nella soluzione salina e quella rimossa nella corrente “ CO_2 ” pari al 35%, è possibile diminuire notevolmente la richiesta energetica. Superando questa percentuale, il calore dapprima si assesta e poi, verso il 45%, comincia leggermente ad aumentare a causa della sempre più alta portata di soluzione da rigenerare. Si è preso come riferimento, dunque, il 35% di CO_2 ricircolata/ CO_2 in uscita dallo stripper. Questo effetto non si sarebbe osservato nella simulazione con stadi di equilibrio, in quanto essa richiede una temperatura di ingresso per la soluzione HPC di 47°C , che porterebbe in queste stesse condizioni alla precipitazione di bicarbonato.

A seguito di queste considerazioni, si è valutata una nuova richiesta di soluzione assorbente pari a $1854,74 \text{ kg/h}$ (a 68°C). Il recupero del CH_4 ottenibile è pari al 99,97%, leggermente inferiore a quanto trovato in precedenza. Si tratta comunque di un valore elevato che non costituisce demerito per il processo e si trova in accordo con quanto riferito da GM.

Diametro ed altezza dell'assorbitore rimangono pari a 0,20 e 4 m rispettivamente, mentre si assiste ad una notevole diminuzione del diametro dello stripper, ottenendo 0,25 m con anelli Pall da 16 mm a parità di altezza (9 m). Anche questo valore risulta notevolmente inferiore

rispetto agli 0,55 m dichiarati da GM, mentre l'altezza è simile. La colonna, infatti, si trova a lavorare in condizioni molto meno spinte di quanto considerato in precedenza; per operare la separazione è sufficiente un rapporto di ebollizione massivo di 0,0702, contro lo 0,437 iniziale. Il calore al ribollitore ottenuto è pari a 81,87 kW, corrispondente a 0,546 kWh/Nm³ di biogas trattato e 0,829 kWh/Nm³ di biometano prodotto (98,76 Nm³/h al 98,70% vol di CH₄).

I risultati relativi alle principali correnti di processo sono riassunti in Tabella 2.4.

Tabella 2.4 Portate, frazioni massive e condizioni operative delle principali correnti di processo (rate-based)

	Unità	HPC1	FEED	TOPSTREA	BOTTOM	GAS-R	SOL	OUT	CO2	REFLUX	HPC-R	H2OMU
Fase		Liquido	Vapore	Vapore	Liquido	Vapore	Liquido	Vapore	Vapore	Liquido	Liquido	Liquido
T	°C	68	35	70,20	91,98	92,01	92,01	87,35	50	50	106,60	25
P	bar	8	1,01	8	8	5	5	1,01	1,01	1,01	1,01	8
Portate	kg/h	1854,74	172,87	74,85	1952,82	0,0574	1952,76	144,08	106,37	37,72	1846,39	8,35
H ₂ O	kg/h	1259,35	0	2,56	1216,26	0,0045	1216,27	43,48	5,79	37,69	1250,84	8,35
CH ₄	kg/h	0	69,79	69,77	0,0344	0,0166	0,0178	0,0178	0,0178	3E-07	3E-17	0
CO ₂	kg/h	0,0049	103,08	2,52	1,35	0,0363	1,35	100,59	100,56	0,0284	0,0247	0
H ₃ O ⁺	kg/h	6E-10	0	0	5E-08	0	5E-08	0	0	7E-05	2E-09	2E-08
K ⁺	kg/h	308,87	0	0	308,87	0	308,87	0	0	0	308,87	0
HCO ₃ ⁻	kg/h	97,46	0	0	372,38	0	372,28	0	0	0,0002	98,01	0
CO ₃ ²⁻	kg/h	188,97	0	0	53,92	0	53,96	0	0	2E-10	188,40	0
OH ⁻	kg/h	0,0804	0	0	0,0040	0	0,00396	0	0	4E-10	0,252	1E-08
Frazioni massive												
H ₂ O		0,679	0	0,0341	0,623	0,0786	0,623	0,302	0,0544	0,999	0,677	1
CH ₄		0	0,404	0,932	2E-05	0,288	9E-06	0,0001	0,0002	7E-09	2E-20	0
CO ₂		3E-06	0,596	0,0337	0,0007	0,633	0,0007	0,698	0,945	0,0008	1E-05	0
H ₃ O ⁺		3E-13	0	0	2E-11	0	2E-11	0	0	2E-06	1E-12	2E-09
K ⁺		0,167	0	0	0,158	0	0,158	0	0	0	0,167	0
HCO ₃ ⁻		0,0525	0	0	0,191	0	0,191	0	0	6E-06	0,0531	0
CO ₃ ²⁻		0,102	0	0	0,0276	0	0,0276	0	0	4E-12	0,102	0
OH ⁻		4E-05	0	0	2E-06	0	2E-06	0	0	1E-11	0,0001	2E-09

Si noti il fatto che l'anidride carbonica in uscita (corrente "CO₂") non è pura al 99,9% vol come riferito dall'azienda (Figura 2.1); per raggiungere valore commerciale, comunque, è possibile pervenire a tale purezza tramite un'ulteriore essiccazione.

Diversamente dal caso di simulazione con stadi di equilibrio, si assiste ad un incremento della temperatura dalla testa al fondo dell'assorbitore superiore e pari a 21,78 °C. Per questo motivo, si è deciso di procedere ad una verifica manuale basata sul dato sperimentale di calore di assorbimento della CO₂ in una soluzione concentrata al 30% di K₂CO₃ a 70 °C (condizioni molto simili a quelle del caso in esame) riportato nella pubblicazione di Gao *et al.*, 2015.

In questo lavoro, con un carico α pari a 0,634 moli di CO₂/moli di K₂CO₃ nella soluzione ricca, si è trovato un calore di assorbimento $\Delta H_{ass} = -44$ kJ/mol CO₂. Nella realtà, dato che all'aumentare di α il ΔH_{ass} tende a diminuire in valore assoluto, per la situazione in esame il

calore rilasciato risulterebbe leggermente inferiore. Infatti, in questo caso il carico di CO₂ risulta più elevato, vicino alle 0,7 mol CO₂/mol K₂CO₃. A fronte di un assorbimento totale di 2,285 kmol/h di CO₂ (0,635 mol/s), si ha quindi un rilascio di calore Q_{ass} pari a:

$$Q_{ass} = \Delta H_{ass} \cdot \frac{\text{mol CO}_2 \text{ assorbita}}{s} = -27,94 \text{ kW} \quad (2.4)$$

Il bilancio energetico all'assorbitore si può esprimere come:

$$L \cdot c_p^L \cdot (T_u^L - T_e^L) + V \cdot c_p^V \cdot (T_u^V - T_e^V) + Q_{ass} = 0 \quad (2.5)$$

dove L è la portata di liquido (inerte), approssimabile alla portata della soluzione HPC in ingresso (1854,74 kg/h), V la portata della corrente gassosa inerte che non viene assorbita, perciò corrispondente all'incirca a quella del metano presente nel biogas (69,79 kg/h), c_p^L e c_p^V i calori specifici di liquido e vapore, ricavati da Aspen Plus e pari a 2,34 kJ/(kg °C) e 0,548 kJ/(kg °C) rispettivamente. T_e^L corrisponde alla temperatura del liquido in entrata, impostata nella simulazione pari a 68 °C, T_e^V a quella del vapore, 35 °C. T_u^V rappresenta la temperatura in uscita del vapore, ottenuta dai risultati di Aspen Plus e pari a 70,20 °C, T_u^L la corrispondente del liquido, oggetto del calcolo.

Riarrangiando la 3.6, si ottiene:

$$T_u^L = T_e^L - \frac{V \cdot c_p^V \cdot (T_u^V - T_e^V) + Q_{ass}}{L \cdot c_p^L} = 90,87 \text{ °C} \quad (2.6)$$

Sebbene i calcoli siano fortemente approssimati, questa temperatura si avvicina ai 91,98 °C ottenuti dalla simulazione; per questo motivo, il calcolo di Aspen si può considerare affidabile sebbene si discosti molto da quanto dichiarato dall'azienda.

Sulla base del dimensionamento effettuato è infine possibile verificare la bagnatura dei riempimenti (*wetting rate* - WR) sia per la colonna di assorbimento che per quella di stripping. Si ha infatti:

$$WR = \frac{L_v}{A \cdot a} \quad (2.7)$$

Dove L_v è la portata volumetrica di liquido in ingresso alle due colonne, rispettivamente 1,46 m³/h per l'assorbitore e 1,55 m³/h per lo stripper, A corrisponde alla sezione delle colonne in m² ed a è l'area specifica dei riempimenti, disponibile nel database di Aspen e pari a 341 m⁻¹ per anelli Pall metallici di diametro nominale 16 mm. Come spiegato da Guarise (Guarise, 1996), il valore minimo consigliato per riempimenti alla rinfusa di dimensione inferiore ai 75 mm è pari a 0,08 m²/h. Nel caso in esame si ottiene 0,136 m²/h per l'assorbitore e 0,093 m²/h per lo stripper la condizione risulta soddisfatta per entrambe le colonne.

In conclusione, rispetto ai dati operativi e di impianto forniti da *Green Methane* il processo simulato risulta in colonne di assorbimento e stripping di minori dimensioni e presenta richieste

termiche specifiche per la rigenerazione della soluzione salina pari a $0,546 \text{ kWh/Nm}^3$ di biogas trattato e $0,829 \text{ kWh/Nm}^3$ di biometano prodotto (98,7% vol). Non è possibile confrontare questi valori con quanto riportato nel materiale informativo di *Green Methane* poiché in esso si assume di avere a disposizione energia termica a costo zero da un impianto di cogenerazione preesistente. Purezza del biometano e recupero del CH_4 sono in accordo con quanto riferito dall'azienda.

2.1.4 Caso base con alimentazione $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas

La Normativa italiana permette la riconversione di vecchi impianti a biogas di stampo agricolo per effettuare l'*upgrading* a biometano. Essi erano volti alla produzione di 1 MW di energia elettrica, corrispondente a circa $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas essiccato e desolfurato. In questo caso, tuttavia, va considerato che questo genere di biogas risulta meno ricco in metano, diversamente da quello ottenibile con dieta FORSU di cui si è discusso in precedenza e che verrà ripreso in §2.1.5. Nel lavoro di Fabbri e Piccinini (2012), viene evidenziato infatti come l'impiego nel processo di digestione anaerobica di liquami zootecnici e prodotti/sottoprodotti vegetali o animali permetta di ottenere un tenore in CH_4 di circa il 55% volumetrico, con conseguentemente un 45% di CO_2 .

Si è dunque impostata dapprima una simulazione con colonne a stadi di equilibrio, in seguito essa è stata modificata in "*rate-based*" seguendo la medesima procedura spiegata in §2.1.3 e Appendice A. Anche in questo caso, si è ripetuto lo studio di sensitività di §2.1.3 ottenendo andamento analogo, e si è dunque imposto di ricircolare nella soluzione salina una portata di CO_2 pari al 35% di quella rimossa in testa allo stripper. Si riportano quindi i soli risultati ottenuti per il caso "*rate-based*", volti all'ottenimento di un biometano puro al 98,70% vol, con un recupero del 99,97% del CH_4 .

Per l'assorbitore si sono utilizzati riempimenti Pall da 16 mm, ottenendo un diametro al 70% del *flooding* di 0,35 m ($D/D_{\text{riempimento}} = 21,9$). Poiché lo scostamento relativo percentuale nella portata di soluzione salina richiesta tra una colonna alta 9 m ed una alta 4 m è pari a solo lo 0,37% (Tabella 2.5), si è deciso di mantenere il valore di 4 m di altezza analogamente al caso precedente. Le considerazioni effettuate sulla portata di soluzione richiesta al variare dell'altezza sono riassunte in Tabella 2.5.

Data la maggiore richiesta di portata di soluzione HPC dovuta alla maggiore quantità di CO_2 da assorbire rispetto a quella presente nel biogas da FORSU, è stato necessario aumentare di $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura di ingresso della corrente HPC1. In questo modo, la colonna si mantiene in testa sopra i $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Il ΔT è superiore ai circa $22 \text{ }^\circ\text{C}$ di §2.1.3, ma ciò è appunto dovuto alla maggiore portata di anidride carbonica da assorbire presente nel biogas alimentato.

Tabella 2.5 Effetto dell'altezza della colonna di assorbimento sulla portata di soluzione assorbente richiesta e temperature di testa e fondo ottenute (anelli Pall 16 mm)

H assorbitore [m]	D [m]	Portata soluzione ingresso [kg/h]	T in soluzione [°C]	T testa assorbitore [°C]	T fondo assorbitore [°C]
9	0,35	7721,14	68,5	70,53	94,22
8	0,35	7723,99	68,5	70,44	94,22
7	0,35	7726,39	68,5	70,37	94,21
6	0,35	7729,85	68,5	70,29	94,20
5	0,35	7735,11	68,5	70,22	94,19
4	0,35	7749,47	68,5	70,13	94,14
3	0,35	7797,32	68,5	70,04	93,95

Per la colonna di stripping si è seguito lo stesso procedimento descritto in Appendice A; si sono impiegati anelli Pall metallici da 25 mm a fronte di un diametro di 0,45 m ($D/D_{riempimento} = 18$, 70% dell'inondazione). In Tabella 2.6 si presentano i principali risultati al variare dell'altezza.

Tabella 2.6 Effetto dell'altezza della colonna di stripping su rapporto di ebollizione e calore al ribollitore (anelli Pall 25 mm)

H stripper [m]	D [m]	Rapporto di ebollizione (massa)	Q _{ribollitore} [kW]
9	0,45	0,0690	335,36
8	0,45	0,0699	339,93
7	0,45	0,0712	346,15
6	0,45	0,0730	354,92
5	0,45	0,0757	367,98
4	0,45	0,0801	388,99

Si è mantenuta un'altezza di 9 m per diminuire quanto più possibile la richiesta di energia termica al ribollitore, ottenendo una necessità di 335,36 kW, la quale corrisponde ad un consumo specifico di 0,671 kWh/Nm³ di biogas o 1,20 kWh/Nm³ di biometano puro al 98,70% vol (portata totale = 278,54 Nm³/h). La richiesta specifica di energia elettrica calcolata per la compressione del biogas (tenendo conto anche del modesto contributo del sistema di pompaggio) è pari a 0,13 kWh/Nm³ di biogas alimentato o 0,23 kWh/Nm³ di biometano prodotto. Si sono supposte efficienze isoentropica e meccanica del compressore pari a 0,8. Considerando di comprimere il biometano in uscita a 200 bar per l'utilizzo come combustibile per autotrazione mediante una compressione a tre stadi (rapporto di compressione pari a 2,92), si richiedono in aggiunta 0,10 kWh/Nm³ di biogas, o 0,18 kWh/Nm³ di biometano. È possibile confrontare le prestazioni di questi riempimenti con i corrispondenti di dimensioni immediatamente superiori (anelli Pall, 38 mm) sulla base di Tabella 2.6 e 2.7.

Tabella 2.7 Effetto dell'altezza della colonna di stripping su rapporto di ebollizione e calore al ribollitore (anelli Pall 38 mm)

H stripper [m]	D [m]	Rapporto di ebollizione (massa)	Q _{ribollitore} [kW]
9	0,45	0,0860	346,49
8	0,45	0,0876	353,02
7	0,45	0,0898	361,79
6	0,45	0,0929	374,06
5	0,45	0,0974	392,19
4	0,45	0,105	421,14

A parità di altezza, rapporto di ebollizione e consumo termico al ribollitore risultano superiori utilizzando anelli da 38 mm: ciò indica che essi sono, come prevedibile, meno efficienti dei riempimenti dimensioni inferiori. Si richiederebbe un innalzamento della colonna eccessivo per raggiungere le stesse *performances*; per questo motivo, si sono mantenuti gli anelli da 25 mm. Per quanto riguarda la bagnatura delle colonne, in questo caso L_v è pari a 6,11 m³/h per l'assorbitore e 6,52 m³/h per lo stripper, mentre l'area specifica degli anelli Pall metallici da 25 mm è pari a 205 m⁻¹ (Guarise, 1996). In base a (2.7) si ricavano 0,186 e 0,200 m²/h rispettivamente, ampiamente superiori al valore minimo di 0,08 m²/h.

2.1.5 Caso base con alimentazione 1000 Nm³/h di biogas

L'*upgrading* del biogas derivante dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani può avere interesse dal punto di vista economico se si prendono in considerazione taglie impiantistiche che trattino un'alimentazione di circa 1000 Nm³/h. La tipica composizione del biogas da FORSU dopo la fase di pretrattamento coincide con quella adottata nel caso da 150 Nm³/h, ossia 35% vol di CO₂ e 65% di CH₄.

Nello sviluppo della simulazione “*rate-based*” si sono effettuate le medesime considerazioni dei Paragrafi precedenti e di Appendice A, con l'obiettivo di ottenere una corrente di biometano puro al 98,70% (recupero del CH₄ = 99,97%). Anche in questo caso, non si è assunto di essere in grado di rigenerare completamente la soluzione salina e si è dunque considerato un ricircolo della CO₂ del 35% rispetto a quella rimossa in testa allo stripper per minimizzare la richiesta di energia termica al ribollitore. Il diametro ottenuto per la colonna di assorbimento è pari a 0,4 m considerando un 70% del *flooding* e l'altezza può essere mantenuta anch'essa a 4 m come in §2.1.3. Si sono impiegati anelli Pall metallici di dimensione nominale 25 mm ($D/D_{riempimento} = 16$). I risultati per quanto riguarda la portata di soluzione in ingresso al variare dell'altezza della colonna sono riassunti in Tabella 2.8.

Tabella 2.8 Effetto dell'altezza della colonna di assorbimento sulla portata di soluzione assorbente richiesta e temperature di testa e fondo ottenute (anelli Pall 25 mm)

H assorbitore [m]	D [m]	Portata soluzione ingresso [kg/h]	T in soluzione [°C]	T testa assorbitore [°C]	T fondo assorbitore [°C]
9	0,4	12323,74	68	70,49	92,05
8	0,4	12329,42	68	70,42	92,05
7	0,4	12332,43	68	70,37	92,04
6	0,4	12341,99	68	70,31	92,02
5	0,4	12360,89	68	70,24	91,98
4,5	0,4	12380,26	68	70,20	91,94
4	0,4	12414,67	68	70,15	91,87
3	0,4	12574,54	68	70,07	91,49

In questo caso lo scostamento relativo percentuale nella portata di soluzione salina richiesta utilizzando 9 o 4 m è pari allo 0,70% e l'incremento di temperatura dalla testa al fondo dell'assorbitore rimane sempre di circa 22 °C, similmente al caso da 150 Nm³/h.

Analoghe considerazioni sono state effettuate per la colonna di stripping come riportato in Tabella 2.9; il diametro ottenuto è di 0,55 m utilizzando anelli Pall da 25 mm (70% del *flooding*, $D/D_{riempimento} = 22$).

Tabella 2.9 Effetto dell'altezza della colonna di stripping su rapporto di ebollizione e calore al ribollitore (anelli Pall 38 mm)

H stripper [m]	D [m]	Rapporto di ebollizione (massa)	Q _{ribollitore} [kW]
9	0,55	0,0729	568,66
8	0,55	0,0739	576,55
7	0,55	0,0753	587,36
6	0,55	0,0773	602,70
5	0,55	0,0802	625,54

Anche in questa circostanza si è adottata un'altezza di 9 m per mantenere la richiesta di energia termica al ribollitore quanto più bassa possibile. Si è dunque ottenuta una potenza termica al ribollitore di 568,66 kW, corrispondente a 0,569 kWh/Nm³ di biogas alimentato e 0,864 kWh/Nm³ di biometano ottenuto (658,34 Nm³/h al 98,70% vol di CH₄). La richiesta specifica di energia elettrica per la fase di compressione del biogas (efficienza isoentropica=0,8, meccanica=0,8) e per il pompaggio, ricavata dalla simulazione, è pari a 0,13 kWh/Nm³ di biogas alimentato o 0,19 kWh/Nm³ di biometano prodotto. Per l'ulteriore compressione a 200 bar si richiedono 0,12 kWh/Nm³ di biogas e 0,18 kWh/Nm³ di biometano.

Per quanto riguarda la *wetting rate*, le portate volumetriche di liquido sono pari a 9,79 m³/h per l'assorbitore e 10,40 m³/h per lo stripper. Procedendo analogamente a quanto descritto nei Paragrafi precedenti, si ricava WR uguale a 0,380 m²/h per la colonna di assorbimento e 0,214 m²/h per quella di stripping, valori ampiamente accettabili.

2.2 L'assorbimento con acqua (*Pressure Water Scrubbing – PWS*)

La tecnologia di assorbimento ad acqua risulta la più diffusa nel contesto europeo e può costituire un ottimo termine di confronto per la più innovativa tecnica con carbonato di potassio analizzata nel Paragrafo precedente. Essa è commercializzata in Italia ed Europa dall'azienda svedese *Malmberg*, la quale indica nel suo sito internet la possibilità di ottenere un biometano di purezza superiore al 97%, recuperando all'incirca il 99% del CH_4 alimentato. Per un più agevole confronto con la tecnologia HPC, tuttavia, nelle simulazioni a seguire si è impostata una specifica di purezza del 98,70% come appunto fatto nel caso precedente.

2.2.1 Scelta del modello termodinamico

Al fine di individuare il modello termodinamico adatto alla descrizione dell'assorbimento ad acqua è stata necessaria una validazione con dati sperimentali di solubilità di CO_2 in acqua, in modo simile a quanto effettuato da Cozma *et al.*, 2013. A questo scopo, si è utilizzata in Aspen Plus un'unità flash operante a temperatura fissa ed alimentata con una corrente di acqua pura ed una di CO_2 pura (in seguito, di CH_4 puro). Si è poi registrata la frazione molare di CO_2 (o CH_4) disciolta nell'acqua al variare della pressione.

Sono stati testati cinque modelli a coefficienti di attività: NRTL, UNIQUAC, NRTL-RK, UNIQ-RK, ELECNRTL. In ognuno dei casi, CO_2 e CH_4 sono stati impostati come componenti di Henry come nel caso HPC. I risultati ottenuti per la solubilità dell'anidride carbonica a varie temperature prossime a quelle di operazione del processo PWS sono riportati nelle Figure 2.6, 2.7 e 2.8.

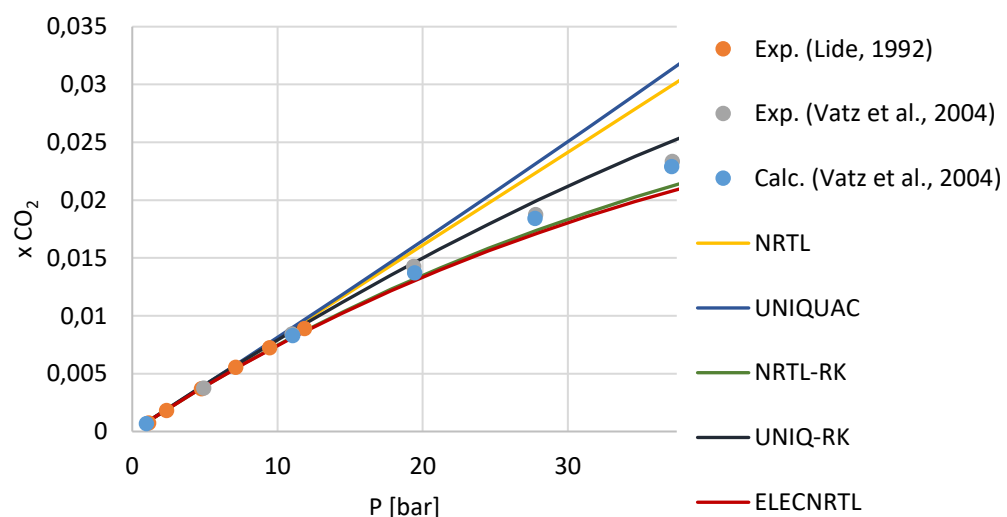


Figura 2.6 Solubilità della CO_2 al variare della pressione a 15 °C

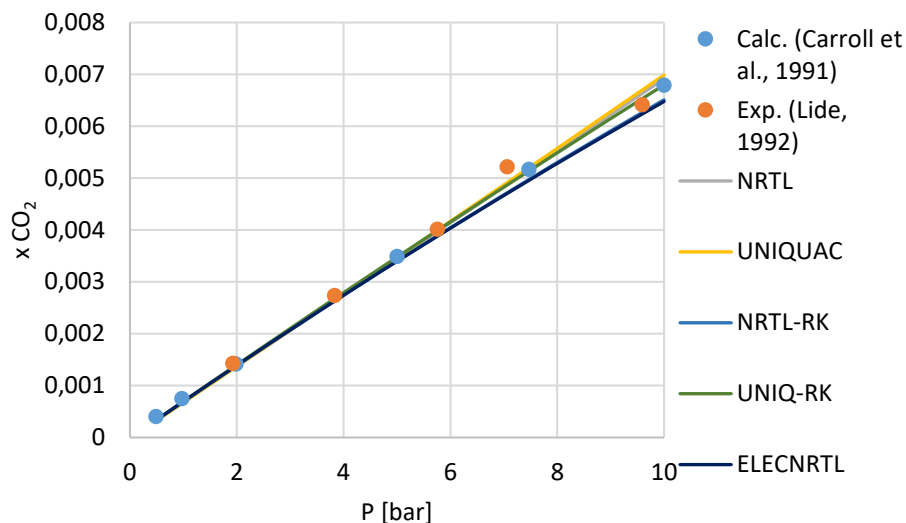


Figura 2.7 Solubilità della CO_2 al variare della pressione a 20 °C

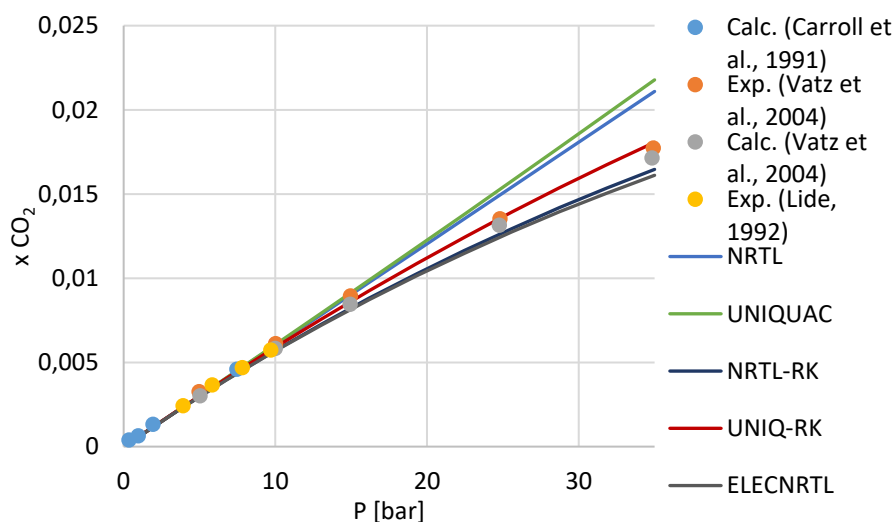


Figura 2.8 Solubilità della CO_2 al variare della pressione a 25 °C

In generale, tutti i modelli analizzati sembrano fornire una buona descrizione dell'equilibrio di solubilità alle basse pressioni, mentre a pressioni più elevate si assiste a maggiori deviazioni rispetto ai dati sperimentali, soprattutto per quanto riguarda NRTL e UNIQUAC. Gli analoghi risultati per la solubilità del metano sono riportati nelle Figure 2.9, 2.10 e 2.11.

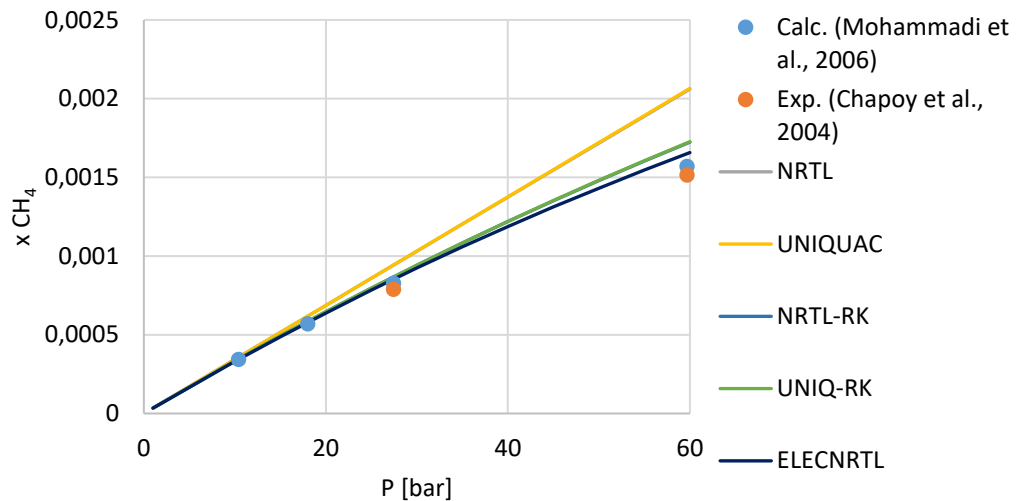


Figura 2.9 Solubilità del CH_4 al variare della pressione a 10°C

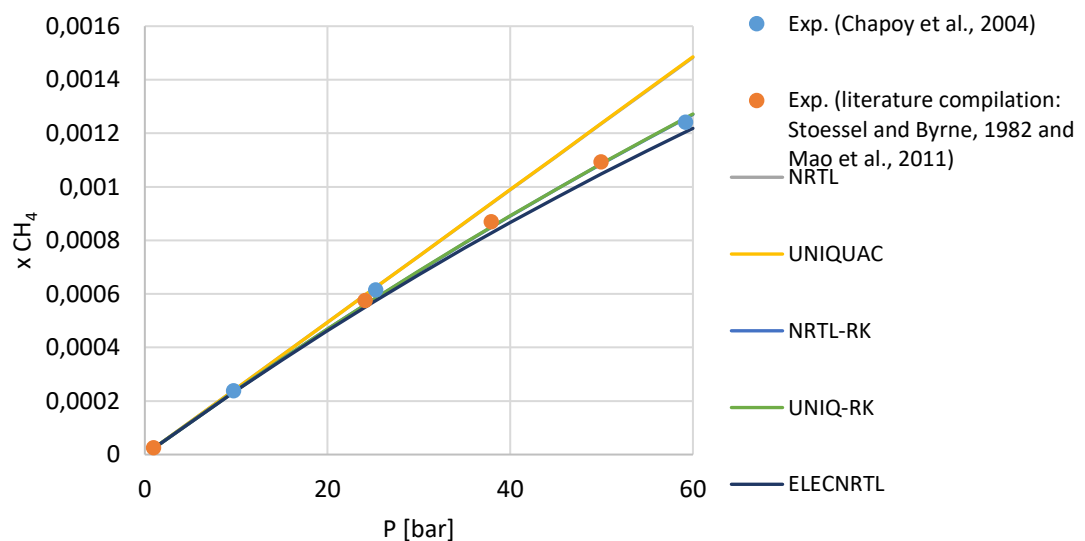


Figura 2.10 Solubilità del CH_4 al variare della pressione a 25°C

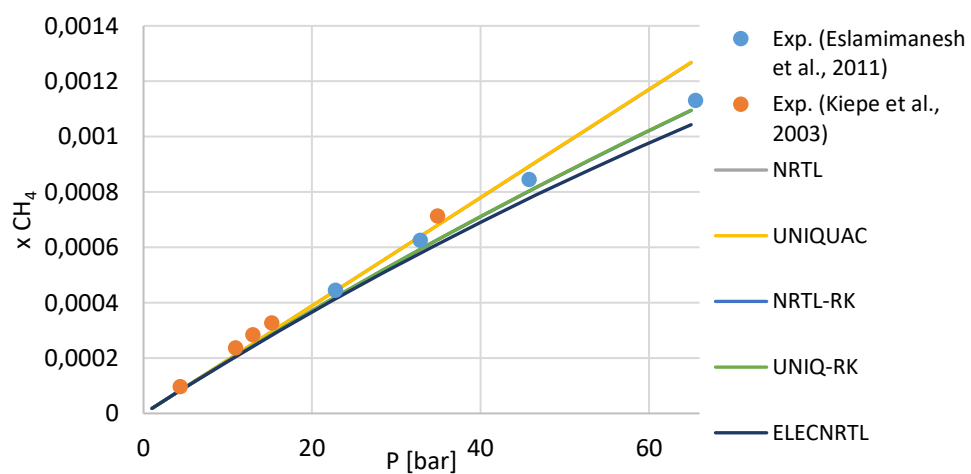


Figura 2.11 Solubilità del CH_4 al variare della pressione a 40°C

La qualità della riproduzione dei dati sperimentali è piuttosto simile a quanto trovato nel caso dell'anidride carbonica. Considerando che le massime pressioni operative di processo rimangono attorno ai 10 bar, comunque, il fatto che alcuni modelli devino dai dati di solubilità alle alte pressioni non è particolarmente rilevante e ciascuno di essi potrebbe risultare appropriato per la simulazione. NRTL-RK e UNIQU-RK presentano comportamenti molto simili e forniscono una buona descrizione dell'equilibrio in tutto l'intervallo considerato; nel seguito si è deciso di adottare il primo di questi (NRTL-RK).

2.2.2 Caso base con alimentazione 500 Nm³/h di biogas

È stato sviluppato un caso base per un'alimentazione da 500 Nm³/h di biogas di tipo agricolo (45% vol CO₂, 55% vol CH₄), dapprima con colonne a stadi di equilibrio ed in seguito in modalità "rate-based". Le condizioni operative considerate sono molto simili a quelle impiegate da Cozma *et al.* (2014). Lo schema simulato in Aspen Plus è riportato in Figura 2.12.

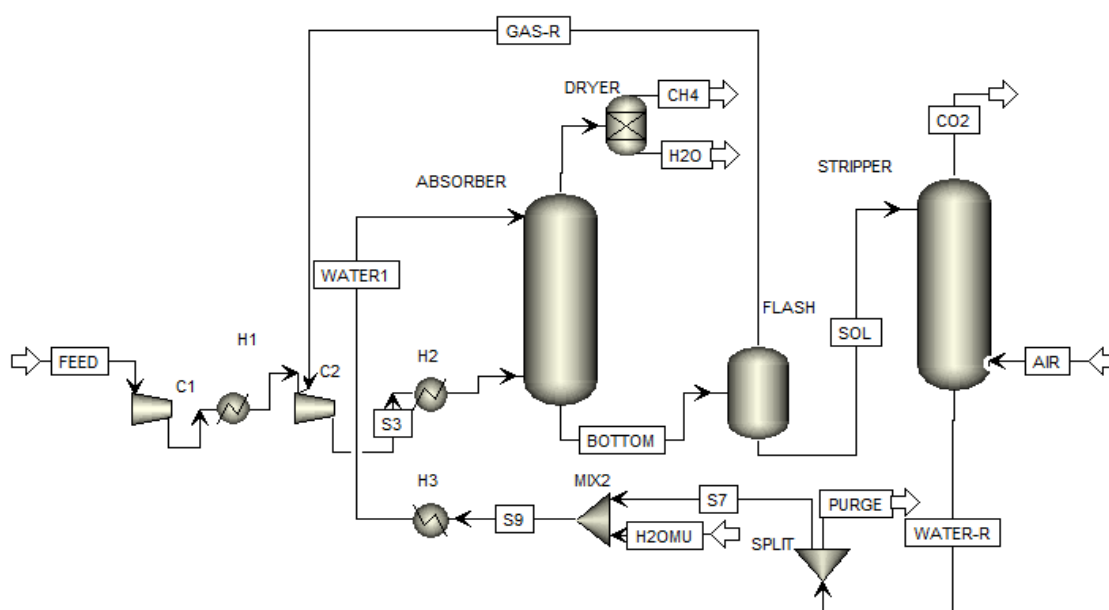


Figura 2.12 Schema del processo PWS simulato con Aspen Plus

Il biogas ("FEED"), viene compresso a 10 bar mediante due stadi di compressione (rapporto di compressione costante e pari a 3,14) con raffreddamento intermedio a 40 °C ed alimentato, previo raffreddamento a 20 °C, nella colonna di assorbimento. L'acqua utilizzata per l'assorbimento si trova anch'essa a 20 °C. Si assiste poi ad un successivo flash a 3 bar da cui si genera una corrente gassosa che viene ricircolata al secondo stadio di compressione; infine, l'acqua viene rigenerata a 1 atm utilizzando 1000 Nm³/h di aria (portata d'aria/portata di biogas in ingresso = 2) a temperatura ambiente (25 °C). Viene spurgato l'1% della portata d'acqua circolante; essa viene in seguito reintegrata insieme a quella persa per evaporazione lungo

l'impianto. Lo scambiatore di calore "H3" permette di mantenere l'acqua alla temperatura di 20 °C.

Per raggiungere la purezza desiderata (98,70% vol), nella simulazione preliminare sono risultati sufficienti 10 stadi di equilibrio sia per l'assorbitore che per lo stripper. Considerando che l'acqua, circolando in continuo, contiene tracce di CO₂, CH₄, N₂ ed O₂, si è resa necessaria una portata molto più alta rispetto a quella ottenuta nel caso HPC (si sono usati di 91657 kg/h).

La simulazione "rate-based" è stata inizialmente impostata mantenendo il riciclo dell'acqua aperto, salvo poi ricalcolare l'effettiva portata d'acqua necessaria tenendo conto della presenza di impurità al termine dell'analisi.

Si è proceduto al dimensionamento delle colonne di assorbimento e stripping seguendo quanto riportato in Appendice A. Nel caso dell'assorbitore, si è ottenuto un diametro al 70% del *flooding* di 0,7 m utilizzando anelli Pall metallici da 38 mm ($D/D_{\text{riempimento}} = 18,4$). I risultati relativi a portata d'acqua necessaria, temperature di testa e fondo della colonna e recupero del metano al variare dell'altezza sono riportati in Tabella 2.10.

Tabella 2.10 Effetto dell'altezza dell'assorbitore su portata d'acqua richiesta, temperature di testa e fondo ottenute e recupero del CH₄ (anelli Pall 38 mm)

H assorbitore [m]	D [m]	Portata acqua ingresso [kg/h]	T in soluzione [°C]	T testa assorbitore [°C]	T fondo assorbitore [°C]	Recupero CH ₄ [%]
10	0,7	92046,91	20	20,02	21,07	99,83
9	0,7	92355,11	20	20,02	21,05	99,82
8,5	0,7	92627,50	20	20,02	21,04	99,81
8	0,7	92945,63	20	20,02	21,02	99,80
7,5	0,7	93414,19	20	20,02	21,00	99,78
7	0,7	94032,96	20	20,02	20,97	99,76
6	0,7	96158,71	20	20,01	20,89	99,68
5	0,7	100668,80	20	20,01	20,77	99,55

Data la criticità legata all'operazione di assorbimento della CO₂, si è scelta un'altezza di 8,5 m, cui corrisponde uno scostamento percentuale nella portata d'acqua richiesta rispetto ad una colonna alta 10 m dello 0,63%. Non si sono registrati come prevedibile particolari effetti termici legati all'assorbimento: la temperatura dalla testa al fondo della colonna varia di circa 1 °C. Il recupero del CH₄ risulta comunque molto alto, attestandosi al 99,81%, e ciò indica che sarebbe probabilmente possibile incrementare la pressione operativa del flash intermedio. In questo modo, infatti, diminuirebbero i costi di compressione e, ricircolando una minore portata di CO₂, anche la portata d'acqua richiesta per l'assorbimento a parità di purezza ottenuta.

Per quanto riguarda lo *stripper*, il diametro ottenuto grazie al simulatore è pari a 0,85 m con anelli Pall metallici di dimensione nominale 50 mm ($D/D_{\text{riempimento}} = 17$). Si sono valutate sostanzialmente le portate di CO₂ e CH₄ che rimangono disciolte nell'acqua da riciclare

(corrente “WATER-R”), decidendo quindi di impostare un’altezza di 8 m, in quanto ciò permette di ricircolare solo 0,146 kg/h di anidride carbonica (Tabella 2.11).

Tabella 2.11 Effetto dell’altezza dello stripper sulle portate e frazioni molari dei vari componenti disciolti nella corrente da riciclare (anelli Pall 50 mm)

H stripper [m]	D [m]	Portata CH ₄ in WATER-R [kg/h]	Portata CO ₂ in WATER-R [kg/h]	w CH ₄ WATER-R	w CO ₂ WATER-R	w N ₂ WATER-R	w O ₂ WATER-R
10	0,85	8,73E-06	0,0228	9,4E-11	2,5E-07	1,5E-05	9,1E-06
9	0,85	2,41E-05	0,0574	2,6E-10	6,2E-07	1,5E-05	9,1E-06
8	0,85	6,70E-05	0,146	7,2E-10	1,6E-06	1,5E-05	9,1E-06
7	0,85	0,000188	0,374	2,0E-09	4,0E-06	1,5E-05	9,1E-06
6	0,85	0,000536	0,972	5,8E-09	1,1E-05	1,5E-05	9,1E-06
5	0,85	0,00154	2,55	1,7E-08	2,8E-05	1,5E-05	9,0E-06
4	0,85	0,00449	6,80	4,9E-08	7,3E-05	1,5E-05	8,9E-06

In conclusione, con queste dimensioni delle colonne è stato chiuso il riciclo dell’acqua mantenendo prestazioni equivalenti. La portata finale d’acqua richiesta, in presenza di tracce degli altri componenti, è risultata pari a 92655,0 kg/h, valore che poco si discosta da quanto ottenuto a riciclo aperto.

Per quanto riguarda la bagnatura, in questo caso le portate di liquido in ingresso ad assorbitore e stripper corrispondono rispettivamente a 91,77 e 92,17 m³/h. L’area specifica degli anelli Pall metallici da 38 mm vale 130 m⁻¹, mentre per gli stessi riempimenti da 50 mm 115 m⁻¹. Ricordando l’equazione (2.7), si ottengono *wetting rate* pari a 1,83 e 1,41 m²/h rispettivamente per colonna di assorbimento e di stripping, ampiamente superiori agli 0,08 m²/h minimi.

2.2.3 Sensitività e caso ottimo (500 Nm³/h)

Successivamente al caso base, si sono effettuati in modalità “*rate-based*” alcuni studi di sensitività. Essi hanno lo scopo di ottimizzare il processo in termini di costi di compressione e di consumo d’aria, cui è legata l’installazione di una soffiante per l’alimentazione in colonna di rigenerazione. Tutte le sensitività sono state effettuate a riciclo aperto, considerando un’alimentazione di acqua pura.

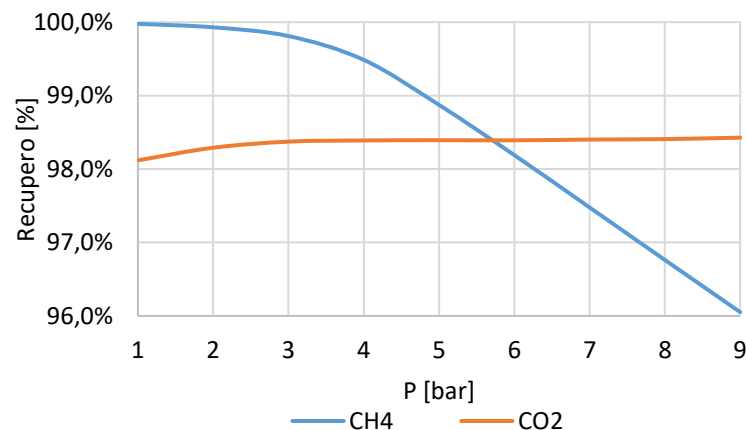
In primo luogo, si è valutata l’influenza della temperatura di lavoro dell’assorbitore sulla portata d’acqua richiesta e conseguentemente sui diametri delle due colonne (al 70% del *flooding*). Il risultato è riportato in Tabella 2.12, insieme anche alla differente potenza elettrica richiesta per la compressione.

Tabella 2.12 Effetto della temperatura di ingresso dell'acqua su portata richiesta, dimensioni delle colonne ed energia totale di compressione

T in soluzione [°C]	Portata acqua richiesta [kg/h]	D assorbitore [m]	D stripper [m]	Energia totale di compressione [kW]
20	92627,50	0,70	0,85	80,66
25	105867,50	0,75	0,90	81,80
30	120392,70	0,80	0,90	82,89

Un incremento della temperatura in ingresso dell'acqua di 5 °C comporta un aumento di circa il 14% della portata richiesta; ciò provoca ovviamente un aumento delle dimensioni delle colonne, in particolare quella di assorbimento, ma anche della portata di CO₂ e CH₄ disciolta. Questi gas vengono in parte liberati durante la fase di flash a 3 bar, incrementando l'energia necessaria per la compressione.

In secondo luogo, a partire dal caso base, si è effettuata una sensitività variando la pressione operativa del flash tra 1 atm e 9 bar, in modo da valutarne l'effetto sui recuperi di CH₄ (nella corrente "CH₄") e CO₂ (in uscita nella corrente "CO₂") rispetto all'alimentazione. Il risultato è ben visibile in Figura 2.13.

**Figura 2.13** Effetto della pressione operativa del flash sul recupero di CH₄ e CO₂ (sensitività effettuata sul caso base a 20 °C)

Dall'esame del grafico ottenuto è facile notare come per ottenere un recupero accettabile (maggiore del 98%) sia possibile lavorare ben al di sopra dei 3 bar considerati nella simulazione preliminare. Operare il flash a 5 bar, ad esempio, permette di ridurre di molto la portata di gas ricircolata all'assorbitore senza danneggiare le prestazioni del processo ed anzi portando ad una diminuzione del diametro della colonna stessa. Il recupero di metano, in questo modo, rimane superiore al 98,5%. L'effetto sul recupero della CO₂, invece, è sostanzialmente nullo.

Infine, a parità di dimensioni dello *stripper*, è stato possibile effettuare alcune considerazioni sulla portata d'aria richiesta per la fase di rigenerazione, come evidenziato in Figura 2.14.

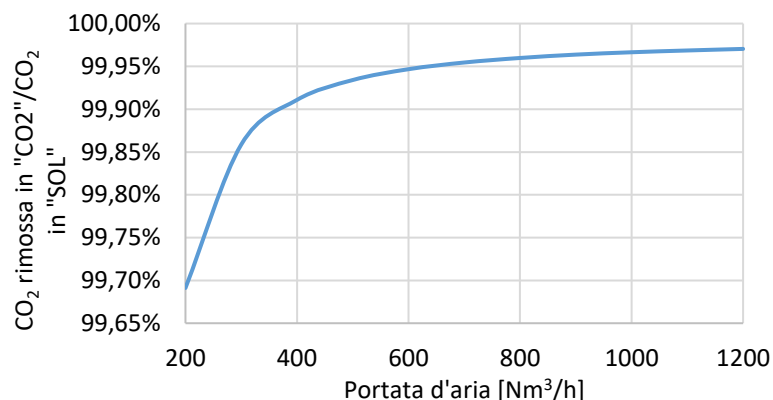


Figura 2.14 Recupero della CO₂ in uscita dallo stripper rispetto a quella alimentata ("SOL") in funzione della portata d'aria

L'efficienza di rimozione della CO₂ è piuttosto buona a sostanzialmente tutte le portate d'aria considerate; risulta praticamente costante a partire dai 600 Nm³/h. Per questa ragione, non c'è motivo di impiegare portate maggiori.

Sulla base di queste considerazioni, si è deciso di effettuare un'ulteriore simulazione con temperatura di lavoro dell'assorbitore pari a 25 °C, più vicina alle condizioni medie ambientali e quindi con meno probabilità di perdite di efficienza a causa di alte temperature esterne, come potrebbe accadere operando a 20 °C. Anche il biogas compresso è stato alimentato questa volta a 25 °C. Si è impostata la pressione ottima ricavata per il flash di 5 bar e diminuita la portata d'aria per la fase di rigenerazione. Avendo a disposizione acqua arricchita di anidride carbonica a temperatura più alta, condizione che favorisce il desorbimento, è stato possibile abbassare ulteriormente la portata d'aria a 400 Nm³/h.

Si sono ripetute le medesime considerazioni di §2.2.2 per il dimensionamento delle colonne, ottenendo un diametro di 0,65 m con anelli Pall metallici di dimensione nominale 25 mm ($D/D_{\text{riempimento}} = 26$) ed un'altezza di 8,5 m per l'assorbitore. La diminuzione della sezione dell'assorbitore rispetto al caso base, operante a temperatura inferiore, è imputabile alla consistente diminuzione della portata di gas di ricircolo dovuta all'aumento della pressione del flash da 3 a 5 bar. Lo *stripper*, infine, cui viene come già detto alimentata una portata di 400 Nm³/h d'aria, presenta diametro pari a 0,75 m con anelli Pall metallici da 38 mm ($D/D_{\text{riempimento}} = 19,7$) ed altezza 8 m. Chiudendo il riciclo e tenendo conto dunque della presenza di tracce degli altri componenti nell'acqua, la corrente "WATER1" ha portata di 77956,1 kg/h, inferiore rispetto al caso base. La purezza del biometano ottenuta è pari alla specifica del 98,7% vol, mentre il recupero del CH₄ si attesta al 99,08%. Le richieste specifiche di energia elettrica per la compressione del biogas (efficienze isoentropica e meccanica uguali a 0,8) e il pompaggio dell'acqua di ricircolo risultano dalla simulazione pari a 0,21 kWh/Nm³ di biogas alimentato, o 0,38 kWh/Nm³ di biometano prodotto (276,05 Nm³/h). Considerando l'ulteriore compressione a 200 bar del biometano per l'utilizzo come CNG (*compressed natural gas*) (tre stadi con

rapporto di compressione=2,71), si ha in aggiunta un consumo elettrico di 0,09 kWh/Nm³ di biogas o 0,16 kWh/Nm³ di biometano.

Per quanto riguarda la verifica della bagnatura definita in §2.1.3, in questo caso l'area specifica degli anelli Pall metallici da 25 mm corrisponde a 205 m⁻¹, mentre nel caso dei 38 mm a 130 m⁻¹. Le portate volumetriche di liquido in ingresso ad assorbitore e stripper sono 78,43 e 78,83 m³/h rispettivamente. Con questi dati, si ottengono *wetting rate* di 1,15 m²/h per la colonna di assorbimento e di 1,37 m²/h per quella di stripping, anch'essi valori ampiamente superiori agli 0,08 m²/h minimi.

2.2.4 Caso base con alimentazione 1000 Nm³/h di biogas

Considerazioni simili a quanto riportato in §2.2.2 sono state effettuate anche per lo sviluppo del caso base con alimentazione di 1000 Nm³/h di biogas proveniente dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani (35% vol CO₂, 65% vol CH₄).

Si è preliminarmente considerato di alimentare acqua e biogas a 10 bar e 20 °C, con una pressione operativa del flash intermedio pari a 3 bar. Si è sempre mantenuto un rapporto tra portata d'aria alimentata a temperatura ambiente (25 °C) alla sezione di rigenerazione e portata di biogas in ingresso uguale a 2, per un totale perciò di 2000 Nm³/h. Anche in questo caso, per entrambe le colonne sono risultati sufficienti 10 stadi di equilibrio; la portata d'acqua richiesta dopo la chiusura del riciclo per ottenere un biometano puro al 98,70% vol è di 152343,0 kg/h. Il successivo passaggio alla simulazione “*rate-based*” ha permesso di ottenere risultati maggiormente accurati e di procedere al dimensionamento delle due colonne a riempimenti, inizialmente mantenendo il riciclo dell'acqua aperto. Il diametro ottenuto per l'assorbitore al 70% del *flooding* è pari a 0,9 m utilizzando anelli Pall metallici da 38 mm ($D/D_{\text{riempimento}} = 23,7$). Portata d'acqua richiesta, temperature di testa e fondo e recupero del CH₄ in funzione dell'altezza della colonna in questione sono riassunte in Tabella 2.13.

Tabella 2.13 Effetto dell'altezza dell'assorbitore su portata d'acqua richiesta, temperature di testa e fondo ottenute e recupero del CH₄ (anelli Pall 38 mm)

H assorbitore [m]	D [m]	Portata acqua ingresso [kg/h]	T in soluzione [°C]	T testa assorbitore [°C]	T fondo assorbitore [°C]	Recupero CH ₄ [%]
10	0,9	155654,9	20	20,02	20,77	99,68%
9,5	0,9	156784,1	20	20,02	20,75	99,65%
9	0,9	158188,3	20	20,02	20,74	99,64%
8,5	0,9	159836,8	20	20,02	20,72	99,61%
8	0,9	162034,7	20	20,02	20,70	99,58%
7	0,9	168023,3	20	20,02	20,66	99,49%
6	0,9	177617,3	20	20,02	20,60	99,34%

Sebbene anche riempimenti da 50 mm rispettassero il tipico criterio di scelta $D/D_{\text{riempimento}} > 15$, essi avrebbero portato ad un notevole incremento di richiesta d'acqua e sono stati dunque scartati. Anche in questo caso gli effetti termici legati all'assorbimento fisico della CO_2 risultano trascurabili; inoltre, essendo i volumi d'acqua in gioco molto elevati, si è deciso di impostare un'altezza pari a 9,5 m, la quale porta a uno scostamento relativo percentuale rispetto ad una colonna alta 10 m dello 0,73%. Queste condizioni permettono di ottenere un recupero del CH_4 rispetto all'alimentato molto elevato, pari al 99,65%.

Il diametro valutato per lo stripper è stavolta pari a 1,1 m (anelli Pall metallici 50 mm, $D/D_{\text{riempimento}} = 22$) e alcune considerazioni al variare dell'altezza si trovano in Tabella 2.14.

Tabella 2.14 Effetto dell'altezza dello stripper sulle portate e frazioni molari dei vari componenti disciolti nella corrente da riciclare (anelli Pall 50 mm)

H stripper [m]	D [m]	Portata CH_4 in WATER-R	Portata CO_2 in WATER-R	w CH_4 WATER- R	w CO_2 WATER- R	w N_2 WATER- R	w O_2 WATER- R
10	1,1	3,8E-05	0,0314	2,4E-10	2,0E-07	1,5E-05	9,1E-06
9	1,1	1,1E-04	0,0800	6,7E-10	5,1E-07	1,5E-05	9,1E-06
8	1,1	2,9E-04	0,206	1,9E-09	1,3E-06	1,5E-05	9,1E-06
7	1,1	8,2E-04	0,537	5,2E-09	3,4E-06	1,5E-05	9,1E-06
6	1,1	2,3E-03	1,41	1,5E-08	9,0E-06	1,5E-05	9,1E-06
5	1,1	6,7E-03	3,76	4,2E-08	2,4E-05	1,5E-05	9,0E-06
4	1,1	0,0193	10,15	1,2E-07	6,5E-05	1,5E-05	8,9E-06

Come in §2.2.2 si è scelto di impostare un'altezza di 8 m al fine di eliminare quanto più possibile CO_2 e CH_4 dall'acqua per limitare le perdite di prestazioni in seguito alla chiusura del riciclo. Ricircolando infine l'acqua contenente tracce degli altri composti all'ingresso dell'assorbitore la portata richiesta ottenuta è pari 156938,7 kg/h. Ciò permette di ottenere un biometano puro al 98,70% molare, con un recupero del CH_4 del 99,65%.

Per quanto riguarda la *wetting rate*, le superfici specifiche considerate sono le stesse di §2.2.2, mentre L_v vale 152,53 m^3/h per l'assorbitore e 153,16 m^3/h per lo *stripper*. Dalla (2.8) si ottengono i valori di 1,84 m^2/h per la prima colonna e 1,40 m^2/h per la seconda; entrambi verificano la condizione di bagnatura.

2.2.5 Sensitività e caso ottimo (1000 Nm^3/h)

Dopo aver sviluppato il caso base, si è proceduto con studi di sensitività analoghi a quelli riportati in §2.2.3 per comprendere quali potessero essere le condizioni di lavoro ottimali per il processo. L'effetto della temperatura operativa dell'assorbitore è evidenziato in Tabella 2.15.

Tabella 2.15 Effetto della temperatura di ingresso dell'acqua su portata richiesta, dimensioni delle colonne ed energia totale di compressione

T in soluzione [°C]	Portata acqua richiesta [kg/h]	D assorbitore [m]	D stripper [m]	Energia totale di compressione [kW]
20	156784,1	0,9	1,1	146,42
25	178216,1	0,95	1,15	147,75
30	201726,5	1	1,15	149,08

Si vede che aumentare la temperatura di assorbimento di 5 °C a parità delle altre condizioni porta ad un incremento relativo della portata d'acqua richiesta di circa il 12%. Si tratta di un valore leggermente inferiore rispetto al 14% trovato nella simulazione con alimentazione da 500 Nm³/h, ma ciò è facilmente spiegabile dal fatto che il biogas di origine FORSU risulta maggiormente ricco in CH₄. Conseguentemente, anche le dimensioni delle colonne, in particolare dell'assorbitore, tendono ad aumentare e, come spiegato in §2.2.3, si assiste ad un leggero incremento dell'energia di compressione.

Lo studio di sensitività sull'effetto della pressione operativa del flash sui recuperi di CH₄ e CO₂ è riportato in Figura 2.15.

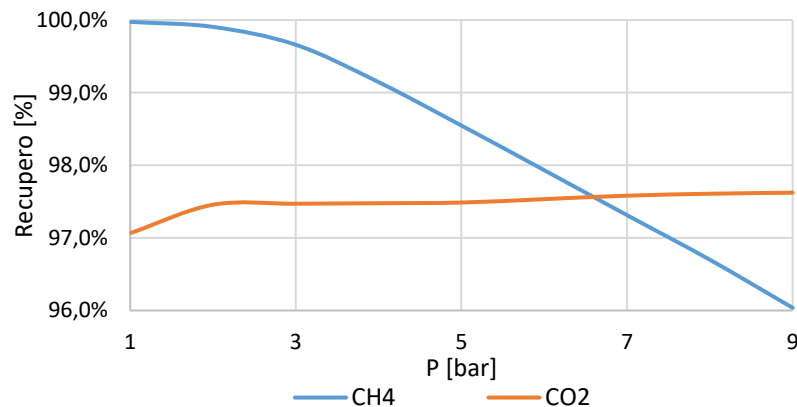


Figura 2.15 Effetto della pressione operativa del flash sul recupero di CH₄ e CO₂ (sensitività effettuata sul caso base a 20 °C)

Mentre il recupero della CO₂ risulta sostanzialmente costante, anche in questo caso si può notare come, operando il flash a 5 bar, sia possibile ottenere un recupero del CH₄ del circa 98,5% e dunque pienamente accettabile, con il vantaggio di diminuire notevolmente i volumi di gas da ricircolare all'assorbitore.

L'andamento del recupero della CO₂ in testa allo stripper rispetto a quella in ingresso nella corrente "SOL", infine, è riprodotto in Figura 2.16 in funzione della portata d'aria.

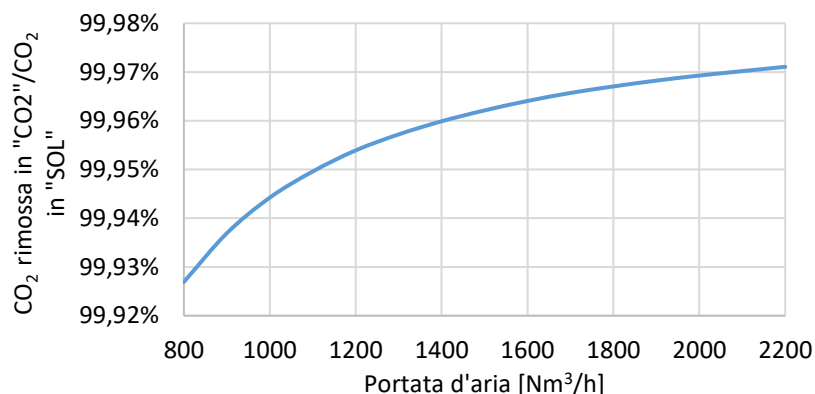


Figura 2.16 Recupero della CO₂ in uscita dallo stripper rispetto a quella alimentata ("SOL") in funzione della portata d'aria

Anche in questo caso è chiaramente visibile come sia possibile ridurre notevolmente l'utilizzo di aria (ad esempio, portandolo a 1300 Nm³/h) per ottenere prestazioni molto simili a quanto ottenibile con i 2000 Nm³/h alimentati nel caso base.

Tenendo conto degli studi effettuati, è stato in conclusione simulato un caso ottimizzato con alimentazione di biogas ed acqua a 25 °C e con pressione operativa del flash intermedio pari a 5 bar. Anche stavolta, avendo a disposizione acqua da rigenerare a temperatura superiore, è stato possibile diminuire ulteriormente la portata d'aria da alimentare alla sezione di rigenerazione rispetto a quanto ottenuto da Figura 2.16, arrivando a 900 Nm³/h. I dimensionamenti sono stati effettuati allo stesso modo di §2.2.4, ricavando un diametro al 70% del *flooding* per la colonna di assorbimento di 0,9 m (anelli Pall 38 mm, pari a quello del caso base) ed un'altezza di 9,5 m. La portata d'acqua richiesta a seguito della chiusura del riciclo, in questo caso, è diventata di 155064 kg/h, seppure a temperatura di 25 °C inferiore a quella del caso base per la presenza di un minore ricircolo di gas proveniente dal flash. Per lo stripper, alto 8 m, si è ricavato un diametro di 0,95 m con anelli Pall metallici da 50 mm ($D/D_{\text{riempimento}} = 19$). In questo modo, si è ottenuto del biometano al 98,70% vol, con un recupero del CH₄ rispetto all'alimentato del 98,62%. I consumi specifici di energia elettrica valutati come in precedenza per la compressione del biogas e il ricircolo dell'acqua ammontano a 0,19 kWh/Nm³ di biogas o 0,30 kWh/Nm³ di biometano prodotto (649,23 Nm³/h). L'ulteriore compressione a 200 bar del prodotto implica una richiesta specifica di 0,11 kWh/Nm³ di biogas alimentato, corrispondenti a 0,16 kWh/Nm³ di biometano.

La verifica della bagnatura è stata effettuata analogamente ai paragrafi precedenti come da definizione data in §2.1.3; le aree specifiche corrispondono questa volta a 130 m⁻¹ per gli anelli Pall metallici da 38 mm e a 115 m⁻¹ per quelli da 50 mm. L_v in ingresso all'assorbitore è pari a 156,01 m³/h, mentre per lo stripper vale 156,64 m³/h. In base alla (2.7), si sono calcolate WR di 1,89 m²/h e 1,92 m²/h per le colonne di assorbimento e stripping rispettivamente; questi valori risultano ampiamente accettabili.

2.3 Pressure Swing Adsorption (PSA)

La tecnologia di adsorbimento ad oscillazioni di pressione (PSA) è commercializzata in Italia ed Europa dall'azienda tedesca *Schmack Carbotech* con sede principale italiana a Bolzano, la quale afferma di essere in grado di ottenere biometano con purezza superiore al 98% e perdite all'incirca pari all'1% del CH₄ (simili a quelle del lavaggio ad acqua). Il materiale da essa utilizzato è un particolare CMS in grado non solo di adsorbire la CO₂, ma anche di trattenere per tensione elettrica superficiale O₂, N₂, acqua residua ed eventuali molecole di maggiori dimensioni presenti (mercaptani, silossani). L'eventuale presenza di N₂ ed O₂, infatti, porterebbe ad un abbassamento sostanziale dell'indice di Wobbe, parametro importante per l'immissione in rete. Questi composti non possono essere rimossi dai processi di assorbimento (chimico e fisico) fino ad ora trattati. Caratteristica peculiare del sistema preso in esame è inoltre l'alta longevità, in quanto la fibra di carbonio che costituisce il CMS è molto resistente alle oscillazioni di pressione. Per semplicità, nel seguito si è deciso di simulare un classico ciclo Skarstrom.

2.3.1 Considerazioni preliminari per la simulazione

Trattandosi di un processo dinamico, la simulazione della *Pressure Swing Adsorption* non è possibile in Aspen Plus standard. Ci si è dunque serviti del software *Aspen Adsorption*®, il quale permette di impostare simulazioni di processi PSA.

Per la descrizione delle proprietà della fase gassosa si è adottata l'equazione di stato Peng-Robinson. Non avendo potuto ottenere informazioni a proposito del CMS utilizzato da *Schmack Carbotech*, si sono considerate le proprietà relative al CMS-3K della *Takeda Corporation* presenti in letteratura (Cavenati, Grande e Rodrigues, 2005). I principali dati sono riassunti in Tabella 2.16.

Tabella 2.16 Porosità (ε_i), densità del bulk (ρ_b) e raggio della particella (r_p) di CMS-3K

ε_i	ρ_b [kg/m ³]	r_p [m]
0,33	715	0,0009

Affinché il modello di simulazione sia il più corrispondente possibile alla realtà, si è prestata particolare attenzione alla configurazione del letto di materiale adsorbente. Si è considerata una frazione vuota uniforme nell'intera colonna. Inoltre, si è scelto di semplificare la trattazione assumendo un flusso a pistone (pura convezione e dispersione nulla, dunque numero di Peclet tendente ad infinito), sviluppato lungo la sola coordinata assiale. Il bilancio di quantità di moto adottato è basato sull'equazione di Ergun, espressa come:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \frac{1,5 \cdot 10^{-3} (1 - \varepsilon_i)^2}{(2r_p)^2 \varepsilon_i^3} \mu_g v_g + 1,75 \cdot 10^{-5} M \rho_g \frac{(1 - \varepsilon_i)}{2r_p \varepsilon_i^3} v_g^2 \quad (2.8)$$

Dove P è la pressione in bar, z l'altezza del letto in m, ε_i la porosità interparticellare, r_p il raggio della particella di CMS in m, μ_g la viscosità del gas, v_g la sua velocità in m/s ed M il peso molecolare in kg/kmol.

Per quanto riguarda l'isoterma di adsorbimento, si è utilizzato il modello *Langmuir 2* espresso in funzione della pressione parziale dei vari componenti, presente in Aspen Adsorption ed in grado di tenere conto della dipendenza dalla temperatura. Esso è esprimibile come:

$$q_i = \frac{IP_1 \cdot \exp\left(\frac{IP_2}{T}\right) \cdot p_i}{1 + IP_3 \cdot \exp\left(\frac{IP_4}{T}\right) \cdot p_i} \quad (2.9)$$

Con q_i la concentrazione nel solido, espressa come quantità di gas i adsorbito per kg di materiale adsorbente [kmol/kg], T la temperatura in K, p_i la pressione parziale del componente i in bar. Gli IP rappresentano i parametri dell'isoterma. Per la loro regressione, sulla base dei dati sperimentali riportati da Cavenati *et al.* (2005), è stato utilizzato MATLAB®. I risultati sono evidenziati dalle Figure 2.17 e 2.18 per il metano e l'anidride carbonica rispettivamente.

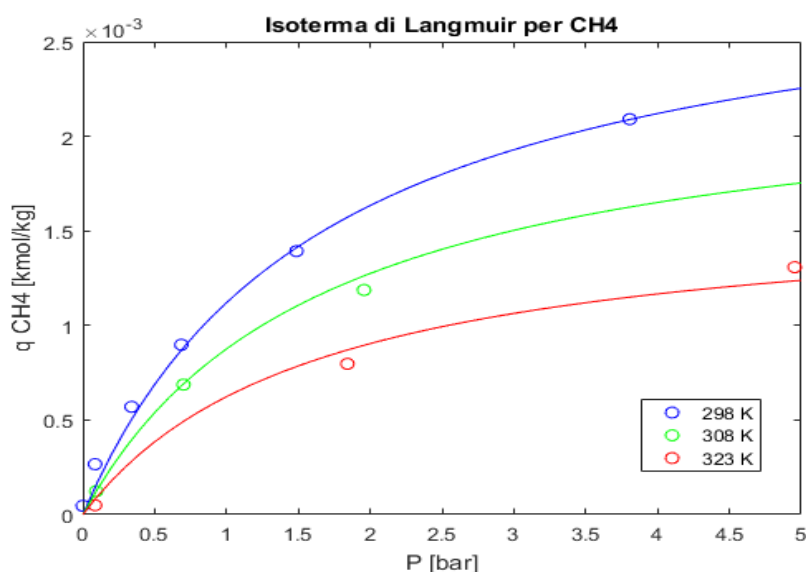


Figura 2.17 Regressione dell'isoterma di adsorbimento del CH_4 da dati sperimentali a varie temperature con MATLAB (isoterma Langmuir 2)

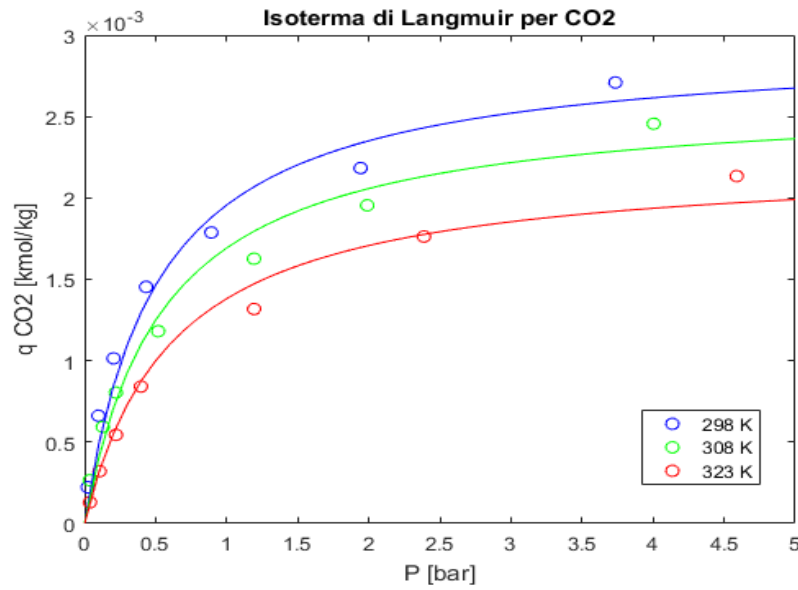


Figura 2.18 Regressione dell'isoterma di adsorbimento della CO₂ da dati sperimentali a varie temperature con MATLAB (isoterma Langmuir 2)

Le curve regredite portano a sottostimare leggermente l'equilibrio di adsorbimento della CO₂ a pressioni superiori ai 2,5 bar. I parametri dell'isoterma di Langmuir ricavati per CH₄ e CO₂ sono riassunti in Tabella 2.17.

Tabella 2.17 Parametri dell'isoterma di Langmuir di CH₄ e CO₂

	IP ₁	IP ₂	IP ₃	IP ₄
CH ₄	1,079·10 ⁻⁶	2208	0,916	-130,9
CO ₂	1,217·10 ⁻⁵	1839	0,1454	777,9

Va precisato che questi valori non presentano alcun significato fisico al di fuori dell'intervallo di temperature (298-323 K) a cui sono disponibili i dati sperimentali.

Oltre alla determinazione dei parametri dell'isoterma di adsorbimento, per un materiale adsorbente come il CMS è di fondamentale importanza la corretta descrizione della cinetica. In questo caso, si è deciso di adottare un modello “*lumped resistance*” (a resistenza concentrata) di forma lineare, in grado di semplificare quanto più possibile la trattazione tenendo conto di un'unica resistenza per componente. Con riferimento al solido, si ha:

$$\frac{\partial q_i(t)}{\partial t} = K_i(q_i^* - q_i(t)) \quad (2.10)$$

Con q_i carico di i medio nel solido [kmol/kg], q_i^* carico di equilibrio all'interfaccia, K_i la costante cinetica riferita al componente i [s⁻¹].

Vari autori (Bae e Lee, 2005, Qinglin *et al.*, 2003) affermano che la diffusione di CH₄ e CO₂ nei *carbon molecular sieves* è scomponibile in tre diversi contributi: diffusione all'interno dei macropori, resistenza all'imbocco del microporo e diffusione all'interno del microporo.

Cavenati *et al.* (2005), tuttavia, riferiscono come il contributo della resistenza all'imbocco del microporo risulti trascurabile nel caso della CO_2 alle tipiche pressioni di lavoro del processo PSA. Inoltre, in base a quanto riportato nella Guida di Aspen Adsorption, risulta chiaro come per materiali CMS la resistenza limitante sia costituita dal contributo di diffusione nei micropori. Per questo motivo, come già detto, si è deciso di semplificare la trattazione assumendo un singolo parametro cinetico per CH_4 e CO_2 , rispettivamente. Questi parametri sono stati regrediti a partire dai dati sperimentali di c_i/c_0 in funzione del tempo (c_i in kmol/m^3 , t in s) a $34,85^\circ\text{C}$ (308 K) forniti da Cavenati *et al.*, 2005. In questo caso, $c_0 = \frac{P_0}{R T_0}$ ($P_0 = 1\text{ atm}$, $R = 8,314\text{ Pa m}^3/(\text{mol K})$, $T_0 = 308\text{ K}$). Si ha:

$$c_i(t) = c_0 - \rho_b \cdot q_i(t) \quad (2.11)$$

Da cui è possibile ricavare $q_i(t)$ e quindi trovare:

$$q_i^* - q_i(t) = \frac{c_0 - c_i(t=0)}{\rho_s} - \frac{c_0 - c_i(t)}{\rho_s} \quad (2.12)$$

Sostituendo la (2.12) nella (2.10) è dunque stato possibile ricavare l'equazione da risolvere con MATLAB per regredire le K_i di metano ed anidride carbonica dai dati a disposizione.

$$\frac{\partial c_i(t)}{\partial t} = K_i(c_0 - c_i(t)) \quad (2.13)$$

Il risultato della regressione è riportato in Figura 2.19.

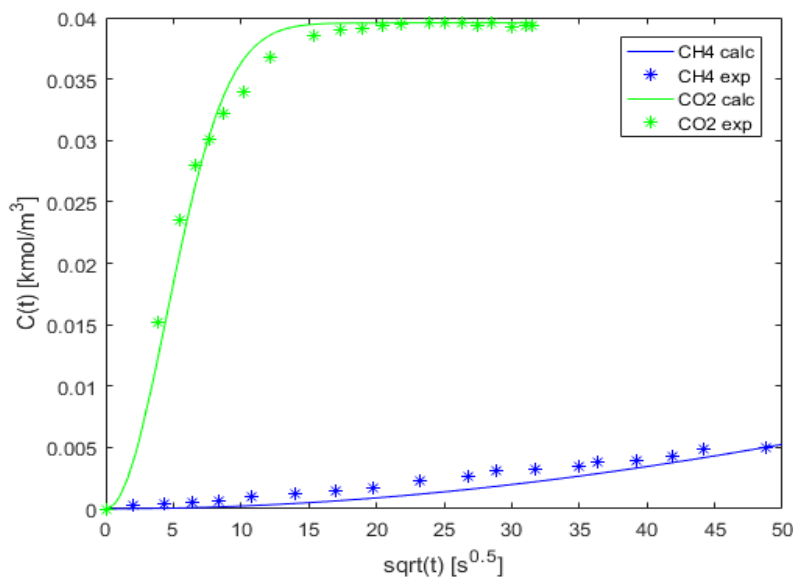


Figura 2.19 Concentrazioni di CH_4 e CO_2 in funzione della radice quadrata del tempo (* = dati sperimentali a 308 K da Cavenati *et al.*, 2005, linee continue = risultati della regressione con (2.14))

In questo modo, si sono ottenute $K_{\text{CH}_4} = 5,7 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ e $K_{\text{CO}_2} = 2,5 \cdot 10^{-2}\text{ s}^{-1}$.

Si noti il fatto che, in base alla regressione effettuata, la cinetica della CO_2 risulta leggermente sovrastimata, mentre quella del CH_4 sottostimata. Come per tutti gli adsorbenti di tipo cinetico, è ben visibile una sostanziale differenza nelle tempistiche necessarie per raggiungere l'equilibrio di adsorbimento dei diversi componenti: mentre nel caso dell'anidride carbonica esso viene raggiunto piuttosto velocemente, per il metano sono necessari all'incirca tre giorni (Cavenati *et al.*, 2005). Sebbene questo tipo di parametri presentino generalmente una dipendenza dalla temperatura di tipo Arrhenius, avendo a disposizione dati solamente a 34,85 °C non è stato possibile ricavarla.

Infine, il bilancio energetico è stato impostato come isoterma. Ciò costituisce un'approssimazione non particolarmente rigorosa, in quanto in questo genere di processi normalmente vengono registrati effetti termici rilevanti (Grande, 2012). Un aumento della temperatura nella fase di adsorbimento porta ad una diminuzione della capacità adsorbente del materiale; viceversa, un raffreddamento del materiale durante il desorbimento comporta maggiori difficoltà nello stesso. Non avendo tuttavia a disposizione i parametri legati allo scambio di calore del sistema in esame, non si è potuto fare altrimenti che mantenere la simulazione isoterma.

2.3.2 Validazione del modello con dati di breakthrough sperimentali

Per verificare la correttezza delle assunzioni spiegate in §2.3.1 è stato utile simulare una semplice curva di sfondamento (*breakthrough*) di una miscela CO_2/CH_4 con proporzioni 45% vol/55% vol, in modo da riprodurre i dati ricavati da un esperimento binario a letto fisso da Cavenati *et al.*, 2005. Si è impostata una pressione in ingresso di 3,2 bar ed una temperatura di 29,85 °C (303 K), con una portata totale pari a 1 SLPM (standard litro per minuto, definito a 1 atm e 25 °C). Si sono mantenute per il letto adsorbente le medesime dimensioni riportate nell'articolo, ossia un'altezza di 0,83 m e un diametro di 0,021 m. Aspen Adsorption, per poter funzionare, richiede di inizializzare il contenuto di gas all'interno del letto adsorbente: non potendo impostare che la colonna all'istante iniziale fosse vuota, si è deciso di ipotizzare che fosse completamente riempita di N_2 , imponendo che esso non si potesse adsorbire (parametri dell'isoterma = 0) e che non opponesse alcuna resistenza alla diffusione ($K_{\text{N}_2} = 0$). In questo modo, si è ottenuta una curva piuttosto simile ai dati sperimentali (Figura 2.23 (a)), ma con pendenza eccessiva per quanto riguarda la curva di *breakthrough* della CO_2 . Ciò è legato al fatto che, mentre si sono regrediti i parametri cinetici di metano ed anidride carbonica a 34,85 °C, i punti sperimentali in questione sono stati ottenuti a 29,85 °C. Per questo motivo, si è diminuito manualmente il parametro cinetico della CO_2 per ottenere un *fitting* migliore della curva, ottenendo un $K_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ s}^{-1}$. I risultati delle due simulazioni, dapprima mantenendo il K della CO_2 regredito a 34,85 °C ed in seguito correggendolo a 29,85 °C, sono evidenziati dalle Figure 2.20 (a) e (b).

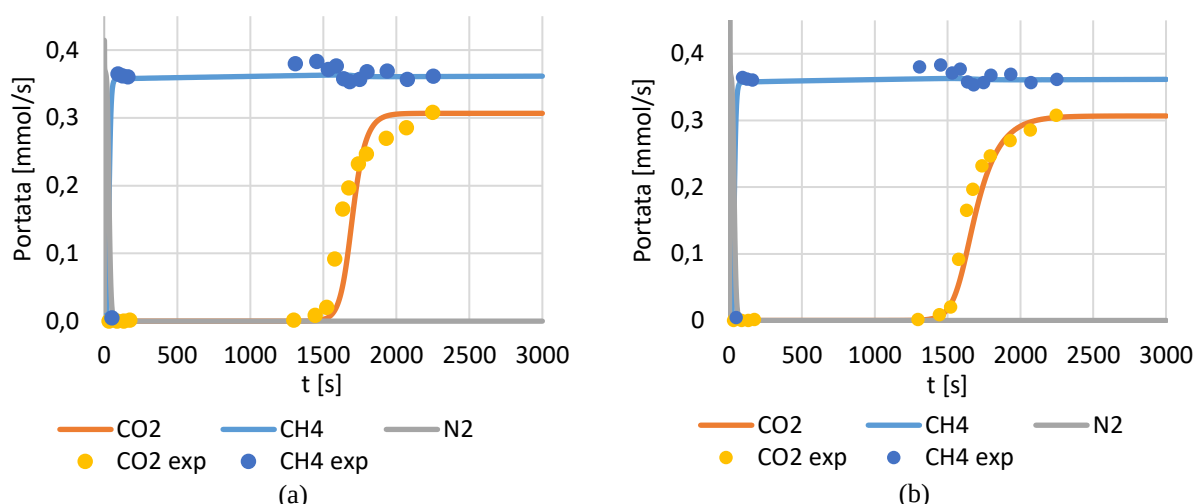


Figura 2.20 Curve di breakthrough ottenute con Aspen Adsorption confrontate con i dati sperimentali di Cavenati et al. (2005). (a) curva della CO_2 ottenuta con $K_{\text{CO}_2} = 0,025 \text{ s}^{-1}$, (b) curva ottenuta con $K_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ s}^{-1}$

Come prevedibile, l'azoto esce dalla colonna senza lasciare tracce in un tempo prossimo al tempo di permanenza della miscela gassosa nel reattore, pari a:

$$\tau = \frac{\dot{V}}{V \cdot \varepsilon_i} = 18 \text{ s} \quad (2.14)$$

Dove $\dot{V}$ è la portata volumetrica di gas in ingresso, $5,31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, ed il prodotto $V \cdot \varepsilon_i$ indica il volume vuoto della colonna in m^3 .

Come è possibile notare dai grafici, mentre il punto di partenza del *breakthrough* è legato all'isoterma di adsorbimento e non viene perciò modificato, è la pendenza della curva ad essere influenzata dal coefficiente di trasporto di massa.

Dunque, in conclusione, una volta corretto il valore del parametro cinetico della CO_2 alla temperatura di $29,85 \text{ °C}$, si è proceduto con un *fitting* con MATLAB per ricavare la dipendenza dalla temperatura di K_{CO_2} in forma esponenziale del tipo Arrhenius $K_{\text{CO}_2} = k_0 \cdot \exp(-E/R/T)$, dove R è la costante dei gas ideali. In questo modo, $k_0 = 3,259 \cdot 10^{22} \text{ s}^{-1}$, $E = 142,169 \text{ MJ/kmol}$. Questa dipendenza del coefficiente cinetico della CO_2 dalla temperatura è stata inserita in Aspen Adsorption ed utilizzata per le simulazioni successive.

2.3.3 Caso base con alimentazione $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas

Una volta verificata la validità del modello, esso è stato applicato per le simulazioni del processo PSA vere e proprie. Come fatto anche per i processi HPC e PWS, è stato sviluppato un caso base con alimentazione di $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas di origine agricola (45% vol CO_2 , 55% vol CH_4) che riproducesse il più possibile le specifiche rese note dal Costruttore. In questo caso, si è presa come riferimento una purezza del biometano inferiore rispetto ai casi HPC e PWS ma comunque pienamente accettabile e pari al 98%. Il motivo di questa diminuzione della purezza

obiettivo è legato all'alta influenza che ciò esercita sul recupero del CH₄: ottenere biometano molto puro in un processo PSA, infatti, significa bloccare la fase di adsorbimento molto presto, sprecando così parte del metano rimasto in colonna. Per i processi di assorbimento visti precedentemente, invece, un aumento della purezza era facilmente raggiungibile incrementando la portata di soluzione assorbente, senza che ciò avesse significative ricadute sul recupero di metano.

È utile a questo punto chiarificare le definizioni di purezza e recupero del metano adottate nella trattazione successiva (adattamento da Grande e Rodrigues, 2007).

$$Purezza = \frac{\int_0^{t_{ads}} c_{CH_4} v_g|_{z=H} dt}{\int_0^{t_{ads}} c_{CH_4} v_g|_{z=H} dt + \int_0^{t_{ads}} c_{CO_2} v_g|_{z=H} dt} \quad (2.15)$$

$$Recupero = \frac{\int_0^{t_{ads}} c_{CH_4} v_g|_{z=H} dt - \int_0^{t_{spurgo}} c_{CH_4} v_g|_{z=H} dt}{\int_0^{t_{ads}} c_{CH_4} v_g|_{z=H} dt} \quad (2.16)$$

In questo caso, t_{ads} e t_{spurgo} rappresentano rispettivamente i tempi delle fasi di adsorbimento e spurgo, c_{CH_4} e c_{CO_2} sono le concentrazioni in mol/m³ di metano ed anidride carbonica, v_g è la velocità con cui la fase gassosa si muove nella colonna [m/s] e H rappresenta l'altezza del letto. Si tratta, di fatto, di medie integrali dei parametri nel tempo, in quanto portate e purezze in uscita nelle varie correnti non sono costanti.

Dai dati forniti da *Schmack Carbotech* si è notato come, in generale, per trattare 500 o 1000 Nm³/h di biogas vengano impiegate 6 colonne; si è perciò deciso di dividere la portata totale di alimentazione per 3, assumendo che le colonne lavorino a coppie. I risultati presentati nel seguito si intendono quindi per una singola coppia di colonne, cui viene alimentata una portata di 7,436 kmol/h, corrispondente ad 1/3 del totale.

La pressione di adsorbimento scelta è quella resa nota dall'azienda, 6,5 bar, mentre quella impostata per il desorbimento è pari a 0,1 bar assoluti a causa della forte pendenza dell'isoterma di adsorbimento dell'anidride carbonica, che non ne permetterebbe un rilascio sostanziale a pressioni operative più elevate. Si è impostata una temperatura di 32,85 °C, intermedia rispetto ai 29,85 e 34,85 °C tra i quali si è regredito il comportamento della costante cinetica della CO₂. Le dimensioni della colonna inizialmente ipotizzate corrispondono a uno *scale-up* a rapporto portata di biogas alimentata/volume della colonna (o, parimenti, massa di materiale adsorbente) costante rispetto alle condizioni dello studio di Cavenati *et al.* (2005), fissando un rapporto altezza/diametro pari a 5 (Grande e Rodrigues, 2007). Con il diametro e l'altezza ottenuti di 0,514 e 2,57 m, tuttavia, si è notato come il tempo di adsorbimento necessario per mantenere un prodotto almeno al 98% di purezza risultasse molto elevato, circa 700 s, e dunque la durata totale del ciclo si discostasse dalla massimo decina di minuti indicata da *Schmack*, indicando un probabile sovradimensionamento della colonna. Per questo motivo, si è proceduto ad una leggera diminuzione del volume impiegato per l'adsorbimento pur mantenendo lo stesso

Per decidere il tempo della fase di adsorbimento, si sono effettuati preliminarmente 15 cicli a differenti (lunghi) tempi di adsorbimento per osservare in quale momento si potesse assistere ad un calo nella purezza in uscita del biometano. Il risultato è visibile in Figura 2.22.

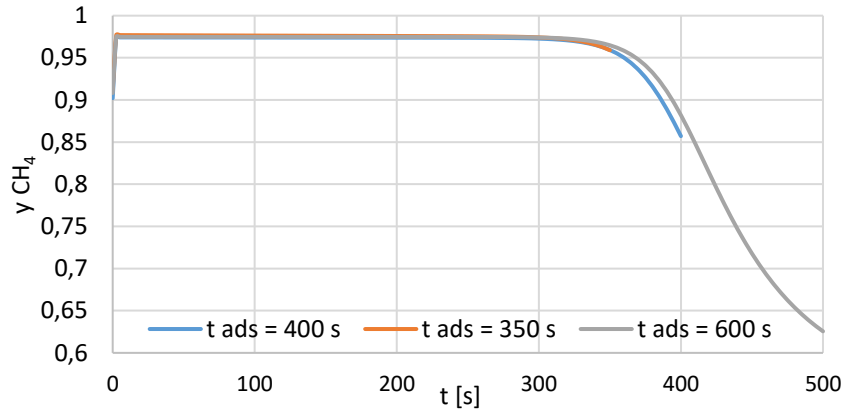


Figura 2.22 Effetto del tempo sulla purezza del CH₄ in uscita. Risultato dopo 15 cicli e variando il tempo della fase di adsorbimento per verificare la correttezza del risultato

Come prevedibile, le curve ottenute a vari tempi di adsorbimento risultano sostanzialmente sovrapponibili; esse indicano che dopo i 300 s la frazione molare del CH₄ in uscita nella corrente “BIOMETHANE” comincia a calare. Si è dunque indagato con maggiore precisione l’effetto del tempo di adsorbimento su purezza e recupero variando tra i 150 e 300 s la durata della fase di adsorbimento (e, conseguentemente, di quella di rigenerazione). Si è fatto iterare il programma fino al raggiungimento dello stato stazionario ciclico (CSS – *Cyclic Steady State*), momento nel quale le prestazioni del processo risultano stabili nel tempo. Allo scopo, si è impostata una tolleranza relativa per la chiusura dei bilanci di materia e di energia pari a 0,0005. Si è notato come il CSS venga raggiunto dopo più di 100 cicli di iterazione; ciò è dovuto in particolare alla lentezza del processo di adsorbimento del CH₄. È infatti necessario molto tempo affinché la quantità di metano adsorbito all’interno del CMS si stabilizzi.

I risultati sono riportati in Tabella 2.18.

Tabella 2.18 Purezza del biometano, recupero e numero di cicli necessari per raggiungere il CSS in funzione del tempo di adsorbimento

P [bar]	t _{ads} [s]	t _{blow} [s]	t _{spurgo} [s]	t _{press} [s]	Recupero CH ₄ [%]	Purezza CH ₄ [%]	Numero cicli
6,5	150	25	150	25	86,31	98,40	139
6,5	200	25	200	25	89,60	98,25	118
6,5	250	25	250	25	91,03	98,05	105
6,5	300	25	300	25	92,52	97,80	96

Cautelativamente, si è deciso di adottare un tempo di adsorbimento pari a 200 s, per una durata totale del ciclo di 450 s (7,5 min). Ciò permette di ottenere un biometano con purezza

leggermente superiore al 98% molare; inoltre, in questo modo il tempo di ciclo è simile a quanto dichiarato da *Schmack* ed anche t_{ads} torna con le tempistiche tipiche riportate in letteratura.

Per chiarificare meglio la situazione ottenuta, il ciclo di pressione adottato è riportato in Figura 2.23.

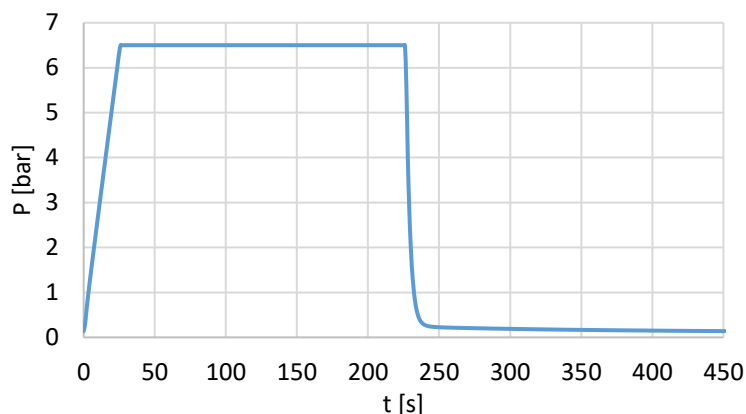


Figura 2.23 Andamento della pressione nel letto adsorbente in funzione del tempo di ciclo

Le portate molari in uscita dalla valvola del prodotto e dello spurgo rispettivamente sono invece riportate in Figura 2.24 (a) e (b).

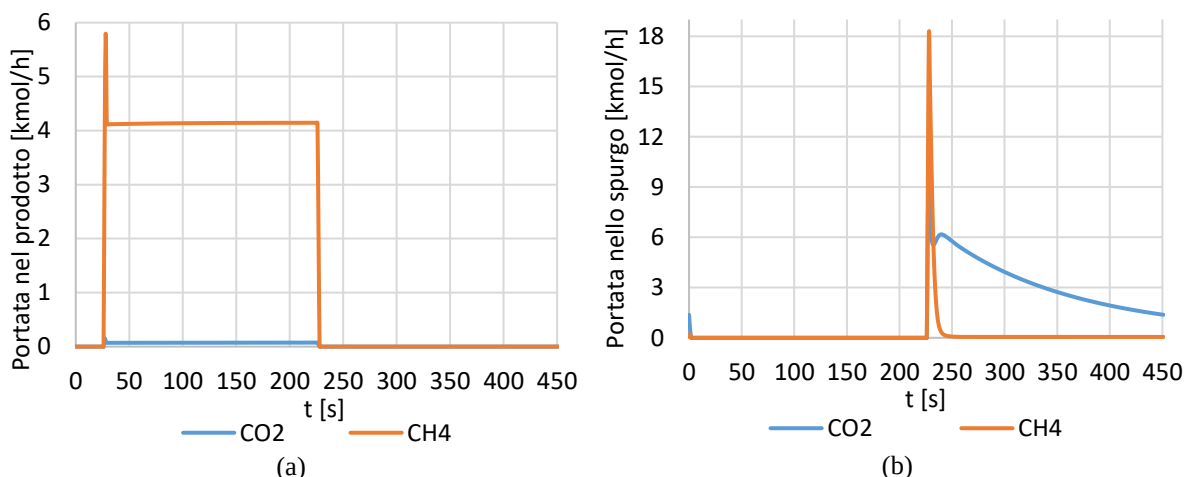


Figura 2.24 Andamento delle portate molari di CO₂ e CH₄ durante il tempo di ciclo nella corrente BIOMETHANE (a) e WASTE (b) (risultati riferiti all'ultimo ciclo effettuato)

Come visibile in Figura 2.24 (a), all'apertura della valvola del prodotto si assiste all'uscita quasi istantanea di un picco di portata, costituita prevalentemente da metano accumulatosi in colonna nella fase di pressurizzazione; la portata in uscita rimane poi pressoché costante fino al termine della fase di adsorbimento. All'apertura di VW1 durante il *blow down*, in seguito, corrisponde un'ulteriore picco nella portata del CH₄, poiché a seguito della fase di adsorbimento ne era rimasta una parte ancora libera nel letto. Si ha comunque un picco anche nella portata di CO₂ in uscita, sebbene di altezza inferiore; essa comincia poi ad uscire gradualmente con portata sempre più bassa nella fase di desorbimento. Non si raggiunge al termine una portata nulla e

ciò indica che la rigenerazione del materiale non è completa. Sebbene sia difficile da notare dal grafico, nella fase di spurgo la portata di CH_4 non è esattamente nulla: una minima parte del biometano prodotto, infatti, è utilizzata per facilitare il desorbimento sotto vuoto.

Infine, i carichi di CH_4 e CO_2 adsorbiti nel CMS al termine di ciascuna fase sono presentati in Figura 2.25 (a) e (b).

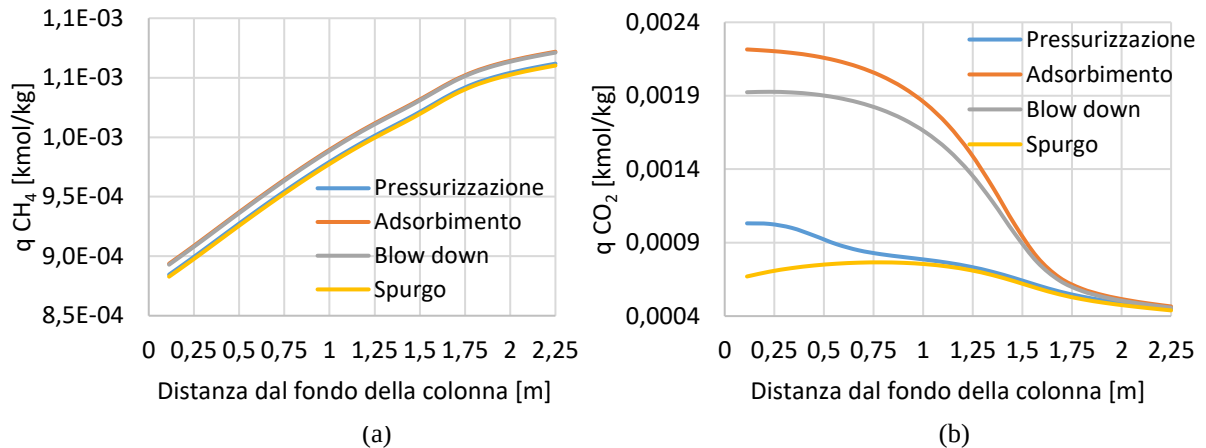


Figura 2.25 Quantità di CH_4 (a) e CO_2 (b) adsorbite lungo la colonna al termine delle varie fasi (ciclo 118)

Anche questi risultati si riferiscono al ciclo 118, nel quale si è raggiunta una situazione di CSS. Come si può notare da Figura 2.25 (a), la quantità di CH_4 adsorbita lungo la colonna rimane sostanzialmente costante attraverso il ciclo. Il carico di CO_2 , invece, varia in modo consistente durante le varie fasi, raggiungendo il massimo al termine di quella di alimentazione. La quantità di CO_2 adsorbita al termine del *blow down* è ancora piuttosto alta, ma ciò è legato alla breve durata dello stadio. È inoltre possibile notare che non tutta l'altezza della colonna è sfruttata appieno per l'adsorbimento dell'anidride carbonica; ciò è appunto legato alla natura cinetica del processo.

In conclusione, dunque, la presente simulazione ha permesso di ottenere una purezza media del biometano nel tempo del 98,25%, con un recupero dell'89,60% rispetto al CH_4 alimentato. Si potrebbe valutare di riciclare la corrente "WASTE" ottenuta, contenente in totale 0,026 kmol di CH_4 pari al 10,2% dell'alimentato al letto adsorbente in modo da incrementare il recupero ed avvicinarsi al 99% riferito da *Schmack Carbotech*. Nella pratica, tuttavia, ciò non viene quasi mai effettuato nei processi PSA: insieme al metano, infatti, in questo modo si ricircolerebbe tutta l'anidride carbonica spurgata, sovraccaricando il CMS.

2.3.4 Sensitività e caso ottimo ($500 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Successivamente al caso base, si è valutato l'effetto della pressione su purezza e recupero di metano ottenibili mantenendo le stesse dimensioni della colonna, temperatura operativa e tempi di alimentazione riportati in §2.3.3. I tempi di pressurizzazione e *blow down* sono stati

ovviamente modificati in base alla pressione da raggiungere. I risultati ottenuti a 5 ed 8 bar sono riassunti in Tabella 2.19.

Tabella 2.19 Purezza del biometano, recupero e numero di cicli necessari per raggiungere il CSS in funzione della pressione

P [bar]	t _{ads} [s]	t _{blow} [s]	t _{spurgo} [s]	t _{press} [s]	Recupero CH ₄ [%]	Purezza CH ₄ [%]	Numero cicli
5	200	20	200	20	91,47	97,61	120
6,5	200	25	200	25	89,60	98,25	118
8	200	30	200	30	87,32	98,60	118

Come si nota dalla tabella, un aumento della pressione a parità di durata della fase di adsorbimento comporta una maggiore purezza ma, allo stesso tempo, anche una diminuzione del recupero del CH₄. Si è perciò provveduto a diminuire la pressione di alimentazione quanto più possibile per raggiungere una purezza del biometano in uscita del 98%, massimizzando il recupero ottenibile. Una diminuzione della pressione del biogas in ingresso, tra l'altro, permette di diminuire gli associati costi di compressione; il biometano in uscita andrà comunque compresso ulteriormente prima dell'utilizzo come combustibile per autotrazione, ma con portata molto inferiore rispetto al biogas e quindi, in proporzione, consumando meno energia. Si è così valutata una pressione minima di 5,8 bar: ad essa corrisponde un tempo di pressurizzazione (e, quindi, di *blow down*) di 22,5 s, per un totale di 445 s. La velocità della corrente gassosa in ingresso è questa volta pari a 0,170 m/s (portata volumetrica in ingresso a 5,8 bar = 0,00891 m³/s). La purezza del biometano ottenuta dopo 120 cicli è pari al 98,03% ed il recupero al 90,29%. Nel seguito si riportano gli andamenti delle portate in uscita dalle valvole VP1 e VW1 per queste condizioni operative (Figura 2.26).

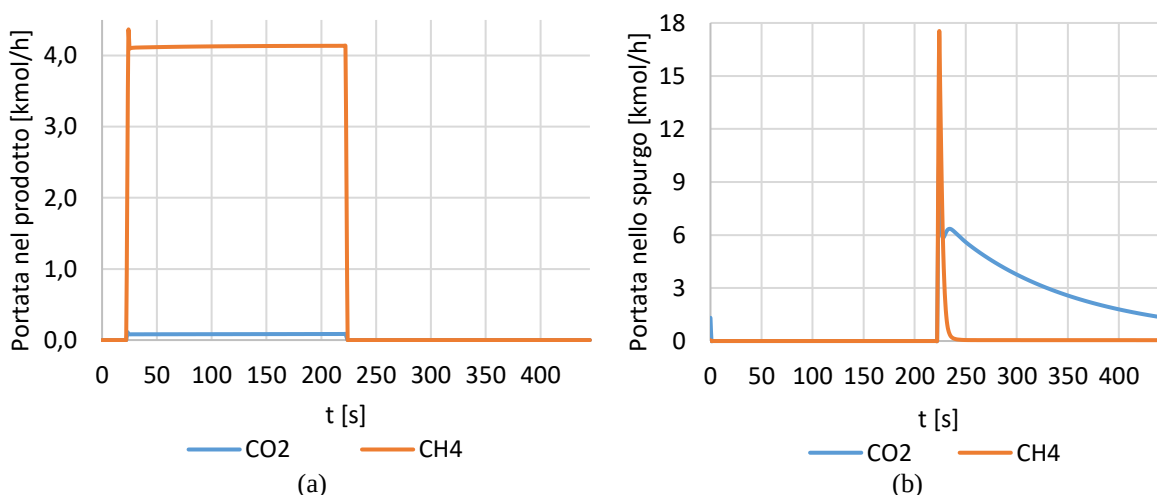


Figura 2.26 Andamento delle portate molari di CO₂ e CH₄ durante il tempo di ciclo nella corrente BIOMETHANE (a) e WASTE (b) (risultati riferiti all'ultimo ciclo effettuato)

Gli andamenti riportati sono analoghi a quelli descritti per il caso base; il picco di portata in uscita registrato negli istanti immediatamente successivi all'apertura della valvola VP1 risulta più basso che in precedenza a causa della minore durata della fase di pressurizzazione (in cui si accumula CH₄ nella colonna) e pressione di adsorbimento, la quale provoca un aumento della velocità del gas. È più difficile per il CMS trattenere CH₄ e CO₂ se essi si muovono più velocemente lungo la colonna: questa è la principale ragione della diminuzione della purezza ma, allo stesso tempo, dell'incremento del recupero del metano.

Non si riportano gli andamenti delle concentrazioni sulla fase solida q lungo il letto adsorbente per non appesantire la trattazione; essi risultano praticamente identici a quanto riportato in Figura 2.25.

Da “WASTE”, durante *blow down* e spurgo, escono un totale di 0,023 kmoli di CH₄, corrispondenti al 9,3% del metano totale alimentato nel ciclo. Non ha tuttavia senso riciclare questa corrente come spiegato in §2.3.3.

Sebbene dunque il recupero ottenuto in questo caso ottimo sia inferiore al circa 99% dichiarato da *Schmack*, si ritiene che ciò sia legato al fatto che non si conoscono le esatte caratteristiche del materiale adsorbente impiegato dall'azienda. Inoltre, il ciclo simulato è piuttosto semplice: sarebbe possibile, con studi ulteriori, modificarlo aggiungendo ad esempio uno stadio di depressurizzazione intermedia ed esaminare con maggiore accuratezza l'influenza della durata delle varie fasi su recupero e purezza. Un ulteriore miglioramento dell'accuratezza, inoltre, potrebbe essere portato dall'impostazione di una simulazione adiabatica, cosa che non è stata possibile come spiegato in §2.3.1.

Per quanto riguarda la valutazione dei consumi elettrici specifici, mentre la portata di biogas da comprimere risulta costante e perciò l'energia di compressione è stata valutata agevolmente mediante il *software* Aspen Plus, non è possibile affermare lo stesso per quella in uscita da “VW1”. Si è quindi calcolata la potenza elettrica richiesta dalla pompa da vuoto in base all'equazione (2.19) (Grande e Rodrigues, 2007).

$$Potenza = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) R \cdot T_{in} \left[\left(\frac{P_{atm}}{P_{vuoto}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \frac{\dot{n}}{1000 \cdot \eta_{iso} \cdot \eta_{mecc}} \quad (2.18)$$

Nel caso specifico, γ è il rapporto c_p/c_v della miscela gassosa, assunto pari a 1,31 (Grande e Rodrigues, 2007), R è la costante universale dei gas, pari a 8,314 Pa·m³/(kg·K), T_{in} la temperatura iniziale del gas in ingresso alla pompa da vuoto, 306 K, P_{atm} la pressione atmosferica in bar, P_{vuoto} corrisponde a 0,1 bar, $\dot{n}$ è la portata molare di gas, ottenuta per ogni istante di tempo dai risultati della corrente “WASTE”, e η_{iso} e η_{mecc} costituiscono le efficienze isoentropica e meccanica, entrambe pari a 0,8. Si sono quindi sostituiti in (2.19) i valori discreti di portata in uscita da “WASTE” restituiti da Aspen Adsorption durante le fasi di desorbimento e spurgo ed integrati i valori di potenza ottenuti mediante la funzione *trapz* di MATLAB. Infine,

il risultato è stato diviso per la durata di metà ciclo (222,5 s) e moltiplicato per 3 (vi sono infatti tre coppie di colonne che operano in parallelo), ottenendo la potenza elettrica media necessaria per il funzionamento della pompa da vuoto. In questo modo, si è ottenuto un consumo specifico totale per la compressione del biogas ed il vuoto di 0,17 kWh/Nm³ di biogas alimentato o 0,33 kWh/Nm³ di biometano prodotto (mediamente 254,71 Nm³/h al 98% vol di CH₄). Aggiungendo la fase di compressione a 200 bar per l'utilizzo del biometano per autotrazione (tre stadi con rapporto di compressione=3,25), sono state ricavate richieste elettriche aggiuntive di 0,10 kWh/Nm³ di biogas alimentato o 0,20 kWh/Nm³ di biometano prodotto.

2.3.5 Caso base con alimentazione 1000 Nm³/h di biogas

Analoghe considerazioni a quelle riportate in §2.3.3 possono essere fatte anche per un'alimentazione di 1000 Nm³/h di biogas di origine FORSU (35% vol CO₂, 65% vol CH₄) a 6,5 bar e 306 K. Considerando di utilizzare anche in questo caso 3 coppie di colonne, si è considerata un'alimentazione di 14,872 kmol/h a ciascuna colonna (1000 Nm³/h /3). Si è aumentato il volume del letto in modo proporzionale alla nuova alimentazione rispetto al caso precedente. Volendo mantenere la stessa velocità del gas in ingresso alla colonna di §2.3.3 (0,151 m/s), si è mantenuta una pari altezza (2,25 m) ed è stata raddoppiata la sezione, ricavando un diametro di 0,637 m. Si è assunto lo stesso tempo di adsorbimento e desorbimento del caso da 500 Nm³/h, 200 s, e si è valutato un tempo necessario per la pressurizzazione (impostato poi uguale a quello di *blow down*) pari a 22 s.

Lo stato stazionario ciclico è stato raggiunto dopo 127 cicli, ottenendo una purezza del biometano del 98,72% ed un recupero dell'89,73%. Il recupero ottenuto è molto simile a quanto ricavato nel caso base da 500 Nm³/h (89,60%), la purezza, invece, risulta superiore e quasi pari al 99%. La motivazione di ciò è piuttosto semplice: il biogas in ingresso contiene una maggiore percentuale di CH₄ rispetto al corrispondente di origine agricola. Per questa ragione, la colonna utilizzata risulta leggermente sovradimensionata per ottenere un biometano al 98% a parità di pressione di adsorbimento. Si riportano in Figura 2.30 gli andamenti nel tempo delle portate molari di CH₄ e CO₂ in uscita nelle correnti "BIOMETHANE" e "WASTE", con riferimento all'ultimo ciclo di iterazione (Figura 2.27).

L'andamento ottenuto è molto simile a quello di Figura 2.24. È possibile valutare la presenza, nella corrente "WASTE", di un totale di 0,058 kmoli di metano, corrispondenti al circa 9,8% del CH₄ alimentato alla colonna nelle fasi di pressurizzazione ed adsorbimento.

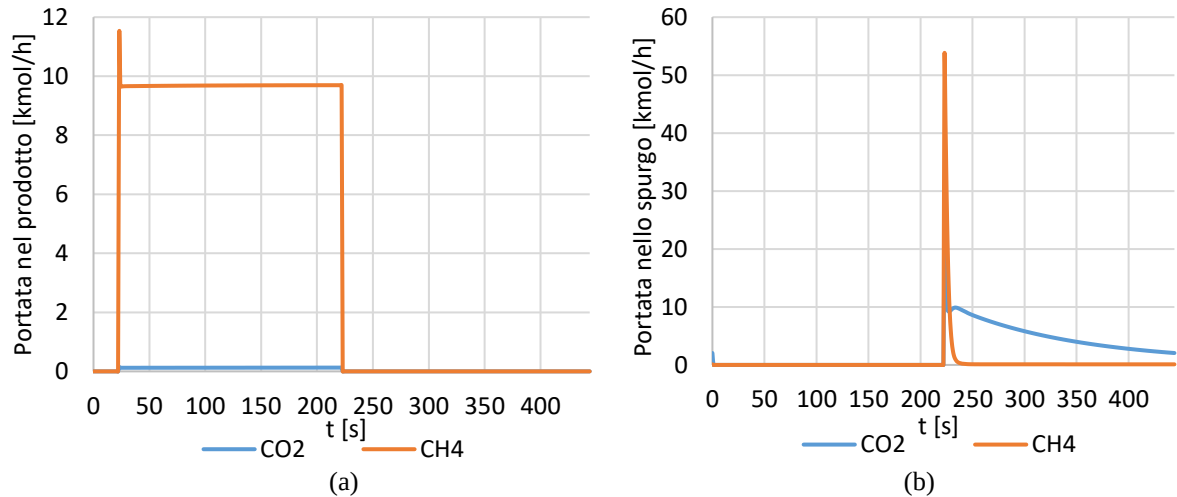


Figura 2.27 Andamento delle portate molari di CO₂ e CH₄ durante il tempo di ciclo nella corrente BIOMETHANE (a) e WASTE (b) (risultati riferiti all'ultimo ciclo effettuato)

I profili di q (in kmol/kg) di CH₄ e CO₂ lungo la colonna al termine dei vari stadi del ciclo sono rappresentati in Figura 2.28.

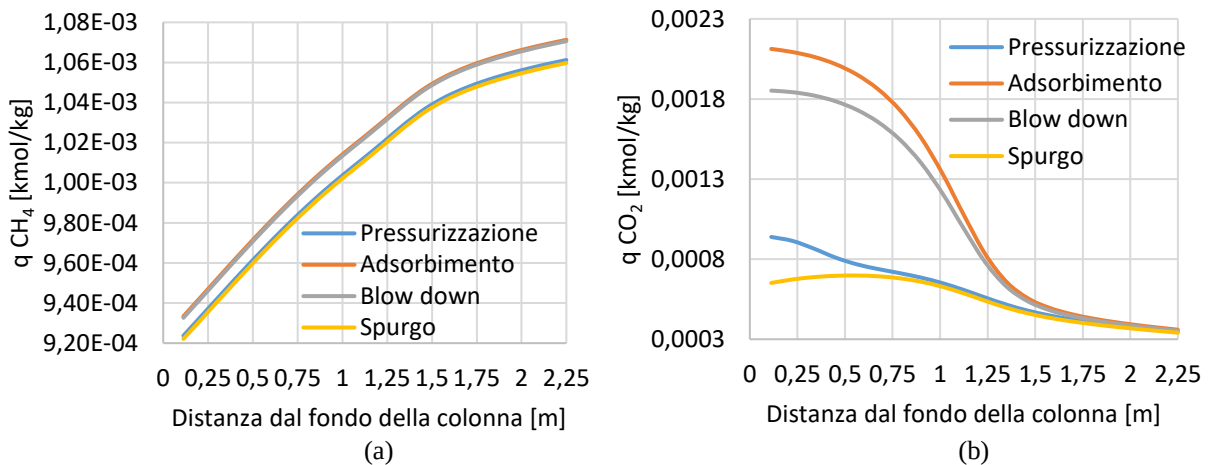


Figura 2.28 Quantità di CH₄ (a) e CO₂ (b) adsorbite lungo la colonna al termine delle varie fasi (ciclo 118)

Dal confronto con Figura 2.26 si può notare come il carico di CO₂ massimo adsorbito sia inferiore rispetto a quello del caso da 500 Nm³/h; ciò è dovuto appunto alla minore frazione molare di CO₂ presente nel biogas di origine FORSU. Per lo stesso motivo, inoltre, si può notare come venga sfruttata per l'adsorbimento un'altezza della colonna inferiore.

2.3.6 Sensitività e caso ottimo (1000 Nm³/h)

Con riferimento al valore di purezza piuttosto elevato quando l'adsorbimento è eseguito a 6,5 bar, si è effettuata una sensitività al variare della pressione osservando l'effetto su purezza e recupero. I risultati a 5, 8 bar e alla pressione minima richiesta per ottenere una purezza del 98% per la corrente di biometano in uscita sono riassunti in Tabella 2.20.

Tabella 2.20 Purezza del biometano, recupero e numero di cicli necessari per raggiungere il CSS in funzione della pressione

P [bar]	t_{ads} [s]	t_{blow} [s]	t_{spurgo} [s]	t_{press} [s]	Recupero CH ₄ [%]	Purezza CH ₄ [%]	Numero cicli
4,8	200	16	200	16	92,29	98,04	126
5	200	18	200	18	91,66	98,29	124
6,5	200	22	200	22	89,73	98,72	127
8	200	27	200	27	87,45	99,00	121

Come nel caso precedente, un aumento della pressione comporta un incremento della purezza ma, allo stesso tempo, una diminuzione del recupero. Si è potuto diminuire la pressione operativa fino ai 4,8 bar mantenendo comunque un biometano in specifica (di purezza 98,04% molare) e riuscendo a recuperare il 92,29% rispetto all'alimentato. Questo aumento del recupero anche rispetto al caso ottimo di §2.3.4 è dovuto appunto alla minore pressione operativa e alla minore presenza di CO₂ nella corrente di biogas in alimentazione.

Le portate molari di CH₄ e CO₂ in uscita rispettivamente dalle valvole “VP1” e “VW1” lungo il ciclo (con pressione di alimentazione 4,8 bar) sono rappresentate nelle Figure 2.29 (a) e (b).

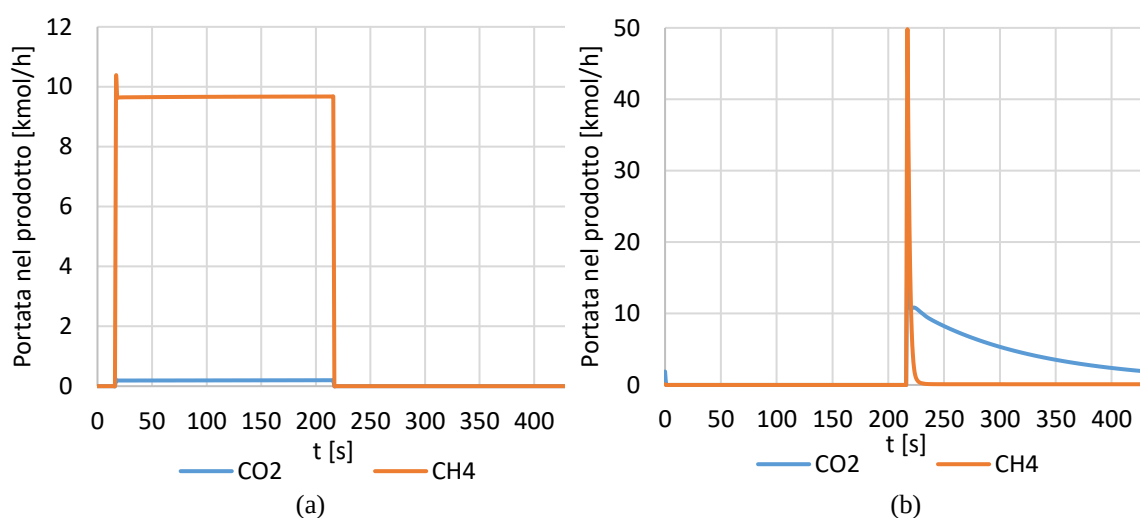


Figura 2.29 Andamento delle portate molari di CO₂ e CH₄ durante il tempo di ciclo nella corrente BIOMETHANE (a) e WASTE (b) (risultati riferiti all'ultimo ciclo effettuato)

A differenza del caso base, i picchi di portata in uscita negli istanti immediatamente seguenti le aperture delle due valvole risultano meno pronunciati; ciò è la principale ragione che spiega l'incremento del recupero del CH₄ ed è dovuto all'aumento della velocità iniziale del gas nel letto, pari, secondo alla (2.17), a 0,205 m/s (portata del biogas in ingresso a 4,8 bar = 0,0216 m³/s). La quantità totale di metano in uscita durante il tempo di *blow down* e spurgo dalla colonna è infatti pari a 0,44 kmoli, circa il 7,5% rispetto all'alimentato (e inferiore rispetto al 9,8% del caso base).

Per quanto riguarda i consumi elettrici specifici, essi sono stati valutati analogamente a quanto effettuato in §2.3.4. Per compressione del biogas e vuoto si è ottenuto un valore di 0,14

kWh/Nm³ di biogas alimentato o 0,23 kWh/Nm³ di biometano prodotto (613,90 Nm³/h al 98% vol di CH₄). Aggiungendo la compressione ulteriore a 200 bar per la produzione di bio-CNG (tre stadi con rapporto di compressione costante e pari a 3,47), si sono valutati ulteriori 0,13 kWh/Nm³ di biogas o 0,21 kWh/Nm³ di biometano.

2.4 Considerazioni conclusive

È utile, a conclusione del Capitolo, effettuare un breve confronto qualitativo tra le tre tecnologie analizzate. Un'analisi più approfondita anche sulla base dei costi di installazione delle apparecchiature e di quelli operativi verrà presentata nel Capitolo 3.

In Tabella 2.21 sono riassunti i valori di purezza del biometano, recupero del CH₄, consumi specifici totali termici ed elettrici (separando il contributo dovuto alla compressione ulteriore del biometano prodotto a 200 bar) risultanti dalle simulazioni effettuate.

Tabella 2.21 Prestazioni dei vari processi (purezza del biometano, recupero, consumi specifici termici, elettrici e per la compressione del biometano a 200 bar) ottenute dai risultati della simulazione

Tecnologia	Purezza bio-CH ₄ [% vol]	Recupero CH ₄ [%]	Consumi termici specifici [kWh/Nm ³ biogas]	Consumi elettrici specifici [kWh/Nm ³ biogas]	Consumi specifici (compr. bio-CH ₄ a 200 bar) [kWh/Nm ³ biogas]
HPC 500 Nm ³ /h	98,70	99,97	0,67	0,13	0,10
HPC 1000 Nm ³ /h	98,70	99,97	0,57	0,13	0,12
PWS 500 Nm ³ /h	98,70	99,08	-	0,21	0,09
PWS 1000 Nm ³ /h	98,70	98,62	-	0,19	0,11
PSA 500 Nm ³ /h	98,03	90,29	-	0,17	0,10
PSA 1000 Nm ³ /h	98,04	92,29	-	0,14	0,13

In tutti i casi considerati, le prestazioni di processo risultano conformi a quanto dichiarato dalle Aziende Costruttrici; l'unica eccezione è costituita dal recupero del CH₄ del processo PSA, che risulta ben inferiore al 99% circa dichiarato da *Schmack*. Sembra ragionevole comunque che questo valore sia più basso di quello ottenibile con processi di tipo chimico come l'assorbimento con K₂CO₃, dato anche l'utilizzo di una piccola parte del metano per la fase di spurgo. È tuttavia possibile immaginare che, avendo a disposizione dati più precisi sul *carbon molecular sieve* utilizzato, sullo scambio di calore e su durata e configurazione del ciclo si potrebbero ottenere risultati maggiormente corrispondenti alle specifiche comunicate.

Per quanto riguarda le condizioni operative di ciascun processo e le dimensioni delle apparecchiature principali, esse sono riepilogate in Tabella 2.22.

Tabella 2.22 Condizioni operative e dimensionamento delle apparecchiature principali per ciascuna delle tecnologie analizzate (casi da 500 e 1000 Nm³/h)

Tecnologia	Pressione	Temperatura assorbimento/ adsorbimento	Diametro	Altezza riempimento
HPC 500 Nm³/h	Assorbitore: 8 bar Flash: 5 bar Stripper: 1 atm	70 °C	Assorbitore: 0,35 m Stripper: 0,45 m	Assorbitore: 4 m Stripper: 9 m
HPC 1000 Nm³/h	Assorbitore: 8 bar Flash: 5 bar Stripper: 1 atm	70 °C	Assorbitore: 0,40 m Stripper: 0,55 m	Assorbitore: 4 m Stripper: 9 m
PWS 500 Nm³/h	Assorbitore: 10 bar Flash: 5 bar Stripper: 1 atm	25 °C	Assorbitore: 0,65 m Stripper: 0,75 m	Assorbitore: 8,5 m Stripper: 8 m
PWS 1000 Nm³/h	Assorbitore: 10 bar Flash: 5 bar Stripper: 1 atm	25 °C	Assorbitore: 0,9 m Stripper: 0,95 m	Assorbitore: 9,5 m Stripper: 8 m
PSA 500 Nm³/h	Adsorbimento: 5,8 bar Desorbimento: 0,1 bar	32,85 °C	Letto: 0,45 m	Letto: 2,25 m
PSA 1000 Nm³/h	Adsorbimento: 4,8 bar Desorbimento: 0,1 bar	32,85 °C	Letto: 0,637 m	Letto: 2,25 m

Per tutti e tre i processi si è considerata la presenza di un pretrattamento di rimozione dell'acido solfidrico; le apparecchiature necessarie per le tecnologie HPC e PWS risultano molto simili, fatto salvo per le maggiori dimensioni delle colonne impiegate nell'assorbimento ad acqua. La portata d'acqua circolante, infatti, risulta di circa 10 volte superiore rispetto alla corrispondente di soluzione di carbonato di potassio, e dunque si potranno anche valutare delle differenze nei costi di pompaggio associati alla corrente di riciclo. Nel caso della PSA, invece, si richiede l'installazione in generale di 6 colonne contenenti particolare materiale adsorbente. Un vantaggio di questa tecnologia è legato al fatto che, a differenza delle altre, i CMS sono in grado di adsorbire eventuali tracce di N₂ ed O₂ presenti nel biogas, le quali porterebbero ad una sostanziale diminuzione dell'indice di Wobbe (definito in §1.2).

Sia HPC che PWS e PSA necessitano di una compressione del biogas alimentato; qualche differenza si potrà registrare in base all'effettiva pressione operativa. In aggiunta, il processo con K₂CO₃ necessita di energia termica per la fase di rigenerazione, mentre la *Pressure Swing Adsorption* richiede energia elettrica anche per il funzionamento della pompa da vuoto necessaria per abbassare la pressione a 0,1 bar durante il desorbimento.

Infine, mentre la corrente di CO₂ in uscita dallo *stripper* del processo HPC è sostanzialmente pura e potrebbe essere recuperata eventualmente a scopi commerciali, l'*off-gas* in uscita dagli altri due processi non presenta possibilità di riutilizzo (soprattutto nel caso PWS).

Capitolo 3

Analisi tecno-economica

In questo Capitolo viene effettuata un'analisi tecno-economica dei vari schemi impiantistici simulati nel Capitolo 2. Si trattano sia il caso di biogas prodotto da alimentazione agricola (500 Nm³/h di biogas in alimentazione al 55% vol di CH₄), sia quello di origine FORSU (1000 Nm³/h di biogas al 65% vol di CH₄). In particolare, per ciascuna alternativa vengono valutati il capitale da investire per la realizzazione dell'impianto, il costo totale del prodotto e la redditività di processo. Quest'ultima viene confrontata con quella ottenibile tenendo conto degli incentivi per biocarburanti avanzati proposti dalla bozza del nuovo Decreto Biometano discussa in §1.4.2. In questo modo è possibile evidenziare i vantaggi legati alla nuova Normativa, la cui approvazione definitiva è prevista entro dicembre 2017.

3.1 Procedura di calcolo

Prima di analizzare nello specifico la redditività delle tecnologie di *upgrading* considerate è utile descrivere la metodologia generale adottata per l'analisi economica.

3.1.1 Determinazione dei costi di installazione e di esercizio

A partire dai risultati dei casi ottimi ottenuti dalle simulazioni effettuate con Aspen Plus si sono valutati i costi di installazione (IC) e di esercizio (OC) relativi alle varie apparecchiature di processo.

Per la valutazione degli IC sono state utilizzate le correlazioni fornite da Turton *et al.* (2012). I costi di installazione delle apparecchiature, infatti, comprendono non solo il costo di acquisto delle stesse, ma anche altri fattori quali ad esempio i materiali di costruzione impiegati, il sistema di tubazioni, il lavoro necessario per l'installazione, la strumentazione di controllo ed i collegamenti elettrici. La formulazione generale è data da:

$$C_{BM} = C_p^0 \cdot F_{BM} \cdot \frac{CEPCI}{CEPCI_{2001} = 397} \quad (3.1)$$

Dove C_{BM} indica il costo di installazione dell'apparecchiatura (*bare-module cost*), C_p^0 è il costo di acquisto in condizioni standard (pressione atmosferica, acciaio al carbonio), F_{BM} costituisce il cosiddetto *bare-module factor*. Il *CEPCI*, *Chemical Engineering Plant Cost Index*, infine, rappresenta l'indice utilizzato per aggiornare il costo rispetto all'anno base per il quale sono state sviluppate le correlazioni. In questo caso, l'anno di riferimento è il 2001, con un *CEPCI*

pari a 397. Si è considerato il CEPCI relativo al 2011 fornito da Turton *et al.* e pari a 582; questo valore potrebbe discostarsi leggermente da quello dell'anno corrente, dunque le voci di costo potrebbero risultare leggermente sottostimate. Per quanto riguarda il *bare-module factor*, esso assume spesso un valore costante in base all'apparecchiatura considerata e al materiale di costruzione. Negli altri casi, invece, è espresso come:

$$F_{BM} = B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_P \quad (3.2)$$

Con B_1 e B_2 costanti legate al tipo di apparecchiatura, F_M *material factor* che tiene conto del materiale utilizzato (vale 1 per acciaio al carbonio standard) e F_P *pressure factor*, con valore diverso in base alla pressione operativa. Per non appesantire la trattazione, le diverse formulazioni di C_p^0 , insieme ai valori di F_{BM} o delle costanti che compaiono nella sua espressione matematica sono riassunte in Appendice C. Trattandosi di correlazioni americane, le voci di costo ottenute, in \$, vanno moltiplicate per il fattore di conversione da dollaro ad euro, pari a 0,8417 al 5 settembre 2017.

In particolare, per quanto riguarda gli scambiatori di calore il calcolo dell'area di scambio termico, grandezza caratteristica utilizzata per la valutazione dei costi di installazione di queste apparecchiature, è stato effettuato secondo la (3.3).

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{ml}} \quad (3.3)$$

In questo caso A rappresenta la superficie in m^2 , Q è il calore da scambiare in W (in valore assoluto), U il coefficiente globale di scambio termico in $W/(m^2 K)$ e ΔT_{ml} è la differenza di temperatura media logaritmica in K, definita, per uno scambiatore in controcorrente, come:

$$\Delta T_{ml} = \frac{[(T_{h,in} - T_{c,out}) - (T_{h,out} - T_{c,in})]}{\ln \frac{(T_{h,in} - T_{c,out})}{(T_{h,out} - T_{c,in})}} \quad (3.4)$$

Dove $T_{h,in}$, $T_{h,out}$, $T_{c,in}$, $T_{c,out}$ costituiscono le temperature di ingresso e uscita del fluido caldo e freddo, rispettivamente.

Per il calcolo del costo del fasciame delle colonne di assorbimento e stripping presenti nei processi HPC e PWS, l'altezza ricavata dalle simulazioni di Capitolo 2 è stata incrementata di 1 m in testa per l'eliminazione delle condense e di un ulteriore metro in fondo per garantire un sufficiente *holdup*. Nelle tecnologie che prevedono un *flash*, inoltre, esso è stato dimensionato in modo semplificato in base a quanto descritto da Fuente (2015). Secondo questa metodologia, è possibile considerare un tempo di residenza τ del liquido nel *flash* pari a 5 min ed in seguito raddoppiare il volume ottenuto tenendo conto anche della presenza del vapore. Il volume dell'unità (V_{flash}) è dunque dato dall'espressione:

$$V_{flash} = \frac{L_v}{\rho_L \cdot \tau} \cdot 2 \quad (3.5)$$

In questo caso, L_v è la portata volumetrica di liquido in ingresso al *flash* e ρ_L la sua densità. I valori sono stati ricavati di volta in volta dalle simulazioni effettuate in Aspen Plus. Per la determinazione di diametro D ed altezza L del *flash*, infine, si è assunto $L=4D$.

Per quanto riguarda i costi di esercizio OC, i prezzi industriali di riferimento per i principali fluidi di servizio validi nel contesto italiano sono stati forniti da *Green Methane* e sono riportati in Appendice C. Gli impianti a biogas esistenti e, conseguentemente, la fase di *upgrading* ad essi connessa, non richiedono molte fermate per manutenzione durante l'anno. Per questo motivo, nel calcolo dei costi operativi si è assunto uno *stream factor* di circa 0,94, corrispondente ad un funzionamento annuo di 8200 ore. Le *utilities* coinvolte nei tre schemi di *upgrading* analizzati sono costituite da vapore a bassa pressione (lps – *low pressure steam*), acqua di torre (mediamente disponibile a 30 °C, si scalda fino a 40 °C), acqua di pozzo (15→25 °C), acqua refrigerata (5→15 °C) ed elettricità. Quando si richiede un raffreddamento con acqua (cw – *cooling water*), la relativa portata è stata calcolata secondo la (3.6).

$$Portata\ cw\ [m^3/s] = \frac{-Q}{c_p \cdot \Delta T \cdot \rho_{H2O}} \quad (3.6)$$

Dove Q è il calore richiesto per lo scambio termico in W (negativo nel caso di un raffreddamento), c_p il calore specifico dell'acqua, 4186 J/(kg·°C), ΔT il gradiente di temperatura della cw (10 °C) e ρ_{H2O} la densità dell'acqua, assunta pari a 1000 kg/m³.

3.1.2 Investimento totale di capitale e costo totale del prodotto

Per valutare la redditività di ciascun processo si è proceduto stimando in primo luogo l'investimento totale di capitale (TCI – *Total Capital Investment*). Esso è superiore ai semplici costi di installazione delle apparecchiature ed è dato dalla somma di tre principali voci:

$$TCI\ [€] = FCI + WC + StC \quad (3.7)$$

Il capitale fisso (FCI – *Fixed Capital Investment*) è costituito dalla somma di costi diretti interni (ISBL – *Inside Battery Limits*), rappresentati sostanzialmente dai costi di installazione delle apparecchiature, ed esterni (OSBL – *Outside Battery Limits*), legati ad esempio dalla necessità di fabbricati, miglioramento del sito, impianti di servizio e terreno. Va poi aggiunta la quota di costi indiretti legata ad esempio ad ingegneria e supervisione, spese di costruzione, onorario dell'appaltatore ed eventuali spese impreviste. Il capitale di esercizio (WC – *Working Capital*) corrisponde al quantitativo di denaro richiesto per gestire quotidianamente l'impianto e viene rinnovato ogni mese grazie alla vendita del prodotto (Bezzo, 2016). Le spese di avviamento (StC – *Start-up Costs*), infine, sono dovute alla necessità di forza lavoro extra durante la messa

in marcia dell'impianto e alle eventuali modifiche di processo da effettuare al momento della costruzione. Per la valutazione dell'investimento totale di capitale si è utilizzata la correlazione semplificata proposta da Douglas (1988):

$$TCI \text{ [€]} \cong 2,36 \cdot ISBL = 1,30 \cdot FCI \quad (3.8)$$

La presente formulazione è valida a livello di *design* concettuale quale quello effettuato grazie alle simulazioni con Aspen Plus; la sua accuratezza oscilla tra il $\pm 20\text{-}30\%$. Come spiegato in precedenza, gli ISBL sono costituiti semplicemente dalla somma degli IC. Questo modello, sviluppato con particolare riferimento agli impianti petrolchimici, si basa sulle seguenti ipotesi:

- costi diretti esterni pari al 45% di quelli ISBL;
- costi indiretti pari al 25% dei costi diretti (ISBL+OSBL);
- capitale di esercizio pari al 15% del TCI;
- spese di primo avviamento pari al 10% di FCI.

Dalla (3.8), inoltre, una volta valutato l'investimento totale di capitale è possibile ricavare l'ammontare dei costi fissi (FCI). Va evidenziato che nelle situazioni analizzate non è stata attribuita alcuna voce di costo al terreno necessario alla costruzione dell'impianto; si suppone, infatti, di affiancare l'*upgrading* ad un processo di digestione anaerobica preesistente, con conseguente investimento pari a zero per la localizzazione della tecnologia. Del resto, le tecnologie HPC, PWS e PSA risultano molto compatte e necessitano di spazi dell'ordine di 5-10 m² per i livelli di produzione considerati. Se anche si tenesse conto dell'acquisto di un appezzamento di terreno di tali dimensioni, il suo costo risulterebbe irrisorio.

È stato poi valutato il costo totale del prodotto (TPC – *Total Product Cost*), ossia il quantitativo di denaro necessario per permettere all'impianto di funzionare. Esso è suddiviso in costi di produzione e spese generali (SARE), costituite da spese amministrative, costi di distribuzione e vendita ed eventuali altre spese legate alla ricerca e sviluppo. I costi di produzione, a loro volta, possono essere ripartiti in costi variabili di produzione (costi diretti o di funzionamento), legati principalmente ai costi delle materie prime, dei fluidi di servizio e ai salari degli operatori, costi fissi, indipendenti dal volume di produzione e comprendenti ad esempio l'ammortamento del capitale, imposte locali ed assicurazioni, e spese generali di produzione, tra cui la maggior parte delle spese di manutenzione, gli oneri addizionali sulle retribuzioni, gli imballaggi ed i servizi medici. Nel seguito si riporta la correlazione semplificata adottata per il calcolo del TPC (Douglas, 1988).

$$TPC_{wd} \text{ [€/anno]} \cong 1,03(\text{costo materie prime} + \text{costo utilities}) + 0,186 \cdot ISBL \\ + 2,13(\text{stipendio})(n^{\circ} \text{operatori}) + 0,025(\text{ricavi}) \quad (3.9)$$

dove TPC_{wd} è il costo totale del prodotto ad esclusione dell'ammortamento; lo stipendio massimo lordo in Italia per operatore, che è emerso da analisi dirette condotte, è pari a 22000

€/anno. Nel modello adottato, inoltre, si considerano spese generali (SARE) pari al 2,5% dei ricavi annui e spese (annue) per la manutenzione pari al 4% di FCI.

3.1.3 Procedura per l'analisi costi/benefici

Una volta definiti l'investimento totale di capitale ed il costo totale del prodotto è possibile valutare la redditività di ciascuno dei processi. Essa si basa sull'analisi dei flussi cassa (CF – *cash flow*), i quali sostanzialmente rappresentano la differenza tra somme incassate e pagate. Le assunzioni alla base del calcolo sono le seguenti:

- la vita utile dell'impianto è pari a 20 anni (coincide con la durata del periodo incentivante proposto dal nuovo Decreto Biometano);
- l'investimento viene effettuato all'anno 0 di funzionamento dell'impianto e in misura pari al 70% di FCI_L (FCI ad esclusione del terreno), mentre il 30% di FCI_L è considerato capitale proprio e non entra nel calcolo del CF. Questo valore è stato fissato considerando che al momento attuale gli istituti di credito italiani richiedono, per concedere un prestito, un capitale proprio oscillante tra il 25 ed il 35% dell'investimento da effettuare;
- al termine dell'anno k il valore contabile dell'impianto (BV_k – *book value*) è dato da:

$$BV_k = 0,7 \cdot FCI_L - \sum_{j=1}^k d_j \quad (3.10)$$

dove d_j è la quota di ammortamento definita nel seguito;

- all'anno 1 la capacità produttiva dell'impianto è del 70% (70% dei ricavi);
- la tassazione t è assunta pari al 48% ed il tasso di interesse annuo i richiesto dalla banca è posto cautelativamente pari al 5% (mediamente in Italia è del 3-4%);
- al termine della vita utile si recupera il capitale di esercizio ed anche il valore di recupero dell'impianto (S – *salvage value*). Esso deriva dalla vendita degli stabili e delle apparecchiature al termine della vita di progetto, ed è ipotizzato pari al 3% di FCI_L (Douglas, 1988).

È dunque necessario definire la quota di ammortamento: la Normativa fiscale permette di tenerne conto come di un costo a cui l'azienda è sottoposta per produrre il prodotto. Si tratta perciò di una modalità contabile secondo cui si registra nei libri aziendali il deprezzamento nel tempo di apparecchiature e fabbricati. Esso esclude il capitale di esercizio, che viene recuperato al termine della vita dell'impianto, e quello di *start-up*. Lo schema valido in Italia è il cosiddetto ammortamento a quote costanti (SL – *straight line*). La quota d_k rimane costante durante tutto il periodo di ammortamento e si può calcolare come:

$$d_k = \frac{0,7 \cdot FCI_L - S}{n} \quad (3.11)$$

In questo caso il 70% di FCI_L è la quota di capitale fisso presa in prestito dalla banca ad esclusione del terreno (il cui costo, come già detto, è trascurato). Il termine n costituisce la durata del periodo di ammortamento, il quale può essere posto ragionevolmente in 10 anni, metà della vita totale d'impianto.

Di fatto, dato che la quota d'ammortamento non entra a far parte del reddito imponibile, l'utile al netto delle tasse (U) è definibile come:

$$U = (Ricavi - TPC_{wd} - d_k)(1 - t) \quad (3.12)$$

Perciò il flusso di cassa netto (CF) generato annualmente risulta pari a:

$$CF = (Ricavi - TPC_{wd} - d_k)(1 - t) + d_k \quad (3.13)$$

Tuttavia, per poter confrontare in modo coerente entrate ed uscite monetarie avvenute durante l'intera vita dell'impianto è importante riferire tutti i flussi di cassa allo stesso istante temporale. Allo scopo è necessario introdurre il concetto di tasso di interesse, il quale, se visto dal punto di vista dell'investitore (in questo caso, la banca che effettua il prestito), rappresenta il rapporto tra la redditività di un investimento e la sua entità. Nel caso in esame risulta conveniente effettuare un'attualizzazione, ossia riferire tutti i flussi di cassa all'anno zero. Si ha perciò:

$$P_n = \frac{CF_n}{(1 + i)^n} \quad (3.14)$$

Dove P_n è il flusso di cassa attualizzato all'anno di vita dell'impianto n ed i è il saggio di interesse richiesto dalla banca per la restituzione del prestito.

Il profilo del flusso di cassa attualizzato così ottenuto permette dunque di ricavare tre utili indici per la valutazione della *profitability* del processo. Il primo di essi è il periodo attualizzato di recupero del capitale (DPBT – *discounted payback time*); si tratta del tempo richiesto per recuperare l'investimento di capitale fisso (ossia, il prestito concesso dalla banca), con tutti i flussi di cassa attualizzati al tempo zero. In generale esso può essere ritenuto accettabile se inferiore ai 5 anni (Bezzo, 2016). Il secondo indice è il cosiddetto valore attuale netto (VAN o NPV – *net present value*). Esso corrisponde alla posizione cumulativa di cassa attualizzata del progetto al termine della sua vita utile e risulta accettabile se maggiore di zero. Infine, il tasso interno di rendimento (TIR o IRR – *internal rate of return*) rappresenta il tasso di interesse massimo a cui tutti i flussi di cassa devono essere attualizzati per ottenere un VAN pari a zero al termine della vita dell'impianto. Di fatto esso non costituisce un vero e proprio indice di redditività, ma piuttosto una misura della rischiosità dell'investimento; quanto più alto è il TIR, tanto maggiore è il livello di accettabilità del progetto (Ragazzoni e Banzato, 2014). Affinché un investimento porti profitto, esso deve superare il tasso minimo di rendimento conveniente (MARR – *minimum attractive rate of return*), che in generale è prossimo al 15% nel caso di investimenti a basso rischio (Bezzo, 2016).

Questi indici, frutto dell'analisi costi/benefici (CBA – *Cost-Benefit Analysis*), sono stati valutati nel seguito sia in assenza che in presenza di incentivi. A tale proposito, si è assunto di utilizzare il biometano come combustibile per autotrazione (assimilabile a CNG – *compressed natural gas*) erogato a 200 bar, con la conseguente emissione dei Certificati di Immissione in Consumo (CIC). Inoltre, sia l'alimentazione da sottoprodotti agricoli che quella di origine FORSU permette di attribuire al biometano la denominazione di *biocarburante avanzato* e dunque di godere dello schema incentivante il più vantaggioso possibile. Per i primi 10 anni, in base a quanto stabilito nella bozza del nuovo Decreto Biometano, i CIC vengono remunerati al termine dell'anno con valore costante e pari a 375 €/CIC ogni 5 Gcal (*Double Counting*). Nei 10 anni a seguire l'unica differenza è legata al valore dei Certificati, non più costante ma soggetto alle variazioni di mercato. Si è assunto nel seguito il valore medio di vendita dei CIC registrato al termine dell'anno 2015 e pari a 291,63 €/CIC (fonte GSE).

3.2 Analisi costi/benefici per un'alimentazione di 500 Nm³/h di biogas

Seguendo la procedura descritta in §3.1.1 sono stati valutati i costi di installazione e di esercizio delle varie apparecchiature coinvolte in ciascuno dei tre processi considerati, con riferimento ad un impianto di 500 Nm³/h di biogas di origine agricola. Per quanto riguarda gli IC, tuttavia, dal semplice calcolo effettuato con le correlazioni di Turton *et al.* (2012) essi risulterebbero sottostimati: per esempio, non si terrebbe conto delle voci di costo legate alla fase di pretrattamento dell'alimentazione. Per questo motivo, pur mantenendo lo stesso contributo percentuale delle singole apparecchiature, si è deciso di considerare come investimento totale di capitale, in ciascuno dei casi, i valori riportati in letteratura per sistemi delle stesse dimensioni (Mezzadri *et al.*, 2010). Da questi si sono ricalcolati gli ISBL in base alla (3.8) e quindi le altre voci economiche secondo la metodologia spiegata in §3.1. In previsione della vendita del biometano per autotrasporto e al fine di godere della totalità dell'incentivo spettante, si è inoltre previsto di costruire una stazione di rifornimento policarburante. Il suo costo di investimento, che comprende anche la fase di compressione del biometano a 200 bar, è stato valutato pari a 300000 € (250000 € per gli impianti della “zona tecnologica” e 50000 € per l'allacciamento alla rete elettrica) (Mezzadri *et al.*, 2010). I costi di esercizio dell'impianto, ricavati dall'ottimizzazione dei consumi energetici eseguita con Aspen Plus, sono invece rigorosi.

Per il calcolo del costo totale del prodotto si è considerato un numero di operatori pari a 2: gli impianti di *upgrading* alimentati da fonti agricole, infatti, sono di piccole dimensioni e possono essere controllati in remoto senza la necessità della presenza continuativa di un addetto. Si è inoltre valutato il costo operativo di produzione del biogas, considerando come anticipato che l'impianto di digestione sia già esistente. Allo scopo, volendo far rientrare il biometano ottenuto nella categoria di biocarburante avanzato così come stabilito nel nuovo Decreto Biometano, si è supposto di utilizzare come dieta del digestore un 70% di sottoprodotti agro-zootecnici già

presenti in azienda, assunti disponibili a costo zero, in codigestione con un 30% in peso di insilato di mais. Considerando un funzionamento annuo del digestore anaerobico di 8200 h/anno, un costo colturale del mais di 1500 €/ha, con resa del terreno di 55 t/ha e rendimento energetico di 300 kWh/t, è stato possibile calcolare il fabbisogno unitario di insilato (Vismara *et al.*, 2011).

$$\text{Fabbisogno unitario insilato} = \frac{55 \frac{t}{ha} \cdot 8200 \frac{h}{anno}}{55 \frac{t}{ha} \cdot 300 \frac{kWh}{t}} = 27,33 \frac{t}{kW \cdot anno} \quad (3.15)$$

Sapendo che un impianto che produce 500 Nm³/h di biogas corrisponde, dal punto di vista di un'eventuale cogenerazione, alla produzione di 1 MWh elettrico, si è considerata una potenza da produrre a partire dal mais di 300 kW. Il costo annuale dell'insilato di mais è risultato dunque:

$$\text{Costo mais} = 1500 \frac{€}{ha} \cdot \frac{27,33 \frac{t}{kW \cdot anno}}{55 \frac{t}{ha}} \cdot 300 kW = 223635 \frac{€}{anno} \quad (3.16)$$

A questo costo è stato aggiunto quello relativo al trasporto che, ipotizzando una distanza dal luogo di produzione tra i 15 e 30 km, corrisponde mediamente a 4 €/t (Vismara *et al.*, 2011). Si è dunque calcolato il quantitativo annuale di insilato di mais necessario dividendo il suo rendimento energetico per i 300 kWh necessari e moltiplicando quanto ricavato per le 8200 h/anno di funzionamento. Si è in questo modo ottenuta una portata di 8200 t/anno di mais, e conseguentemente, un costo di trasporto di 32800 €/anno. Si è infine valutato il quantitativo annuale complessivo di dieta necessaria per la produzione continuativa di 500 Nm³/h di biogas, sapendo che la portata di mais ottenuta corrisponde al 30% del totale. È stata dunque ricavata la necessità di 27333 t/anno di insilato e reflui agro-zootecnici. Dividendo la somma dei costi colturali e di trasporto per questo valore, si è ottenuto un costo complessivo della materia prima pari a circa 9,38 €/t.

Infine, è stato considerato anche il contributo legato ai costi diretti di gestione e manutenzione dell'impianto di DA. Si è adottato cautelativamente il valore riferito ad impianti di dimensioni leggermente inferiori, 750 kWh elettrici, pari a 0,04 €/kWh elettrico (Vismara *et al.*, 2011). Moltiplicando questo valore per la taglia impiantistica considerata (500 Nm³/h di biogas oppure 1000 kWh elettrici) e le ore di funzionamento annue si è ottenuta una voce di costo pari a 328000 €/anno. La somma delle tre voci appena presentate, ossia il costo colturale, il costo di trasporto ed i costi diretti di gestione e manutenzione dell'impianto di digestione, costituisce il costo di produzione del biogas (il costo della "materia prima" da inserire nella formula di calcolo del TPC_{wd}), per ciascuna delle tecnologie confrontate.

Nel seguito si esaminano più nello specifico i risultati relativi ai tre diversi schemi impiantistici.

3.2.1 Processo HPC (500 Nm³/h di biogas)

La ripartizione dei costi di installazione e di esercizio delle varie apparecchiature per una alimentazione di 500 Nm³/h di biogas è riportata in Figura 3.1 (a) e (b). Come già detto, pur calcolando ISBL relativi alla sola fase di *upgrading* di 252137 €, si è assunto il valore cautelativo di 448051 € ricavato dal TCI riportato in letteratura (Mezzadri *et al.*, 2010) per impianto di assorbimento chimico.

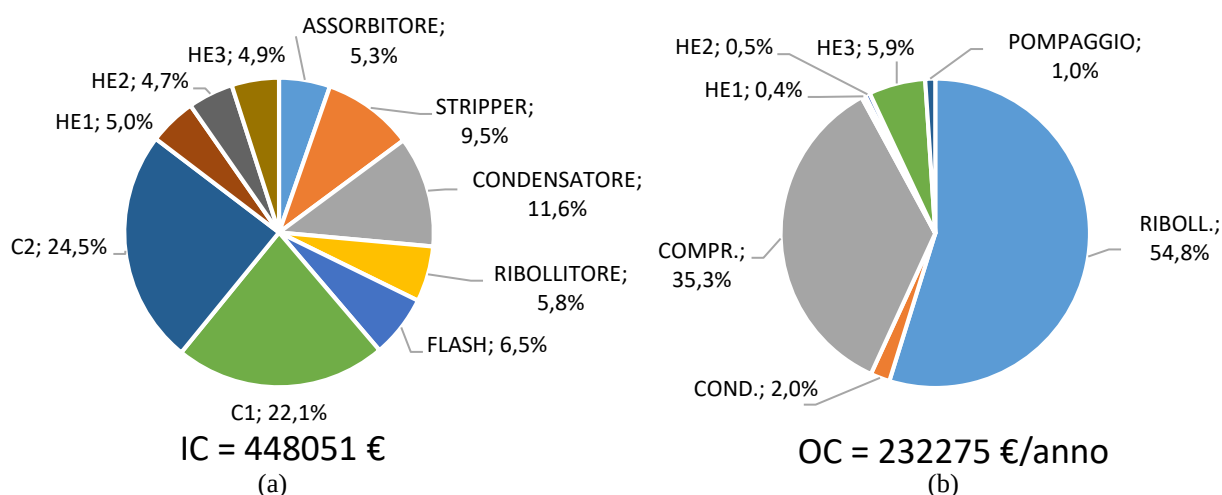


Figura 3.1 Ripartizione dei costi di installazione (IC) (a) e di esercizio (OC) (b) per il processo HPC con alimentazione da 500 Nm³/h di biogas al 55% di CH₄

I grafici riportati si riferiscono ai costi IC e OC della semplice fase di *upgrading*; l'aggiunta della stazione di rifornimento (che comprende anche la compressione del biometano a 200 bar) pesa per il 22,1% sui costi totali di installazione (che diventano pari a 575169 €) e 22,1% su quelli di esercizio complessivi (che aumentano a 298321 €). Di fatto, gli ISBL totali ottenuti dal riferimento citato non si discostano eccessivamente da quanto ricavato con le correlazioni, aggiungendovi il contributo di compressione a 200 bar, (413206 €) e la differenza è facilmente imputabile alle assunzioni semplificative effettuate. Il costo di installazione della pompa di ricircolo della soluzione salina è trascurabile e non è stato dunque considerato nell'analisi. Per il calcolo del volume del *flash*, si è considerata una portata volumetrica di liquido di 6,52 m³/h, ottenendo, secondo la (3.5), un volume richiesto di 1,09 m³ (L = 0,70 m, D = 2,80 m). Le richieste energetiche dei compressori e della pompa utilizzata per ricircolare la soluzione rigenerata all'assorbitore sono state ricavate dai risultati della simulazione, come anche il calore necessario per i vari scambiatori. Per quanto riguarda i coefficienti di scambio adottati, si è utilizzato un U di 1000 W/(m² K) per il raffreddamento con acqua della soluzione e di 160 W/(m² K) per il raffreddamento con cw di correnti gassose (Sinnott, 2005). Per la condensazione parziale effettuata in testa alla colonna di stripping, non trovando indicazioni esplicite in altri testi, si è adottato cautelativamente il valore di U fornito da Douglas (1988) e

pari a $170 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$. Infine, per il calcolo della superficie di scambio termico necessaria per il ribollitore, si è assunto un valore medio del calore scambiabile per unità di superficie di $40 \text{ kW}/\text{m}^2$ (Sinnott, 2005). La portata di vapore necessaria per portare ad ebollizione il fondo della colonna è stata ottenuta come rapporto tra il calore necessario (in kW) e il calore latente del lps (circa 2100 kJ/kg considerando una pressione di 5-7 bar). Come si può notare dal grafico di Figura 3.1 (a), i principali costi di installazione sono legati alla compressione bistadio del biogas in alimentazione ($C1+C2$, per il 46,6%) e alla colonna di stripping, cui è imputabile in totale il 26,9% degli IC considerando che essa è costituita dallo *stripper* vero e proprio, dal condensatore e dal ribollitore. Come già discusso nel Capitolo 2, dal punto di vista operativo le spese di energia termica per il ribollitore risultano elevate; un importante contributo è anche quello legato alla fase di compressione del biogas.

L'analisi costi/benefici con riferimento alla riconversione di impianti di DA agricoli volti alla produzione di $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas è stata effettuata secondo quanto descritto in §3.1.2 e §3.1.3. Per quanto riguarda i ricavi, si è assunto un prezzo di vendita del biometano alla pompa di $0,792 \text{ €/kg}$ (riferito al termine del 2012, fonte: Snam rete gas). Si tratta del valore più recente a disposizione al netto dei costi legati alla tassazione italiana. Esso è stato moltiplicato per i $233,88 \text{ kg/h}$ di biometano prodotti, come ricavato dalla simulazione in Aspen Plus. Le voci economiche fino ad ora citate ed inserite nel calcolo del flusso di cassa sono riassunte in Tabella 3.1, mentre il foglio di calcolo utilizzato per valutare gli indici di redditività è riportato in Appendice C.

Tabella 3.1 Elenco delle voci economiche per il processo HPC
($500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas in alimentazione)

Costi diretti ISBL	575169 €
TCI	1357400 €
FCI = FCI_L	1044154 €
70% FCI_L (prestito)	730908 €
WC	203610 €
StC	104415 €
S	31325 €
Costo materie prime	584435 €/anno
Costo utilities	298321 €/anno
TPC	1143041 €/anno
Ricavi	1324072 €/anno

Con questi valori, si è ottenuto il diagramma del flusso di cassa cumulativo riportato in Figura 3.2. Ad esso è sovrapposto il corrispondente grafico ricavato applicando lo schema incentivante proposto dal nuovo Decreto Biometano, se il bio- CH_4 è classificato come biocarburante avanzato (§3.1.3). A questo proposito, si è valutato grazie ad Aspen Plus il potere calorifico inferiore a 15 °C e 1 atm di una corrente gassosa contenente il 98,7% vol di CH_4 , pari a 11534

kcal/kg, e lo si è moltiplicato per le 8200 h/anno e la portata massiva oraria di biometano. Si è poi diviso quanto ottenuto per le 5 Gcal da immettere per un CIC ed arrotondato per difetto il numero ottenuto, ricavando il numero di CIC valorizzati al termine dell'anno. La remunerazione dei CIC considerata è descritta in §3.1.3.

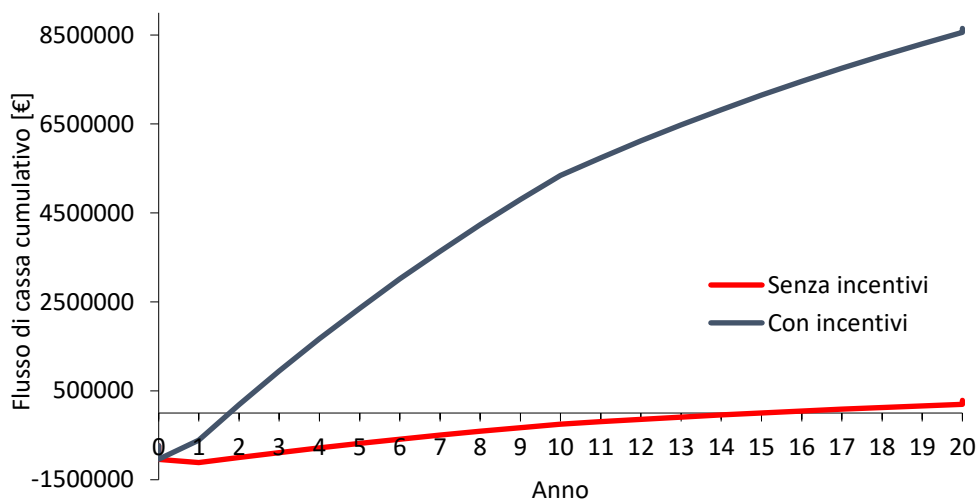


Figura 3.2 Diagramma del flusso di cassa cumulativo attualizzato per il processo HPC (alimentazione = 500 Nm³/h di biogas) con e senza incentivi

In assenza di incentivi, la situazione non appare particolarmente favorevole: il DPBP è di circa 15 anni, ben superiore ai 5 anni massimi consigliati. Il valore ottenuto scenderebbe a circa 9,5 anni se non si prevedesse l'installazione della stazione di rifornimento. Il VAN al termine della vita dell'impianto è comunque positivo, sebbene basso, attestandosi a 285325 €, ma il TIR è di solo il 7,7%, inferiore al 15% minimo indicato in generale per un investimento a basso rischio. Del resto, TCI e TPC risultano piuttosto elevati, in particolare a causa dell'alta richiesta di energia termica al ribollitore. Per questo motivo, il recupero del capitale investito avviene piuttosto lentamente.

Decisamente diversa è la soluzione in presenza di incentivi: a fronte dell'ottenimento di 2699 CIC il primo anno (capacità produttiva dell'impianto=70%) e di 3856 CIC negli anni successivi, si assiste ad un recupero del capitale pressoché immediato, in circa 1,7 anni. Il VAN al termine dell'anno 20 diventa di 8648588 €, con un corrispondente TIR del 67,8%.

3.2.2 Processo PWS (500 Nm³/h di biogas)

Anche in questo caso si riassume la distribuzione percentuale di costi di installazione e di esercizio in Figura 3.3. Come nel primo caso, si è preferito assumere il valore di ISBL ottenuto dal TCI di letteratura (Mezzadri et al., 2010) e riferito a un impianto PWS dell'azienda *Malmberg* che tratta 500 Nm³/h di biogas. Nei grafici a torta non si tiene conto delle voci di costo connesse alla compressione del biometano a 200 bar per l'utilizzo come CNG e della

conseguente previsione di una stazione di servizio policarburante. Queste ultime influirebbero per il 18,5% sugli IC totali (687924 €) e per il 29,6% per gli OC complessivi (199360 €/anno). Per il calcolo delle dimensioni del *flash* si è considerata un'alimentazione di 78,91 m³/h di acqua arricchita, ricavando in base alla (3.5) un volume necessario di 13,15 m³ (L = 6,45 m, D = 1,61 m). Si tratta di un'unità molto più grande della corrispondente ottenuta per il processo di assorbimento con carbonato di potassio.

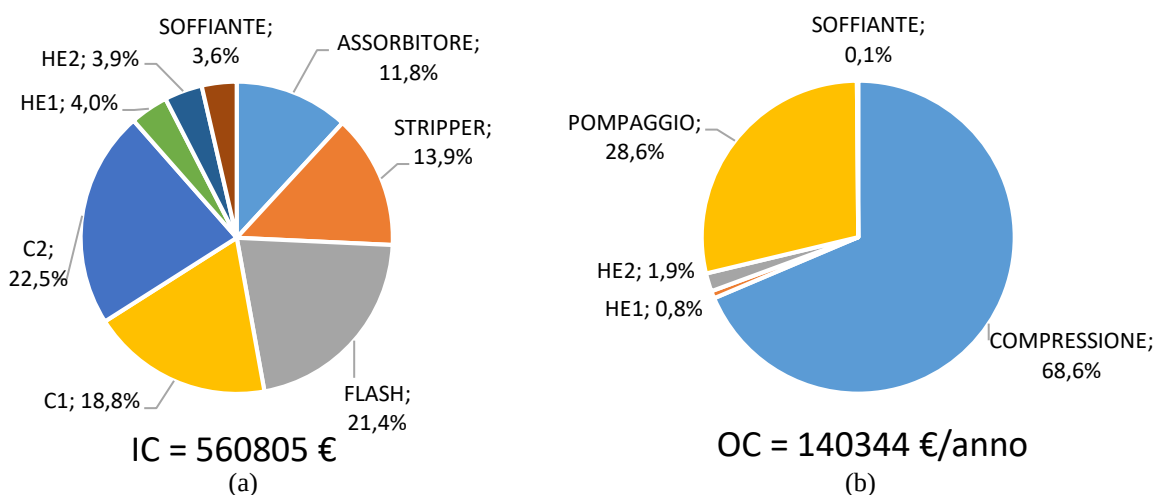


Figura 3.3 Ripartizione dei costi di installazione (IC) (a) e di esercizio (OC) (b) per il processo PWS con alimentazione da 500 Nm³/h di biogas al 55% di CH₄

In questo caso, sebbene i compressori continuino a pesare consistentemente sui costi di installazione totali, anche le colonne di assorbimento, stripping ed il *flash* contribuiscono ai costi in modo considerevole. Ciò è dovuto alle maggiori dimensioni rispetto alle corrispondenti apparecchiature utilizzate nel processo HPC a causa della necessità per l'assorbimento di una portata d'acqua di circa 10 volte superiore rispetto a quella di soluzione salina. Per quanto riguarda la valutazione del costo di installazione associato alla soffiante presente nel comparto di rigenerazione, sebbene la portata d'aria da insufflare sia pari a 0,12 m³/s, si è inserita nella correlazione di costo la portata minima di 1 m³/s. Questo limite inferiore è dettato solamente da questioni matematiche; la correlazione, infatti, comprende un termine logaritmico negativo che, nel caso di capacità inferiori a 1, porterebbe a risultati non ragionevoli. Inoltre, data la portata molto piccola d'aria rispetto all'acqua da rigenerare, si sono ottenute grazie ad Aspen Plus perdite di carico inferiori al kPa, le quali non comportano incrementi al costo di installazione ($F_P = 1$).

I coefficienti U adottati per il calcolo delle varie aree di scambio sono gli stessi di §3.2.1. Anche qui è stato trascurato il costo di installazione della pompa e, inoltre, dello scambiatore "HE3", responsabile di una diminuzione della temperatura di solo qualche decimo di grado. Con riferimento ai costi operativi, in questo caso il contributo principale è quello legato alla

compressione, seguito dal pompaggio dell'acqua di ricircolo, che presenta portata molto elevata.

L'analisi costi/benefici della tecnologia PWS con alimentazione di tipo agricolo è stata effettuata allo stesso modo di §3.2.1. Dato il recupero del metano leggermente inferiore rispetto a quello del caso HPC (99,08% contro il 99,97%), si è ottenuta una portata di biometano al 98,70% vol di CH₄ pari a 202,06 kg/h. Le principali voci economiche utili per l'analisi successiva sono riportate in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 Elenco delle voci economiche per il processo PWS (500 Nm³/h di biogas in alimentazione)

Costi diretti ISBL	687924 €
TCI	1623500 €
FCI = FCI_L	1248846 €
70% FCI_L (prestito)	874192 €
WC	243525 €
StC	124885 €
S	37465 €
Costo materie prime	584435 €/anno
Costo utilities	199360 €/anno
TPC	1061788 €/anno
Ricavi	1312245 €/anno

I diagrammi dei flussi di cassa attualizzati cumulativi per i casi con e senza incentivi sono sovrapposti in Figura 3.4, mentre i relativi fogli di calcolo sono riportati in Appendice C.

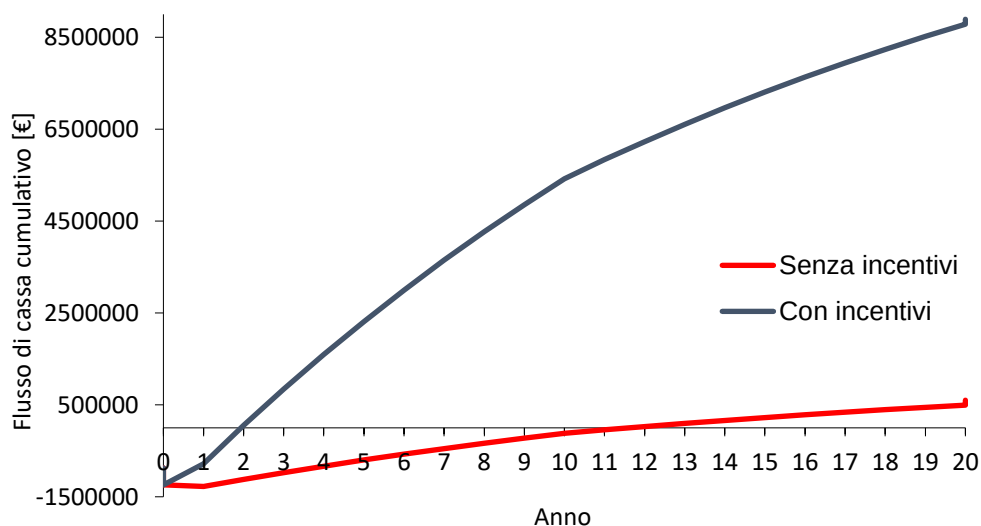


Figura 3.4 Diagramma del flusso di cassa cumulativo attualizzato per il processo PWS (alimentazione = 500 Nm³/h di biogas) con e senza incentivi

In assenza di incentivi, il DPBT del processo ad acqua con alimentazione $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas è di circa 11,2 anni, inferiore a quanto ottenuto per il processo HPC corrispondente (circa 15 anni). Ciò è dovuto, in particolare, all'inferiore costo totale del prodotto; nel caso PWS, infatti, non si richiede energia termica nella fase di rigenerazione. Il VAN al termine del ventesimo anno è di 601514 € ed il TIR è pari al 9,7%, comunque inferiore al 15% minimo consigliato. L'investimento appare chiaramente conveniente solo applicando uno schema incentivante; dalla seconda curva in Figura 3.4, infatti, risulta un tempo attualizzato di recupero del capitale di due anni. Il valore attuale netto corrispondente è pari a 8890998 €, mentre il tasso interno di rendimento aumenta fino al 60,5%. Nonostante il processo, dunque, risulti redditizio grazie all'applicazione degli incentivi, gli indici ottenuti sono leggermente inferiori rispetto a quelli dell'analogo caso HPC, ribaltando la situazione che si era vista in loro assenza. La motivazione di ciò è legata alla più bassa portata di biometano prodotta con il processo PWS: considerando sempre un PCI del bio- CH_4 al 98,70% pari a 11534 kcal/kg, si sono ottenuti 2675 CIC per il primo anno (70% della capacità produttiva) e 3822 per quelli a seguire. L'incentivo corrisposto annualmente all'impianto è perciò inferiore a quello del caso HPC, causando la leggera differenza riscontrata negli indici di redditività.

3.2.3 Processo PSA ($500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas)

L'impianto della tecnologia PSA risulta diverso dai precedenti e consta di sei colonne alte 2,25 m per un diametro di 0,45 m. Il costo del materiale adsorbente è stato calcolato secondo le informazioni fornite da *Schmack Carbotech*, la quale ha indicato un'influenza dei costi dei CMS pari all'11-14% sui costi di installazione totali nel caso di impianti di piccole-medie dimensioni. Si è dunque assunto un costo totale dei carboni attivi pari al 12% degli ISBL. Trattandosi di un processo ad oscillazioni di pressione, oltre al costo dei letti adsorbenti (compresi i CMS), della fase di compressione e della pompa da vuoto (assimilabile, come correlazione di costo, ad un compressore), è stato necessario prevedere un serbatoio di *buffer* per il biometano in uscita. Nel tempo, infatti, la concentrazione di CH_4 in uscita dal letto varia e tutte le prestazioni fino ad ora citate sono riferite alle composizioni medie integrali. Si è dunque valutato che, nel tempo di metà ciclo, il serbatoio deve essere in grado di contenere quanto viene prodotto da tre colonne che operano in parallelo. Dato un totale di 0,243 kmol di gas mediamente al 98% di CH_4 in uscita per colonna, con densità di $0,230 \text{ kmol/m}^3$ (a 5,8 bar), si è stimato un volume totale necessario di $3,05 \text{ m}^3$. Per il calcolo delle aree di scambio termico necessarie nelle correlazioni di costo degli scambiatori di calore si sono utilizzati gli stessi coefficienti U elencati in §3.2.1. In Figura 3.5 si riporta la distribuzione percentuale delle voci di costo di installazione e di esercizio. Come in precedenza i valori finali degli IC sono stati ricavati dai TCI presenti in letteratura, maggiormente cautelativi rispetto a quelli inizialmente calcolati (Mezzadri *et al.*, 2010).

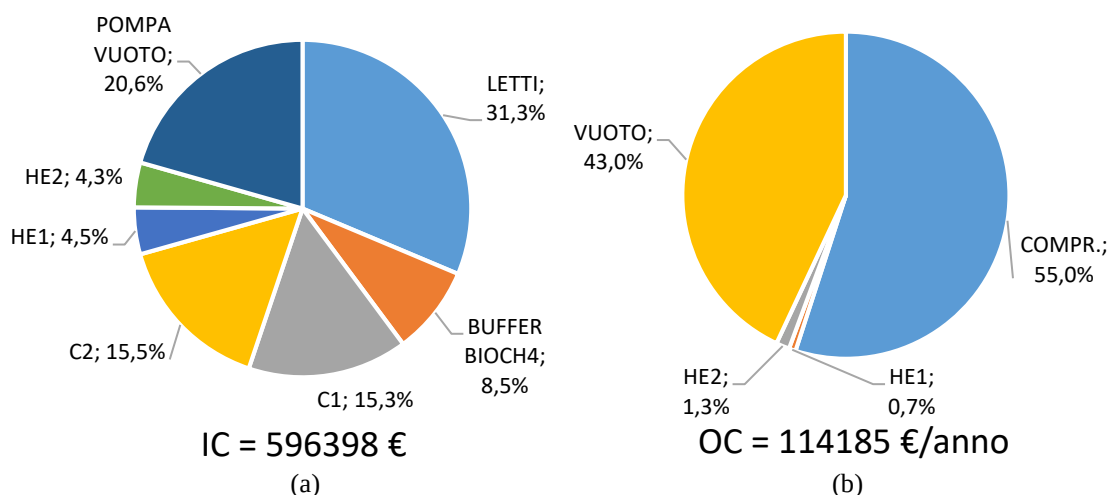


Figura 3.5 Ripartizione dei costi di installazione (IC) (a) e di esercizio (OC) (b) per il processo PSA con alimentazione da 500 Nm³/h di biogas al 55% di CH₄

Dai grafici a torta è esclusa la compressione a 200 bar per l'utilizzo come combustibile per autotrazione; l'aggiunta di un compressore a tre stadi e della stazione di servizio influirebbe per il 17,6% degli IC totali (723517 €), e per il 36,9% sugli OC complessivi (181089 €/anno). La presenza dei sei letti, insieme al CMS che ne costituisce il riempimento, pesa per il 31,3% sui costi di installazione; assume importanza inoltre la voce legata alla pompa da vuoto e ai compressori.

La portata di biometano puro al 98% molare prodotta, considerando un recupero del CH₄ del 90,29%, è pari per questo processo a 188,67 kg/h. Le principali voci utili per effettuare l'analisi economica sono riassunte in Tabella 3.3, dove è inclusa anche la previsione di una stazione di servizio.

Tabella 3.3 Elenco delle voci economiche per il processo PSA (500 Nm³/h di biogas in alimentazione)

Costi diretti ISBL	723517 €
TCI	1707500 €
FCI = FCI_L	1313462 €
70% FCI_L (prestito)	919423 €
WC	256125 €
StC	131346 €
S	39404 €
Costo materie prime	584435 €/anno
Costo utilities	181089 €/anno
TPC	1047415 €/anno
Ricavi	1225272 €/anno

I fogli di calcolo utilizzati per il calcolo del CF, senza e con incentivi, sono riportati in Appendice C. I corrispondenti diagrammi del flusso di cassa cumulativo attualizzato sono invece evidenziati da Figura 3.6.

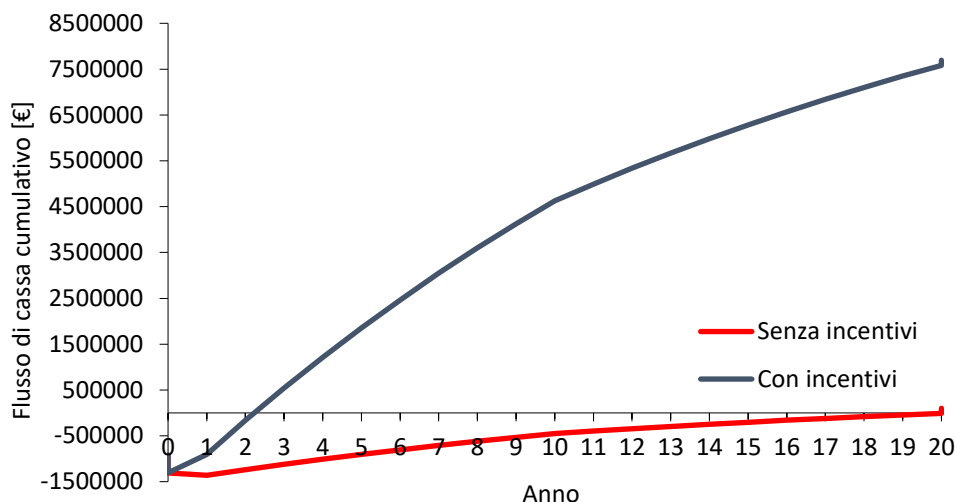


Figura 3.6 Diagramma del flusso di cassa cumulativo attualizzato per il processo PSA (alimentazione = 500 Nm³/h di biogas) con e senza incentivi

In questo caso il tempo attualizzato di recupero del capitale senza tenere conto di incentivi è pari a circa 19 anni. Il VAN ottenuto al termine del ventesimo anno di esercizio è di soli 101196 €, mentre il TIR è uguale al 5,8%. Questi valori testimoniano la mancata convenienza dell'investimento in assenza di uno schema incentivante adeguato: tuttavia, va precisato che, in questo caso, non si sono riuscite a riprodurre le esatte prestazioni in termini di recupero del CH₄ dichiarate da *Schmack Carbotech* a causa delle limitazioni spiegate in §2.3. Gli indici di redditività ottenuti, dunque, risultano decisamente cautelativi e potrebbero migliorare raggiungendo un recupero del CH₄ del 99% come dichiarato dall'azienda fornitrice del sistema PSA.

Tenendo conto degli incentivi la situazione si modifica: l'investimento viene recuperato in circa 2,2 anni, ottenendo un valore attuale netto al termine della vita utile dell'impianto di 7694591 € ed un corrispondente tasso interno di rendimento del 52,0%. Questi valori sono molto favorevoli, sebbene leggermente peggiori rispetto a quelli ottenuti per le alte due tecnologie. Ciò è legato, come già detto, al recupero del metano, che è più basso rispetto agli altri due casi: in base ai risultati della simulazione e tenendo conto di un potere calorifico inferiore a 15 °C di 11317 kcal/kg (CH₄ = 98% vol), si è valutato di ricevere 2451 CIC il primo anno (70% della capacità produttiva) e 3501 CIC/anno per i successivi 19 del periodo incentivante.

3.2.4 Confronto tra gli schemi di upgrading per 500 Nm³/h di biogas

A conclusione del Paragrafo si riporta una tabella riassuntiva degli indici di redditività ottenuti per le tre tecnologie analizzate, con riferimento ad un'alimentazione da 500 Nm³/h di biogas al 55% vol di CH₄.

Tabella 3.4 Confronto tra gli indici di redditività ottenuti per le tre tecnologie analizzate, senza e con incentivi (500 Nm³/h di biogas in alimentazione)

Tecnologia	Senza incentivi			Con incentivi		
	DPBT [anni]	VAN [€]	TIR [%]	DPBT [anni]	VAN [€]	TIR [%]
HPC	15	285325	7,7	1,7	8648588	67,8
PWS	11,2	601514	9,7	2	8890998	60,5
PSA	19	101196	5,8	2,2	7694591	52,0

In assenza degli incentivi previsti dalla bozza del nuovo Decreto Biometano l'aggiunta dell'*upgrading* e di una stazione di rifornimento policarburante ad un impianto biogas preesistente non risultano convenienti. Gli indici sono più favorevoli per il processo PWS, il quale presenta TCI e TPC intermedi rispetto alle altre due soluzioni impiantistiche. Diversamente, aggiungendo il contributo dell'incentivo per la produzione di biocarburante avanzato tutti e tre gli investimenti risultano redditizi. In questo secondo caso la profittabilità del processo HPC è leggermente superiore a quella del PWS grazie ad una portata di biometano prodotto maggiore e quindi a un superiore rilascio di CIC. Del resto, i processi di assorbimento chimico rappresentano le tecnologie di *upgrading* in grado di garantire i recuperi del CH₄ più alti possibili (>99,95%). Il VAN al termine della vita dell'impianto è comunque lievemente più basso di quello registrabile con il corrispondente processo PWS ma ciò è facilmente imputabile all'alto valore dei costi di esercizio per il caso HPC.

In entrambi i casi la tecnologia PSA risulta sfavorita, sebbene i suoi indici non si discostino di molto da quelli degli altri processi. La prima motivazione è legata al fatto che il costo totale dell'investimento risulta molto più elevato che negli altri due casi; la stessa *Schmack Carbotech* afferma che un impianto PSA è conveniente soprattutto per grosse taglie impiantistiche (possibilmente attorno ai 1000 Nm³/h di biogas). Inoltre, a causa del recupero del CH₄ ottenuto mediante la simulazione con Aspen Adsorption inferiore rispetto al 99% dichiarato dall'azienda (pari a 90,29%), i ricavi risultano sottostimati. Un punto di forza di quest'ultima tecnologia è comunque legato ai bassi costi di esercizio (e, conseguentemente, TPC), inferiori rispetto a quelli del processo PWS e, soprattutto, HPC.

Va sottolineato, comunque, che gli indici ottenuti risultano molto ottimistici: ci si è infatti posti nelle condizioni il più favorevoli possibili, supponendo di avere già a disposizione un digestore anaerobico funzionante e che l'intero fabbisogno di reflui zootecnici sia disponibile in loco senza costi aggiuntivi. Altre fonti, in assenza queste ipotesi semplificative, riportano tempi di recupero del capitale tenendo conto degli incentivi dell'ordine dei 4-6 anni (Banzato, 2017).

3.3 Analisi costi/benefici per un'alimentazione di 1000 Nm³/h di biogas

Analoghe considerazioni a quelle riportate in §3.2 sono state effettuate anche per un'alimentazione di 1000 Nm³/h di biogas con origine dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) contenente il 65% di CH₄. Anche in questo caso, per evitare di sovrastimare eccessivamente gli indici di redditività, ci si è riferiti a dati di investimento totale di capitale riportati in letteratura (Mezzadri *et al.*, 2010), leggermente più alti rispetto a quelli ricavati applicando le correlazioni di Turton *et al.*, 2012. Questi risultati iniziali sono stati comunque utili per fornire un'indicazione sul peso relativo delle varie voci di costo. Dai TCI di letteratura si sono ricalcolati gli IC (coincidenti con gli ISBL) riportati nel seguito. Si è inoltre considerata la costruzione di una stazione di servizio policarburante (con annessa anche la fase di compressione del biometano a 200 bar), il cui costo TCI ammonta in totale a 375000 €, 300000 € per gli impianti della “zona tecnologica” e 75000 € per l'allacciamento alla rete elettrica (Mezzadri *et al.*, 2010), ed è comune a tutte le tecnologie. È stato considerato un numero di operatori presenti in impianto pari a 5, corrispondente alla presenza di un addetto per turno, valutando ferie, permessi e malattie. Esso è maggiore di quello adottato nel caso di impianti di *upgrading* agricoli, che presentano dimensioni inferiori e sono più facilmente controllabili. Per quanto riguarda il “costo della materia prima”, in questo caso si è valutata la necessità di un apporto di 67650 t/anno di FORSU, assumendo una resa in biogas di 121,2 Nm³/t (Romanello, 2014). Differentemente dal caso di alimentazione agricola, che presentava costo unitario della dieta pari a 9,38 €/t, l'alimentazione utilizzata in generale non costituisce un costo ma piuttosto un ricavo: in Italia gli impianti che si occupano di smaltire la FORSU ricevono, al momento del conferimento, 60 €/t per la frazione verde e 85 €/t per i sacchetti umidi, con una media ponderata di circa 80 €/t. Considerando un costo di trasporto del materiale di circa 10 €/t, si perviene ad un ricavo unitario derivante dal conferimento della FORSU di 70 €/t per l'impianto a biogas. Questa stima, tuttavia, porta a considerazioni eccessivamente ottimistiche; nel seguito, quindi, vengono effettuati alcuni studi di sensitività sul tempo attualizzato di recupero del capitale in funzione del costo unitario della FORSU, con riferimento al processo HPC. Vi è, inoltre, incertezza anche nella valutazione dei costi di gestione e manutenzione dell'impianto di digestione anaerobica che tratta FORSU: in mancanza di dati relativi al sistema in esame, si è assunto in prima battuta il costo di 4 €/kWh elettrico trovato per un'alimentazione agricola (Vismara *et al.*, 2011), pervenendo ad un totale di 656000 €/anno (1000 Nm³/h di biogas corrispondono a circa 2000 kWh elettrici). Infatti, la fase di pretrattamento della FORSU risulta maggiormente impegnativa della corrispettiva per dieta agricola; inoltre, talvolta la digestione anaerobica di questa frazione viene effettuata in termofilia invece che mesofilia. Si è perciò effettuato uno studio di sensitività anche in base al costo totale di gestione e manutenzione dell'impianto di DA ed esso è presentato in §3.3.1.

3.3.1 Processo HPC (1000 Nm³/h di biogas)

Con riferimento al caso di un'alimentazione di biogas di 1000 Nm³/h al 65% vol di CH₄, la ripartizione relativa percentuale dei costi di installazione e di esercizio ottenuta risulta piuttosto simile a quella di §3.2.1. Per questo motivo, i relativi grafici a torta sono riportati in Appendice C evitando di appesantire la trattazione. In questo secondo caso, la stazione di servizio pesa per il 19,4% sugli IC complessivi (818263 €) e per il 27,1% sul totale di esercizio (547174 €/anno). Il volume dell'unità *flash* ottenuto è pari a 1,73 m³ (L=0,82 m, D=3,28 m), a fronte di una portata di liquido in ingresso di 10,40 m³/h.

Il TCI ricavato da letteratura è di 1931100 € e le altre voci economiche sono state ricavate come spiegato in §3.1. Si è dunque valutata, come anticipato ad inizio Capitolo, l'influenza del costo unitario della FORSU sul tempo attualizzato di recupero del capitale, considerando diversi valori per il costo diretto di gestione e manutenzione dell'impianto di digestione anaerobica, che concorre anch'esso alla voce "costo delle materie prime" da inserire nella correlazione per il TPC_{wd}. Il risultato è visibile in Figura 3.7.

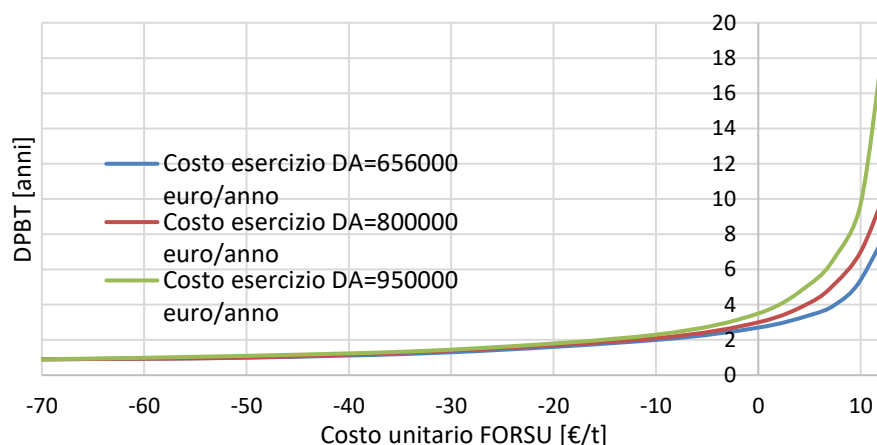


Figura 3.7 DPBT in funzione del costo unitario della FORSU e dei costi diretti di gestione e manutenzione della fase di digestione anaerobica (riferito al processo HPC)

Dalla figura è possibile notare l'altissima sensibilità del DPBT ai costi della FORSU: il tempo di recupero del capitale varia tra circa 1 e 2 anni nel caso in cui essa costituisca un guadagno, mentre cresce rapidamente supponendo che essa abbia costo molto maggiore di zero. Vi è inoltre una forte incertezza nel costo da attribuire alla gestione e manutenzione della fase di digestione anaerobica: considerando un costo unitario della dieta di 12,5 €/t, ad esempio, il DPBT passa da poco più di 8 anni (costo esercizio DA=656000 €/anno) a 10,5 (costo esercizio DA=800000 €/anno) o addirittura 20 (costo esercizio DA=950000 €/anno). Nel seguito e per tutte le tre tecnologie analizzate, dunque, si è deciso cautelativamente di impostare un costo di gestione e manutenzione dell'impianto biogas di 800000 €/anno, superiore a quello ricavabile dai dati per dieta agricola. Inoltre, si è assunto di avere a disposizione la FORSU a costo zero. Le principali voci economiche necessarie per l'analisi CBA sono riassunte in Tabella 3.5.

Tabella 3.5 *Elenco delle voci economiche per il processo HPC (1000 Nm³/h di biogas in alimentazione)*

Costi diretti ISBL	818263 €
TCI	1931100 €
FCI = FCI_L	1485462 €
70% FCI_L (prestito)	1039824 €
WC	289665 €
StC	1485462 €
S	44564 €
Costo materie prime	800000 €/anno
Costo utilities	574136 €/anno
TPC	1880086 €/anno
Ricavi	3129170 €/anno

I ricavi sono stati calcolati moltiplicando la portata di biometano prodotto, pari a 481,83 kg/h, per le ore annue di funzionamento (8200 h/y) e il prezzo di vendita del bio-CH₄, pari a 0,792 €/kg. Il flusso di cassa ottenuto in base a queste ipotesi è riportato in Figura 3.8, mentre i fogli di calcolo utilizzati si trovano in Appendice C.

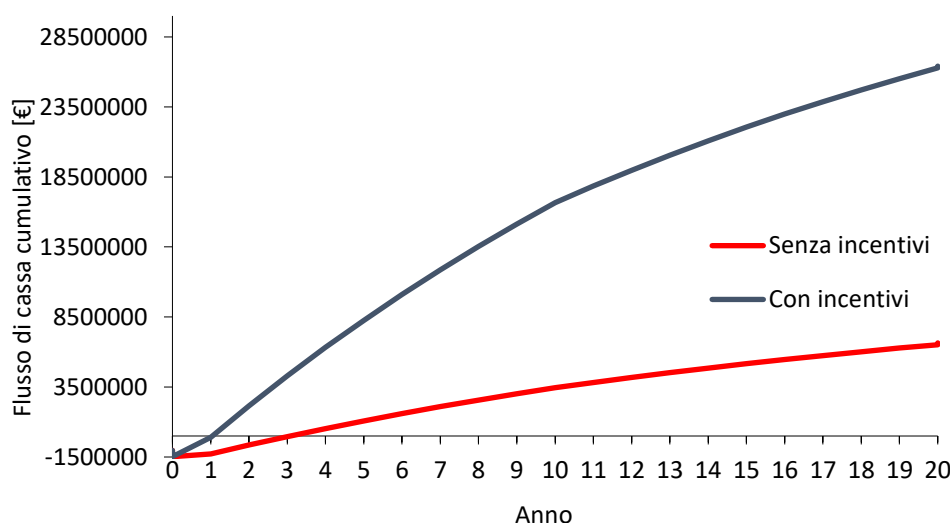


Figura 3.8 *Diagramma del flusso di cassa cumulativo attualizzato per il processo HPC (alimentazione = 1000 Nm³/h di biogas) con e senza incentivi*

In questo caso, la situazione appare relativamente favorevole anche in assenza di incentivi, con un DPBT di 3 anni. Il VAN al termine del ventesimo anno risulta di 6646421 €, con un TIR del 37,9% (dunque maggiore del 15% minimo consigliato). Questa maggiore redditività del processo rispetto al corrispondente impianto di taglia inferiore è legata innanzitutto all'effetto scala registrato nei costi di installazione, che, come prevedibile, non raddoppiano rispetto agli investimenti da effettuare per trattare 500 Nm³/h di biogas. Inoltre, si è assunto che la FORSU presenti costo zero, diversamente da quanto fatto per la dieta agricola. I ricavi, infine, sono più

che doppi rispetto al corrispondente caso da 500 Nm³/h di alimentazione, dato che il biogas in ingresso è maggiormente concentrato in CH₄ (65% vol contro il 55% precedente). In presenza degli incentivi descritti in §3.1.3, invece, il recupero del capitale avviene in un solo anno. Il VAN finale corrisponde a 26413679 € e il TIR raggiunge il 128,5%, testimoniando l'altissima convenienza dell'investimento. I CIC ottenuti ammontano a 6379 il primo anno, in cui l'impianto ha capacità produttiva del 70%, e a 9114 per gli anni successivi.

In Figura 3.9 si rappresenta il confronto tra l'andamento del DPBT in funzione del costo unitario della FORSU in assenza e in presenza di incentivi.

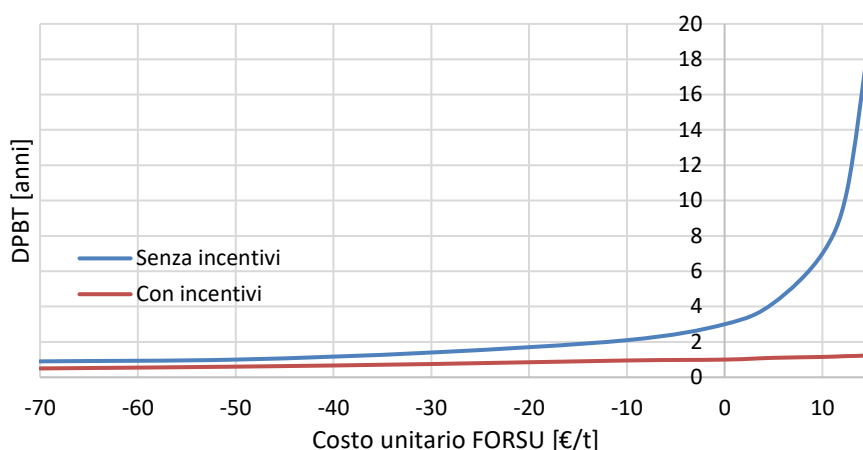


Figura 3.9 DPBT in funzione del costo unitario della FORSU senza e con incentivi (costo di gestione e manutenzione DA=800000 €/anno) per il processo HPC con alimentazione 1000 Nm³/h di biogas

Con l'applicazione dei consistenti incentivi per biocarburanti avanzati corrispondenti al rilascio di un CIC ogni 5 Gcal immesse in consumo, il tempo di recupero del capitale rimane pressoché costante anche a fronte di un aumento del costo unitario della materia prima.

3.3.2 Processo PWS (1000 Nm³/h di biogas)

I costi di installazione delle apparecchiature coinvolte nel processo di assorbimento ad acqua sono stati ricavati come in precedenza dal valore di investimento capitale riportato in letteratura (Mezzadri *et al.*, 2010). La ripartizione percentuale degli IC e OC per un'alimentazione di biogas di 1000 Nm³/h al 65% vol di CH₄ è simile a quella riportata in §3.2.2; i relativi grafici a torta si trovano in Appendice C. La costruzione della stazione di rifornimento policarburante, con annessa compressione del biometano a 200 bar, pesa per il 18,1% sugli IC complessivi (878814 €), mentre dal punto di vista operativo essa influisce per il 34,7% (OC totali=400299 €/anno). Il volume del *flash* intermedio ottenuto, considerando la portata di liquido in ingresso ricavata dalla simulazione e pari a 156,73 m³/h, è di 26,12 m³ (L = 8,10 m, D = 2,03 m). Anche in questo caso, si è assunta una portata d'aria in ingresso alla soffiante di 1 m³/s e si è valutata una perdita di carico totale lungo la colonna di stripping inferiore al kPa.

Le assunzioni effettuate per l'analisi CBA sono determinate dalle considerazioni del Paragrafo precedente; si è assunto cautelativamente un contributo pari a 0 €/t per il conferimento della FORSU e una spesa annua per la gestione e manutenzione dell'impianto biogas di 800000 €/anno. Le principali voci economiche sono riassunte in Tabella 3.6.

Tabella 3.6 *Elenco delle voci economiche per il processo PWS (1000 Nm³/h di biogas in alimentazione)*

Costi diretti ISBL	878814 €
TCI	2074000 €
FCI = FCI_L	1595385 €
70% FCI_L (prestito)	1116769 €
WC	311100 €
StC	159539 €
S	47862 €
Costo materie prime	800000 €/anno
Costo utilities	400299 €/anno
TPC	1711224 €/anno
Ricavi	3086269 €/anno

I ricavi sono stati ottenuti moltiplicando il prezzo di vendita del biometano (0,792 €/kg) per la portata prodotta (475,22 kg/h). L'andamento del flusso di cassa attualizzato senza e con incentivi è presentato in Figura 3.10. I fogli di calcolo utilizzati sono riportati in Appendice C.

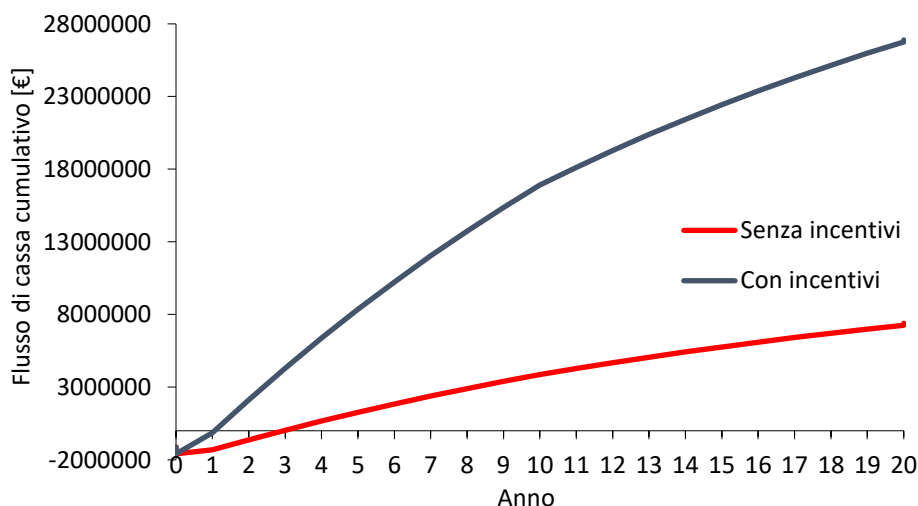


Figura 3.10 *Diagramma del flusso di cassa cumulativo attualizzato per il processo PWS (alimentazione = 1000 Nm³/h di biogas) con e senza incentivi*

Il recupero del capitale, in assenza di incentivi, avviene in 2,9 anni, similmente al caso HPC corrispondente. Il VAN al termine della vita utile è 7396302 € ed il TIR è pari al 43,6%. Assegnando al progetto 6292 CIC il primo anno (al 70% della capacità produttiva) e 8989 CIC per i successivi 19, il DPBP diventa di 1,1 anni, il VAN di 26892540 € ed il TIR del 127,7%.

Come spiegato anche nel caso da 500 Nm³/h di biogas, la leggermente maggiore redditività del processo HPC rispetto al PWS in presenza di incentivi è legata alla maggiore produzione di biometano a parità di alimentazione.

In conclusione, si riporta il confronto tra l'andamento del tempo attualizzato di recupero del capitale in funzione del costo unitario della FORSU in assenza e presenza di incentivi.

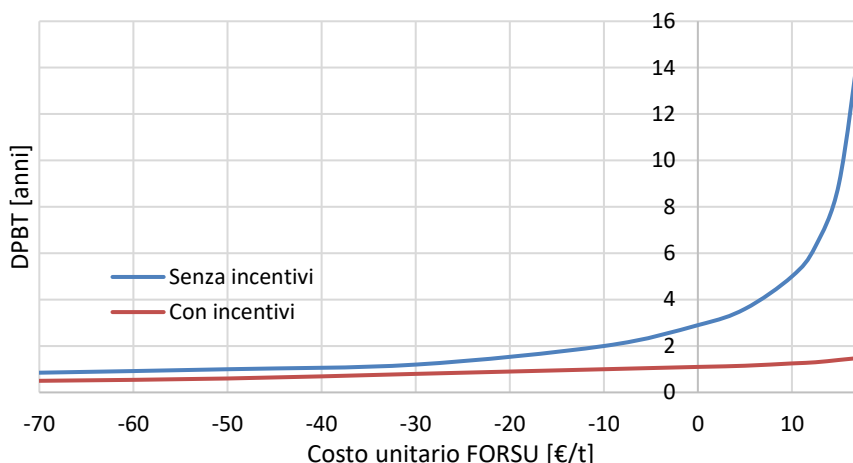


Figura 3.11 DPBT in funzione del costo unitario della FORSU senza e con incentivi (costo di gestione e manutenzione DA=800000 €/anno) per il processo PWS con alimentazione 1000 Nm³/h di biogas

Anche in questo caso la curva relativa alla situazione in presenza di incentivi è pressoché piatta; in assenza di incentivi, con un costo unitario della FORSU di 15 €/t, il DPBT diventa invece di circa 16 anni.

3.3.3 Processo PSA (1000 Nm³/h di biogas)

Si sono effettuate considerazioni analoghe ai casi precedenti per il processo PSA, alimentato da 1000 Nm³/h di biogas al 65% vol di CH₄. Anche in questa situazione, si è ricavato il valore di ISBL dividendo per 2,36 il TCI fornito dalla pubblicazione di Mezzadri *et al.* (2010). È stata prevista come negli altri casi la costruzione di una stazione di rifornimento per la vendita del biometano, con investimento totale di capitale di 375000 €. *Schmack Carbotech* ha riferito un contributo del costo dei CMS per una taglia impiantistica simile pari all'8-10% dei costi di installazione delle apparecchiature; si è dunque assunto il valore medio di 9%. Per quanto riguarda le dimensioni del serbatoio di *buffer* del biometano prodotto (valutato come 8,64 m³), si sono assunte le medesime ipotesi di §3.2.3 considerando 0,548 kmoli di biometano al 98% vol in uscita da ciascuna coppia di colonne in metà del tempo ciclo, con densità media di 0,190 kmol/m³ (a 4,8 bar). I grafici a torta relativi presentano andamento simile al caso da 500 Nm³/h e sono riportati in Appendice C. La compressione ulteriore a 200 bar con annessa stazione di servizio pesa per il 16,9% sugli IC totali (938898 €) e per il 47,3% sugli OC (344120 €/anno).

Come spiegato in §3.3.1, si è ipotizzato costo zero per la FORSU e si è assunto un costo diretto di gestione e manutenzione dell'impianto di digestione anaerobica pari a 800000 €. La Tabella 3.7 riassume le principali voci economiche volte alla valutazione degli indici di redditività, dove i ricavi si riferiscono a una portata di biometano prodotto pari a 454,72 kg/h, con prezzo di vendita di 0,792 €/kg.

Tabella 3.7 Elenco delle voci economiche per il processo PSA
(1000 Nm³/h di biogas in alimentazione)

Costi diretti ISBL	938898 €
TCI	2215800 €
FCI = FCI_L	1704465 €
70% FCI_L (prestito)	1193123 €
WC	332370 €
StC	170447 €
S	51134 €
Costo materie prime	800000 €/anno
Costo utilities	362348 €/anno
TPC	1679981 €/anno
Ricavi	2953114 €/anno

I risultati per quanto riguarda il profilo del flusso di cassa cumulativo attualizzato, sia senza che con incentivi, sono riportati in Figura 3.12.

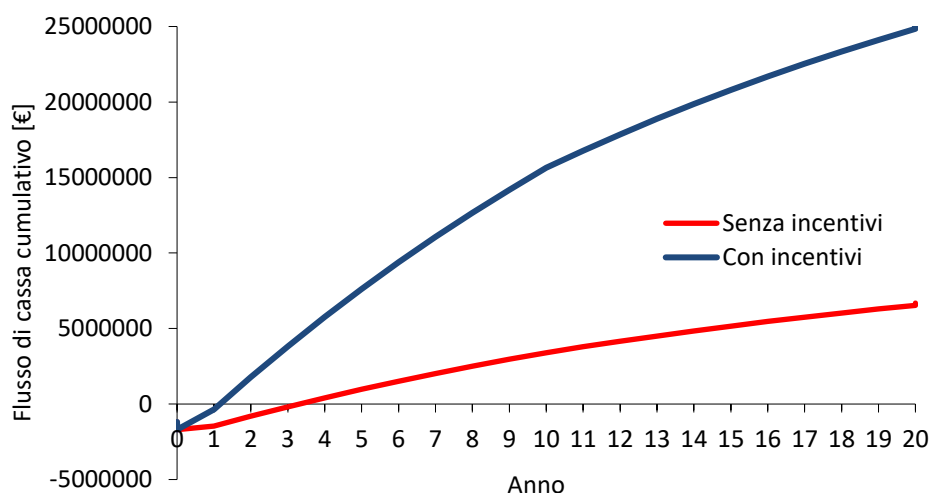


Figura 3.12 Diagramma del flusso di cassa cumulativo attualizzato per il processo PSA (alimentazione = 1000 Nm³/h di biogas) con e senza incentivi

In assenza di incentivi il recupero dell'investimento avviene in 3,4 anni; il valore attuale netto alla fine dell'anno 20 è pari a 6683466 €, con un TIR del 35,0%. Gli indici ottenuti indicano la convenienza del processo, sebbene risultino leggermente peggiori di quelli relativi alle altre due tecnologie. Tutto ciò è imputabile all'alto investimento totale di capitale e al recupero del CH₄

ottenuto dalla simulazione e pari al 92,29%, inferiore al 99% circa dichiarato da *Carbotech*. Ciò porta a sottostimare i ricavi. In presenza degli incentivi riconosciuti per la produzione di biocarburanti avanzati, invece, il DPBT diventa di 1,2 anni ed il VAN di 24986806 €. Il TIR assume valore pari al 109,8%: vengono infatti corrisposti 5907 CIC il primo anno (considerando lo stesso PCI di §3.2.3) e 8439 CIC gli anni seguenti.

Si riporta al termine della trattazione il grafico dell'andamento del tempo attualizzato di recupero del capitale in funzione del costo della dieta, tenendo conto o meno degli incentivi.

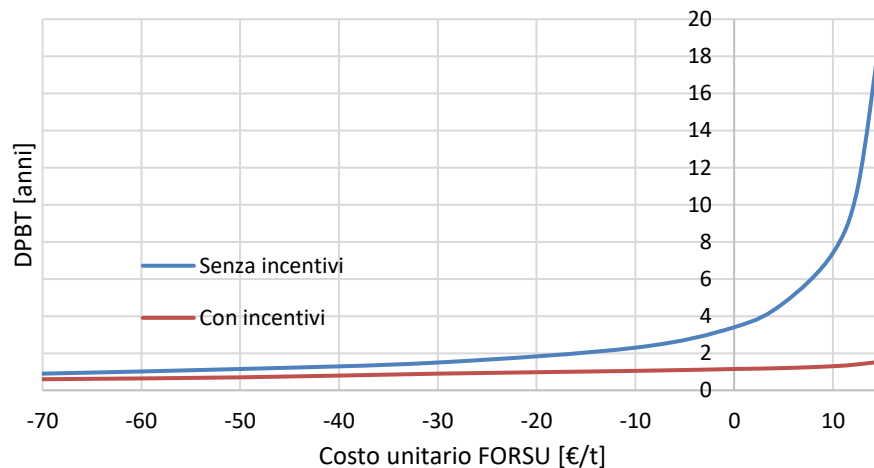


Figura 3.13 DPBT in funzione del costo unitario della FORSU senza e con incentivi (costo di gestione e manutenzione DA=800000 €/anno) per il processo PSA con alimentazione 1000 Nm³/h di biogas

In quest'ultimo caso, già con un costo unitario della FORSU di 15 €/t il tempo di recupero del capitale raggiunge i 20 anni di vita utile dell'impianto. Con incentivi, il valore del DPBT resta sostanzialmente stabile e vicino all'anno.

3.3.4 Confronto tra gli schemi di upgrading per 1000 Nm³/h di biogas

A conclusione del Paragrafo è utile ricapitolare i risultati ottenuti dall'analisi economica dei tre diversi schemi impiantistici per un'alimentazione di 1000 Nm³/h di biogas al 65% vol di CH₄. In primo luogo, si riporta il grafico riassuntivo che evidenzia l'effetto del costo unitario della dieta, in €/t, sul tempo attualizzato di recupero del capitale per ciascuna delle tecnologie. Esso contiene solamente i risultati ottenuti senza incentivi poiché, in presenza di essi, le curve hanno andamento difficilmente distinguibile.

Considerando di ottenere un ricavo dal conferimento della FORSU le tre curve risultano sostanzialmente sovrapponibili; attribuendo un costo alla materia prima, invece, il processo ad acqua si discosta dagli altri due, risentendo meno della sua influenza e risultando dunque maggiormente conveniente. Il PWS, infatti, presenta TCI intermedio tra le varie tecnologie, inferiore rispetto al caso PSA e superiore del corrispondente per quello HPC, come anche TPC, inferiore rispetto al caso HPC ma superiore al processo PSA.

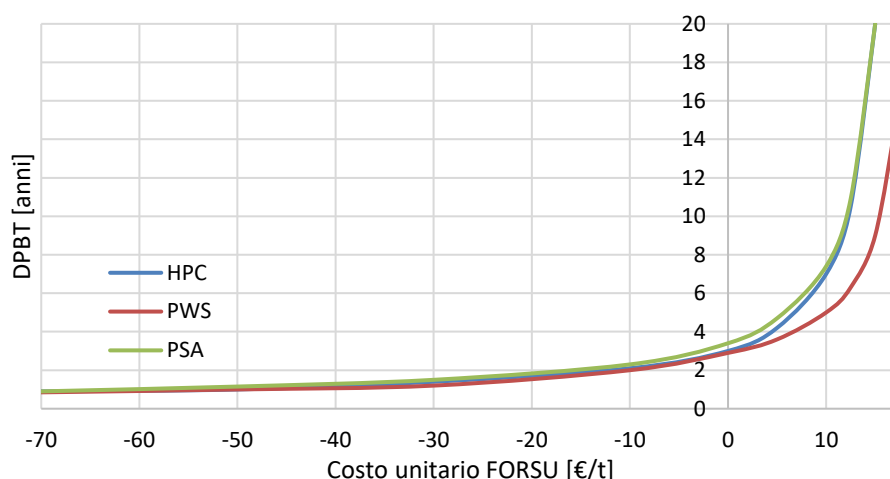


Figura 3.14 DPBT in funzione del costo unitario della FORSU senza incentivi per i processi HPC, PWS e PSA con alimentazione 1000 Nm³/h di biogas

I vari indici ottenuti dall'analisi economica, in assenza ed in presenza di incentivi, sono infine ricapitolati in Tabella 3.8.

Tabella 3.8 Confronto tra gli indici di redditività ottenuti per le tre tecnologie analizzate, senza e con incentivi (1000 Nm³/h di biogas in alimentazione)

Tecnologia	Senza incentivi			Con incentivi		
	DPBT [anni]	VAN [€]	TIR [%]	DPBT [anni]	VAN [€]	TIR [%]
HPC	3	6646421	37,9	1	26413679	128,5
PWS	2,9	7396302	43,6	1,1	26892540	127,7
PSA	3,4	6683466	35,0	1,2	24986806	109,8

Come era già possibile notare dal grafico in Figura 3.14, la situazione maggiormente favorevole in assenza di incentivi è quella relativa al processo di assorbimento ad acqua. Gli indici ottenuti per i tre processi analizzati sono comunque piuttosto simili, testimoniando la mancata prevalenza netta di una soluzione sull'altra. Applicando lo schema incentivante previsto dalla bozza del nuovo Decreto Biometano, invece, a dimostrare maggiore convenienza è il processo HPC, grazie in particolare al numero elevato di Certificati di Immissione in Consumo rilasciati per l'elevata produzione di biometano (recupero del CH₄ pari al 99,97%). Le altre tecnologie, comunque, non si discostano particolarmente da questi risultati. In particolare, i ricavi della PSA sono leggermente sottostimati, non avendo potuto raggiungere il 99% di recupero del CH₄ dichiarato da *Schmack Carbotech*. Se si riuscissero a ottenere tali prestazioni, il processo PSA risulterebbe anche migliore degli altri due considerati, presentando i minori costi di esercizio. La maggiore convenienza dell'investimento per una taglia impiantistica da 1000 Nm³/h di alimentazione rispetto al caso da 500 Nm³/h è legata al forte effetto scala di cui risente il costo totale di investimento. Inoltre, il biogas alimentato risulta maggiormente concentrato in metano, con conseguenti ricavi superiori in proporzione all'alimentazione.

Va ricordato tuttavia che sono molte le incertezze nel calcolo effettuato, sia per quanto riguarda la valutazione dei costi diretti di gestione e manutenzione dell'impianto di digestione anaerobica, sia per ciò che concerne l'attribuzione di un costo o ricavo all'approvvigionamento della FORSU. Inoltre, va ricordato che ci si è posti nella situazione più favorevole possibile, ossia il caso in cui si affianchi l'*upgrading* ad un impianto biogas preesistente. Eventualmente, l'anno circa di recupero del capitale valutato in presenza di incentivi dovrebbe andare a sommarsi con il DPBT valutato per la costruzione della fase di digestione anaerobica.

Infine, va rilevato che, sebbene un impianto di *upgrading* da 1000 Nm³/h di biogas di origine FORSU risulti maggiormente redditizio di uno di taglia più piccola alimentato da dieta agro-zootecnica, l'iter autorizzativo per la sua costruzione risulta molto più complesso.

Conclusioni

Lo scopo di questa Tesi di Laurea è stato di effettuare un'analisi tecnico-economica delle principali tecnologie per l'*upgrading* del biogas a biometano, basata su simulazioni di processo. In particolare, sono stati confrontati un processo di assorbimento chimico (HPC, con carbonato di potassio), uno di tipo fisico con acqua in pressione (PWS) e uno basato sull'adsorbimento della CO_2 in condizioni di pressione oscillante (PSA). L'analisi è stata sviluppata con riferimento a due casi: una taglia impiantistica da $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ di biogas in alimentazione (contenente il 55% vol di CH_4), che corrisponde alla riconversione di impianti biogas agricoli da 1 MW elettrico, e a un impianto che tratta $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, ipotizzando una matrice di partenza costituita da FORSU (CH_4 al 65% vol).

Attraverso le simulazioni, grazie all'ottimizzazione delle condizioni operative al fine di minimizzare i consumi energetici, si è ottenuta per entrambi i processi di assorbimento una purezza del biometano in uscita pari al 98,7% vol. Il recupero del CH_4 rispetto a quello alimentato è risultato rispettivamente pari al 99,97% per il processo HPC, del 99,08% per il PWS da $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ e del 98,62% nel caso PWS da $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Questi risultati sono in perfetto accordo con le specifiche rese note dalle aziende costruttrici. La simulazione del processo PSA, invece, ha fornito delle prestazioni lievemente inferiori. In questo caso infatti, data la forte interdipendenza tra purezza del biometano e suo recupero, si è deciso di fissare un tenore di CH_4 nel biometano in uscita leggermente più basso e pari al 98%. Si è così ottenuto un recupero del 90,29% nel caso da alimentazione agricola e del 92,29% nel caso da FORSU. Questi ultimi valori risultano inferiori rispetto al 99% dichiarato dall'azienda che commercializza questa tecnologia; tuttavia, le prestazioni ottenute potrebbero essere migliorate ottimizzando i diversi stadi del ciclo di pressione.

I risultati ottenuti in termini di indici di redditività hanno evidenziato, per quanto riguarda la riconversione di impianti di tipo agricolo, la mancata convenienza dell'investimento in assenza di incentivazione. Il tempo di recupero del capitale varia tra gli 11,5 anni del processo PWS e i circa 19 del processo PSA. Anche valore attuale netto e tasso interno di rendimento non risultano favorevoli; in particolare il TIR è sempre al di sotto del 10%. Sebbene la tecnologia PWS sembri lievemente favorita, gli indici non si discostano eccessivamente tra le varie tecnologie, testimoniando la mancata prevalenza netta di una soluzione impiantistica sull'altra. Con l'applicazione degli incentivi, invece, risulta conveniente investire: il DPBT diventa prossimo ai due anni. Data la maggiore produzione di biometano a parità di alimentazione, la quale porta ad un maggiore rilascio annuale di Certificati di Immissione in Consumo, la tecnologia HPC risulta quella leggermente più redditizia.

Nel caso degli impianti alimentati da FORSU, grazie all'effetto scala e ai maggiori ricavi dovuti alla più alta concentrazione di CH_4 nel biogas in ingresso, l'investimento risulta conveniente anche senza incentivi (DPBT di circa 3 anni). In loro presenza, il DPBT passa ad un solo anno in tutti e tre i casi. La situazione ottenuta in termini di redditività di ciascun processo ricalca quella del caso agricolo; tuttavia, anche per la FORSU non si nota nessuna prevalenza netta di una soluzione sull'altra. Inoltre, va rilevato che, a causa del basso recupero del CH_4 ottenuto rispetto agli altri processi, la tecnologia PSA risulta leggermente sfavorita rispetto alle altre presentando ricavi leggermente sottostimati.

La scelta della tecnologia di *upgrading* da adottare, dunque, non deve tanto essere legata alla redditività della particolare soluzione, quanto più ad altre considerazioni quali ad esempio le dimensioni dell'impianto da costruire, il recupero ottenibile, la disponibilità di energia termica *in situ* e la complessità impiantistica. Si deve inoltre ricordare che questa trattazione si è basata su varie assunzioni semplificative, prima di tutte la scelta di aggiungere la fase di rimozione della CO_2 ad un impianto biogas già esistente. Ulteriori analisi potrebbero invece tenere conto anche dell'investimento di capitale da sostenere per la costruzione della fase di digestione anaerobica, pervenendo a risultati meno ottimistici in termini di indici di redditività.

Appendice A

Modello rate-based

Sebbene la simulazione preliminare sia stata sviluppata utilizzando un modello a colonne di equilibrio, i processi di distillazione ed assorbimento generalmente non operano in queste condizioni, soprattutto in presenza di reazioni chimiche. Nel caso di colonne a riempimenti questo problema può essere arginato utilizzando il concetto di HETP (*Height Equivalent to a Theoretical Plate* – Altezza Equivalente del Piatto Teorico), che molto spesso viene semplicemente stimata in base all'esperienza maturata con processi simili. In sostanza, l'HETP consiste in una sorta di efficienza che viene attribuita a ciascuno degli stadi ideali e rende conto del mancato raggiungimento dell'equilibrio, secondo la relazione:

$$HETP = \frac{H}{NTP} \quad (A.1)$$

Con H pari all'altezza del letto di riempimento e NTP il numero di stadi ideali.

Tuttavia, come spiegato da Taylor, Krishna e Kooijman (2003), uno dei punti critici riguardo all'incorporazione dell'HETP nei Simulatori di Processo è legato al fatto che essa non è sempre facilmente prevedibile e spesso non rimane costante lungo la colonna, ma piuttosto risulta funzione della sua altezza. Non è semplice specificare ciò in Aspen Plus; per questo, è preferibile l'utilizzo di un modello di non-equilibrio, il “*rate-based*”, in grado di tenere conto delle limitazioni legate al trasporto di massa nella colonna grazie all'introduzione del concetto di composizione interfacciale. I flussi molari di vapore e liquido all'interfaccia possono infatti essere espressi secondo le relazioni:

$$N_i^v = c_i^v \cdot k_i^v \cdot (y_i^v - y_i^l) \quad (A.2)$$

$$N_i^l = c_i^l \cdot k_i^l \cdot (x_i^l - x_i^v) \quad (A.3)$$

Dove N_i rappresenta il flusso molare, le c_i corrispondono alle concentrazioni molari, y_i e x_i sono le frazioni molari di vapore e liquido nel bulk, x_i^l e y_i^l le frazioni molari all'interfaccia. Le k_i indicano i coefficienti di trasporto di massa nel vapore e nel liquido rispettivamente.

È possibile esprimere le frazioni molari all'interfaccia appena introdotte mediante l'equilibrio di fase termodinamico.

$$y_i^l = K_i \cdot x_i^l \quad (A.4)$$

In questo caso K_i rappresenta il rapporto di equilibrio e può essere valutato alla composizione e temperatura dell'interfaccia secondo gli stessi modelli termodinamici utilizzati nelle simulazioni a stadi di equilibrio convenzionali.

In Aspen Plus questo genere di simulazione richiede di impostare un diametro per le colonne ed un'altezza, per poi procedere ad una loro verifica in modalità *rating*. Un dimensionamento preliminare del diametro si può ottenere già con il modello di equilibrio sfruttando la funzionalità *interactive sizing*; questo valore va in seguito aggiustato dopo l'adozione del modello "*rate-based*" per rimanere in condizioni prossime al 70% dell'inondazione (*flooding*) della colonna, comunque tassativamente al di sotto dell'80%.

Per la trattazione successiva ci si riferisce al caso dell'alimentazione di 150 Nm³/h di biogas contenente un 65% vol di CH₄ ed un 35% vol di CO₂.

Un punto di non facile comprensione nell'applicazione del modello "*rate-based*" è legato alla relazione tra altezza del riempimento impostata e numero di "stadi": modificando l'una o l'altra variabile le prestazioni della colonna cambiano. Tuttavia, l'articolo di Zhang *et al.* (2009) a proposito dell'assorbimento della CO₂ con una soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA) evidenzia come, all'aumentare del numero di "stadi" impostati nella simulazione "*rate-based*", a parità di dimensioni della colonna, il profilo di temperatura nella colonna di assorbimento diventi sempre più simile a quello ottenuto sperimentalmente.

Non avendo a disposizione dati d'impianto, in questo caso si è deciso di graficare l'effetto della variazione del numero di "stadi" su alcune variabili chiave dell'assorbitore, quali temperatura di testa e fondo della colonna e portate di CO₂ ed H₂O in testa (la portata di CH₄ non varierebbe comunque significativamente poiché esso non viene assorbito). È stata impostata una portata di soluzione HPC in ingresso pari a quella del caso di equilibrio, 1360 kg/h, tuttavia alimentata a 61,5 °C per mantenere una temperatura in testa prossima ai 70 °C. Come primo tentativo, si è mantenuta l'altezza di 9 m indicata approssimativamente da GM e si è impostato un diametro pari a 0,15 m, risultato dall'*interactive sizing* per riempimenti alla rinfusa anelli Pall metallici di dimensione 25 mm.

I grafici corrispondenti sono riportati in Figura A.1.

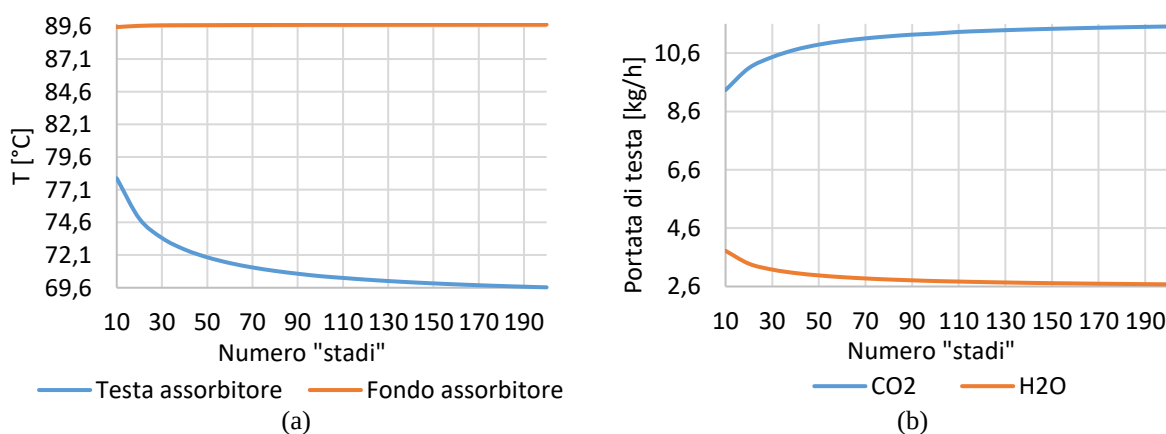


Figura A.1 Effetto del numero di "stadi" sulle variabili chiave dell'assorbitore

Si riscontra un assestamento nel valore delle variabili attorno ai 100 “stadi”, con la tendenza al raggiungimento di un asintoto. Sulla base dei calcoli effettuati si è concluso che gli “stadi” corrispondono in buona sostanza al numero di discretizzazioni utilizzate per il calcolo “rate-based”. È stato dunque assunto nel seguito un valore pari a 100, il quale rappresenta un buon compromesso tra l’ottenere risultati piuttosto accurati e l’evitare di appesantire eccessivamente il calcolo. A riprova di quanto affermato, si riporta in Tabella A.1 l’errore relativo percentuale nel valore delle variabili considerate calcolato tra 70 e 100 e 100 e 130 “stadi”, che risulta essere al massimo pari al 3%.

Tabella A.1 Errore relativo % al variare del numero di “stadi” sulle variabili principali dell’assorbitore

Variabile	Errore rel. % 70-100 stadi	Errore rel. % 100-130 stadi
T testa [°C]	0,94%	0,53%
T fondo [°C]	0,02%	0,00%
Portata CO ₂ testa [kg/h]	1,50%	1,02%
Portata H ₂ O testa [kg/h]	3,09%	1,76%

Si è poi passati al dimensionamento vero e proprio: allo scopo sono stati scelti anelli Pall metallici della minore dimensione disponibile, 16 mm (0,625 pollici). A seguito della verifica del dimensionamento della colonna di assorbimento, si è ottenuto un diametro di 0,2 m al fine di mantenersi vicino al 70% del *flooding*.

Una volta fissato il diametro e il numero di stadi, è stato possibile effettuare alcune considerazioni per scegliere l’altezza delle colonne. È proprio l’altezza, infatti, a permettere la separazione; inoltre, essa influisce sulle richieste energetiche allo stripper.

Aspen Plus non incorpora strumenti atti alla sua valutazione ed un calcolo manuale secondo la metodologia di *Bolles-Fair* risulterebbe estremamente complicato, trattandosi di una procedura iterativa. Nel caso dell’assorbitore si è dunque indagato l’effetto della variazione dell’altezza sulla portata di soluzione HPC richiesta per garantire le stesse specifiche di purezza e recupero del metano in uscita (rispettivamente, 98,70% molare e 99,98%).

I risultati sono riportati in Tabella A.2.

A fronte di una sua analisi, si può concludere che per l’assorbimento può essere sufficiente una portata di soluzione di 1537,34 kg/h, con un’altezza della colonna di 4 m. Tra 9 e 4 metri di altezza, infatti, la portata varia di soli circa 6 kg/h, corrispondenti ad una variazione percentuale dello 0,40%. Diminuendo l’altezza ulteriormente, la portata richiesta varia in modo più consistente, in particolare arrivando a 2 m. Sostanzialmente, dunque, la separazione avviene in 4 m: ulteriori metri di altezza portano solamente a leggerissimi miglioramenti nelle prestazioni della colonna, senza risultare necessari¹.

¹ Sarebbe possibile impostare anche un’altezza di soli 3 m per la colonna in quanto la portata non varierebbe particolarmente; tuttavia, si sono mantenuti i 4 m per coerenza con la trattazione successiva (§3.1.4 e §3.1.5)

Tabella A.2 Effetto dell'altezza della colonna di assorbimento sulla portata di soluzione assorbente richiesta e temperature di testa e fondo ottenute

H assorbitore [m]	D [m]	Portata soluzione HPC [kg/h]	T in soluzione [°C]	T testa assorbitore [°C]	T fondo assorbitore [°C]
9	0,20	1531,23	67,5	71,08	93,84
8	0,20	1532,24	67,5	70,95	93,83
7	0,20	1533,38	67,5	70,82	93,82
6	0,20	1534,73	67,5	70,67	93,82
5	0,20	1535,57	67,5	70,56	93,80
4	0,20	1537,34	67,5	70,40	93,79
3	0,20	1541,02	67,5	70,24	93,74
2	0,20	1561,49	67,5	70,06	93,36

Fissate portata di soluzione in ingresso e altezza dell'assorbitore, le stesse considerazioni sono state effettuate per lo stripper, di diametro pari a 0,40 m e riempito di anelli Pall metallici da 25 mm ($D/D_{\text{anello}} > 15$). In questo caso, tuttavia, si è cercato di mantenere un'altezza ragionevole che permettesse di minimizzare i consumi energetici al ribollitore. Si sono conservati i 100 "stadi" come in precedenza sempre per bilanciare lo sforzo computazionale con l'accuratezza del calcolo. I risultati sono riportati in Tabella A.3.

Tabella A.3 Effetto dell'altezza della colonna di stripping su rapporto di ebollizione e calore al ribollitore

H stripper [m]	D [m]	Rapporto di ebollizione (massa)	Q _{ribollitore} [kW]
9	0,40	0,437	432,24
8	0,40	0,443	437,82
7	0,40	0,451	445,21
6	0,40	0,461	455,80
5	0,40	0,478	471,82
4	0,40	0,505	498,15
3	0,40	0,554	547,02

Per lo stripper si sono mantenuti i 9 m indicati dal Costruttore; ciò permette di avere un consumo di energia termica al ribollitore di 432,24 kW.

È utile precisare che nella trattazione sono state trascurate le perdite di carico delle colonne: Aspen Plus permette di calcolarle ma spesso presenta problemi di convergenza quando esse vengono incorporate nella simulazione. In ogni caso, esse risulterebbero sempre inferiori agli 0,05 bar sia per assorbitore che stripper e dunque, non avendo a che fare con operazioni sotto vuoto, porterebbero solamente ad un leggerissimo miglioramento nel processo di assorbimento che verrebbe a controbilanciarsi con il peggioramento nelle prestazioni della sezione di rigenerazione.

I valori di diametro ricavati dal dimensionamento con Aspen Plus sono stati verificati anche manualmente, seguendo la procedura di Eckert descritta da Guarise nel volume *Lezioni di*

Impianti Chimici (1996). Nel caso dell'assorbitore, è stato preso come riferimento il fondo della colonna, nel quale circolano le maggiori portate di liquido e vapore. Per utilizzare la procedura di Eckert, è indispensabile calcolare il parametro di flusso F_{lv} , espresso come:

$$F_{lv} = \frac{L_p}{G_p} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_l}} = 0,766 \quad (A.5)$$

Dove L_p indica la portata ponderale di liquido, 1635,38 kg/h (0,454 kg/s), G_p quella di vapore, 172,87 kg/h (0,0480 kg/s), ρ_v è la densità del vapore, valutata da Aspen Plus come 8,23 kg/m³, e ρ_l la corrispondente del liquido, 1254,77 kg/m³.

Dal grafico di Eckert si trova $K_{fl} = 0,035$, da cui è possibile ricavare il rapporto tra portata ponderale e sezione della colonna in condizioni di *flooding*:

$$\left(\frac{G_p}{A}\right)_{fl} = \sqrt{\frac{K_{fl} \cdot \rho_v \cdot \rho_l \cdot g}{C_f \cdot \left(\frac{\mu_l}{\mu_{H2O}}\right)^{0,2} \cdot \frac{\rho_{H2O}}{\rho_l}}} = 4,082 \frac{kg}{m^2 s} \quad (A.6)$$

Con g accelerazione di gravità (9,81 m/s²), C_f pari a 230 m⁻¹ nel caso di anelli Pall metallici da 16 mm, μ_l viscosità del liquido, ricavata da Aspen Plus e pari a 2,11·10⁻³ Pa·s, μ_{H2O} la corrispondente viscosità dell'acqua, 0,001 Pa·s, e ρ_{H2O} la densità dell'acqua, 1000 kg/m³.

Volendo lavorare al 70% dell'inondazione, questo risultato va moltiplicato per 0,7, ottenendo $G_p/A = 2,857$ kg/(m² s). L'area si può quindi calcolare dividendo la portata ponderale effettiva per G_p/A , ricavando $A = 0,0168$ m². In conclusione, il diametro dell'assorbitore è pari a:

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = 0,146 \text{ m} \quad (A.7)$$

Questo risultato molto approssimato è piuttosto simile a quanto trovato con Aspen Plus, il quale si dimostra dunque un software valido anche per calcoli di dimensionamento. Tra l'altro, per Aspen Plus un diametro di 0,2 m corrisponde a circa il 60% del *flooding*; un diametro di 0,15 m, invece, si avvicinerebbe troppo ai limiti del sistema.

Per quanto riguarda lo stripper, la procedura seguita è identica: in questo caso, tuttavia, sono state prese come riferimento le portate in testa alla colonna, ossia quelle allo stadio 2 cui viene alimentata la soluzione in ingresso (lo stadio 1, infatti, corrisponde sostanzialmente al condensatore e non va considerato). Il riempimento è costituito da anelli Pall metallici di dimensione nominale 25 mm, con $C_f = 157$ m⁻¹. Si ha $L_p = 2235,20$ kg/h (0,621 kg/s), $G_p = 727,85$ kg/h (0,202 kg/s), $\rho_l = 1153,33$ kg/m³, $\mu_l = 4,83075 \cdot 10^{-4}$ Pa·s, $\rho_v = 0,635$ kg/m³.

Procedendo allo stesso modo, si è ottenuto un diametro di 0,338 m: anche in questo caso il tutto risulta coerente con la scelta di 0,40 m fatta in Aspen Plus.

Infine, è stato possibile valutare approssimativamente l'HETP (equazione A.1) impostando simulazioni con colonne a stadi equilibrio con ingressi e condizioni operative uguali al caso “rate-based” e variando il numero di stadi ideali (NTP) in modo da ottenere prestazioni simili. Per l'assorbitore, si è quindi fissata una portata di soluzione in ingresso di 1537,38 kg/h a 67,5 °C, ottenendo quanto riportato in Tabella A.4.

Tabella A.4 Simulazione di equilibrio dell'assorbitore per valutare l'HETP

NTP	H [m]	T testa [°C]	T fondo [°C]	Portata CH ₄ testa [kg/h]	Portata CO ₂ testa [kg/h]	Purezza mol CH ₄ in CH ₄	Recupero CH ₄ %	HETP calcolata
2	4	84,49	91,93	69,77	3,03	98,44%	99,98%	2
3	4	75,45	94,08	69,77	0,18	99,91%	99,98%	1,33

Con 2 stadi si raggiunge una purezza del 98,44% per il metano, molto simile al 98,70% ottenuto in modalità “rate-based”. L'HETP, dunque, risulta leggermente inferiore a 2 m.

Per quanto riguarda lo stripper, la simulazione di equilibrio è stata impostata copiandovi in alimentazione la corrente SOL del caso “rate-based”. Si è poi fissato il rapporto di ebollizione massivo a 0,4373 e variato il numero di stadi per avvicinarsi a un recupero in testa di 100,56 kg/h di CO₂ per rispettare la *design specification* (§3.1.2 e 3.1.3). Si è ottenuto quanto riportato in Tabella A.5.

Tabella A.5 Simulazione di equilibrio dello stripper per valutare l'HETP

NTP	H [m]	Portata CH ₄ testa [kg/h]	Portata CO ₂ testa [kg/h]	Portata H ₂ O testa [kg/h]	Purezza mol CO ₂ in “CO ₂ ”	HETP calcolata
5	9	0,0156	94,91	5,46	87,64%	1,80
7	9	0,0156	97,58	5,62	87,64%	1,29
8	9	0,0156	98,29	5,66	87,64%	1,13
9	9	0,0156	98,80	5,69	87,64%	1
10	9	0,0156	99,18	5,71	87,64%	0,90

Non è stato possibile superare i 10 stadi a causa di problemi nella simulazione. Tuttavia, sulla base dei risultati ottenuti, si può prevedere che entro i 15 stadi si otterrebbe il recupero di CO₂ desiderato, con una corrispondente HETP = 0,6 m.

Appendice B

Stream tables

Tabella B.1 Portate molari e massive delle principali correnti di processo del caso base HPC da 500 Nm³/h di biogas in alimentazione

	Units	HPC1	FEED	S6	TOPSTREA	CH4	BOTTOM	GAS-R	SOL	OUT	CO2	REFLUX	HPC-R	H2OMU
Phase		Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid
T	°C	68,5	37	35	70,13	70,13	94,13	94,16	94,16	87,45	50	50	106,55	25
P	bar	8	1,01	8	8	8	8	5	5	1,01	1,01	1,01	1,01	8
Mole Flows	kmol/hr	344,76	22,31	22,32	12,82	12,43	344,55	0,01	344,54	19,97	11,27	8,71	342,98	1,79
H2O	kmol/hr	291,84	0	0,0015	0,398	4E-05	281,76	0,0015	281,76	10,09	1,39	8,70	290,02	1,79
CH4	kmol/hr	0	12,27	12,27	12,27	12,27	0,007	0,004	0,003	0,003	0,003	4E-08	7E-22	0
CO2	kmol/hr	0,0005	10,04	10,04	0,161	0,161	0,173	0,006	0,173	9,88	9,88	0,003	0,002	0
H3O+	kmol/hr	1E-10	0	0	0	0	1E-08	0	1E-08	0	0	2E-05	5E-10	3E-09
K+	kmol/hr	32,99	0	0	0	0	32,99	0	32,99	0	0	0	32,99	0
HCO3-	kmol/hr	6,84	0	0	0	0	26,25	0	26,24	0	0	2E-05	6,88	0
CO3--	kmol/hr	13,06	0	0	0	0	3,37	0	3,38	0	0	1E-11	13,03	0
OH-	kmol/hr	0,019	0	0	0	0	0,0008502	0	0,0009	0	0	9E-11	0,059	3E-09
Mass Flows	kg/hr	7749,47	638,62	638,98	211,04	203,88	8177,4196	0,365	8177,05	616,66	459,76	156,90	7717,30	32,17
H2O	kg/hr	5257,66	0	0,027	7,17	0,0007	5075,91	0,027	5075,99	181,80	25,02	156,78	5224,79	32,17
CH4	kg/hr	0	196,83	196,90	196,78	196,78	0,119	0,067	0,052	0,052	0,052	7E-07	1E-20	0
CO2	kg/hr	0,022	441,79	442,06	7,10	7,10	7,63	0,271	7,61	434,81	434,69	0,118	0,110	0
H3O+	kg/hr	3E-09	0	0	0	0	2E-07	0	2E-07	0	0	0,0003	1E-08	6E-08
K+	kg/hr	1289,88	0	0	0	0	1289,88	0	1289,88	0	0	0	1289,88	0
HCO3-	kg/hr	417,62	0	0	0	0	1601,56	0	1600,84	0	0	0,0009	419,85	0
CO3--	kg/hr	783,96	0	0	0	0	202,32	0	202,67	0	0	7E-10	781,67	0
OH-	kg/hr	0,327	0	0	0	0	0,014	0	0,015	0	0	2E-09	1,00	5E-08

Tabella B.2 Portate molari e massive delle principali correnti di processo del caso base HPC da 1000 Nm³/h di biogas in alimentazione

	Units	HPC1	FEED	S6	TOPSTREA	CH4	BOTTOM	GAS-R	SOL	OUT	CO2	REFLUX	HPC-R	H2OMU
Phase		Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid
T	C	68	37	35	70,15	70,15	91,87	91,90	91,90	88,98	50	50	106,61	25
P	bar	8	1,01	8	8	8	8	5	5	1,01	1,01	1,01	1,01	8
Mole Flows	kmol/hr	552,63	44,62	44,63	30,31	29,37	551,90	0,014	551,89	33,06	17,39	15,67	549,55	3,08
H2O	kmol/hr	467,96	0	0,0016	0,941	9E-05	452,01	0,0016	452,02	17,81	2,14	15,67	464,81	3,08
CH4	kmol/hr	0	29,00	29,01	28,99	28,99	0,015	0,0069	0,008	0,0076	0,0076	1E-07	1E-18	0
CO2	kmol/hr	0,0007	15,62	15,62	0,380	0,380	0,200	0,0053	0,200	15,24	15,24	0,0048	0,004	0
H3O+	kmol/hr	2E-10	0	0	0	0	2E-08	0	2E-08	0	0	3E-05	8E-10	6E-09
K+	kmol/hr	52,88	0	0	0	0	52,88	0	52,88	0	0	0	52,88	0
HCO3-	kmol/hr	10,65	0	0	0	0	40,70	0	40,69	0	0	3E-05	10,71	0
CO3--	kmol/hr	21,10	0	0	0	0	6,09	0	6,10	0	0	2E-11	21,04	0
OH-	kmol/hr	0,032	0	0	0	0	0,002	0	0,0016	0	0	2E-10	0,100	6E-09
Mass Flows	kg/hr	12414,67	1152,46	1152,83	498,78	481,83	13068,71	0,373	13068,33	991,67	709,23	282,44	12359,10	55,57
H2O	kg/hr	8430,50	0	0,030	16,96	0,0017	8143,15	0,030	8143,21	320,83	38,60	282,22	8373,77	55,57
CH4	kg/hr	0	465,24	465,35	465,11	465,11	0,234	0,111	0,123	0,123	0,123	2E-06	2E-17	0
CO2	kg/hr	0,033	687,22	687,46	16,72	16,72	8,81	0,232	8,81	670,72	670,51	0,213	0,164	0
H3O+	kg/hr	4E-09	0	0	0	0	3E-07	0	3E-07	0	0	0,0005	2E-08	1E-07
K+	kg/hr	2067,57	0	0	0	0	2067,57	0	2067,57	0	0	0	2067,57	0
HCO3-	kg/hr	649,77	0	0	0	0	2483,48	0	2482,82	0	0	0,0016	653,52	0
CO3--	kg/hr	1266,26	0	0	0	0	365,45	0	365,77	0	0	1E-09	1262,38	0
OH-	kg/hr	0,541	0	0	0	0	0,027	0	0,027	0	0	3E-09	1,70	9E-08

Tabella B.3 Portate molari e massive delle principali correnti di processo del caso ottimo PWS da 500 Nm³/h di biogas in alimentazione

	Units	WATER1	FEED	S4	TOPSTREA	CH4	BOTTOM	GAS-R	SOL	CO2	AIR	WATER-R	PURGE	H2OMU
Phase		Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid
T	°C	25	37	25	25,0142223	25,0142	25,718342	25,7112	25,7112	25,6245	25	25,047382	25,0474	25
P	bar	10	1,01	10	10	10	10	5	5	1,01	1,01	1,01	1,01	10
Mole Flows	kmol/hr	4327,18	22,31	24,32	12,42	12,32	4339,09	2,02	4337,07	28,73	17,85	4326,19	43,26	44,25
CH4	kmol/hr	8E-06	12,27	12,71	12,16	12,16	0,550	0,437	0,113	0,113	0	9E-06	9E-08	0
CO2	kmol/hr	0,0024	10,04	11,60	0,160	0,160	11,45	1,56	9,88	9,88	0	0,0024	2E-05	0
H2O	kmol/hr	4327,12	0	0,014	0,043	4E-06	4327,09	0,014	4327,08	0,948	0	4326,13	43,26	44,25
N2	kmol/hr	0,038	0	6E-07	0,038	0	7E-07	6E-07	8E-08	14,06	14,10	0,039	0,0004	0
O2	kmol/hr	0,020	0	2E-07	0,020	0	3E-07	2E-07	5E-08	3,73	3,75	0,020	0,0002	0
Mass Flows	kg/hr	77956,11	638,62	714,71	204,55	202,06	78466,30	76,10	78390,20	966,79	514,86	77938,27	779,38	797,23
CH4	kg/hr	0,0001	196,83	203,84	195,01	195,01	8,83	7,01	1,82	1,82	0	0,0001	1E-06	0
CO2	kg/hr	0,106	441,79	510,62	7,04	7,04	503,70	68,83	434,87	434,77	0	0,107	0,0011	0
H2O	kg/hr	77954,29	0	0,254	0,782	8E-05	77953,77	0,254	77953,51	17,08	0	77936,43	779,36	797,23
N2	kg/hr	1,07	0	2E-05	1,07	0	2E-05	2E-05	2E-06	393,86	394,94	1,08	0,011	0
O2	kg/hr	0,639	0	7E-06	0,639	0	9E-06	7E-06	2E-06	119,28	119,92	0,645	0,0064	0

Tabella B.4 Portate molari e massive delle principali correnti di processo del caso ottimo PWS da 1000 Nm³/h di biogas in alimentazione

	Units	WATER1	FEED	S4	TOPSTREA	CH4	BOTTOM	GAS-R	SOL	CO2	AIR	WATER-R	PURGE	H2OMU
Phase		Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid
T	°C	25	37	25	25,02	25,02	25,54	25,58	25,58	25,50	25	25,05	25,05	25
Phase	bar	10	1,0133	10	10	10	10	5	5	1,01	1,01	1,01	1,01	10
Mole Flows	kmol/hr	8607,30	44,62	47,02	29,18	28,97	8625,14	2,40	8622,73	57,57	40,15	8605,31	86,05	88,04
CH4	kmol/hr	2E-05	29,00	29,95	28,59	28,59	1,36	0,948	0,410	0,410	0	2E-05	2E-07	0
CO2	kmol/hr	0,0025	15,62	17,05	0,377	0,377	16,68	1,44	15,24	15,24	0	0,0025	3E-05	0
H2O	kmol/hr	8607,18	0	0,017	0,102	1E-05	8607,10	0,017	8607,08	1,89	0	8605,19	86,05	88,04
N2	kmol/hr	0,076	0	2E-06	0,076	0	3E-06	2E-06	5E-07	31,64	31,72	0,077	0,0008	0
O2	kmol/hr	0,040	0	8E-07	0,040	0	1E-06	8E-07	3E-07	8,39	8,43	0,040	0,0004	0
Mass Flows	kg/hr	155064,4	1152,46	1231,33	480,46	475,22	155815,22	78,87	155736	1866,27	1158,45	155028,52	1550,29	1586,12
CH4	kg/hr	0,0003	465,24	480,45	458,65	458,65	21,80	15,22	6,58	6,58	0	0,0003	3E-06	0
CO2	kg/hr	0,109	687,22	750,58	16,57	16,57	734,12	63,35	670,77	670,66	0	0,110	0,001	0
H2O	kg/hr	155060,8	0	0,300	1,84	0,0002	155059,3	0,300	155059	34,03	0	155024,97	1550,25	1586,12
N2	kg/hr	2,14	0	6E-05	2,14	0	8E-05	6E-05	1E-05	886,47	888,62	2,16	0,022	0
O2	kg/hr	1,27	0	2E-05	1,27	0	3E-05	2E-05	1E-05	268,54	269,82	1,28	0,013	0

Appendice C

Dati e fogli di calcolo per l'analisi CBA

Correlazioni di costo (Turton et al., 2012)

Compressore rotativo (ad esclusione del motore), con A = potenza effettiva richiesta dal fluido (efficienza entropica = 0,8) in [kW] ($18 < A < 190$ kW) e $F_{BM} = 2,4$:

$$C_p^0 = 10^{5,0355 - 1,8002 \log_{10} A + 0,8253 (\log_{10} A)^2} \quad (C.1)$$

Motore del compressore (elettrico-*totally enclosed*), con A = potenza meccanica (eff. meccanica = 0,8) e $F_{BM} = 1,5$:

$$C_p^0 = 10^{1,9560 + 1,7142 \log_{10} A - 0,2282 (\log_{10} A)^2} \quad (C.2)$$

Scambiatori di calore:

- A doppio tubo ($B_1 = 1,74$, $B_2 = 1,55$), A = area in [m^2] ($1 < A < 10$ m^2):

$$C_p^0 = 10^{3,3444 + 0,2745 \log_{10} A - 0,0472 (\log_{10} A)^2} \quad (C.3)$$

$F_M = 1$ (acciaio al carbonio), $F_P = 1$ per $P < 40$ bar o altrimenti:

$$F_P = 10^{0,6072 - 0,912 \log_{10} P + 0,3327 (\log_{10} P)^2}; \quad 40 < P < 100 \text{ bar} \quad (C.4)$$

- A fascio tubiero ($B_1 = 1,74$, $B_2 = 1,55$), A = area in [m^2] ($10 < A < 100$ m^2):

$$C_p^0 = 10^{2,7652 + 0,7282 \log_{10} A + 0,0783 (\log_{10} A)^2} \quad (C.5)$$

$F_M = 1$ (acciaio al carbonio), $F_P = 1$ per $P < 40$ bar

Colonne/flash:

- Fasciame ($B_1 = 2,25$, $B_2 = 1,82$), A = volume in [m^3] ($0,3 < A < 520$ m^3), D = diametro in [m]:

$$C_p^0 = 10^{3,4974 + 0,4485 \log_{10} A + 0,1074 (\log_{10} A)^2} \quad (C.6)$$

$$F_P = \frac{\left[\frac{P \cdot D}{(2 \cdot (850 - 0,6 \cdot P))} + 0,00315 \right]}{0,0063} \quad (C.7)$$

Oppure, se il risultato è < 1 , $F_P = 1$; $F_M = 1$ (CS)

- Riempimenti, con A = volume di riempimenti [m^3] ($0,03 < A < 628$ m^3), $F_{BM} = 6,9$ (SS):

$$C_p^0 = 10^{2,4493 + 0,9744 \log_{10} A + 0,0055 (\log_{10} A)^2} \quad (C.8)$$

Soffiante (*fan, centrifugal-radial*) con motore elettrico, A = portata di gas [m^3/s] ($1 < A < 100 \text{ m}^3/\text{s}$), $F_{BM} = 2,7$. In questo caso:

$$C_{BM} = C_p^0 \cdot F_{BM} \cdot F_P \quad (C.9)$$

$$C_p^0 = 10^{3,5391 - 0,3533 \log_{10} A + 0,4477 (\log_{10} A)^2} \quad (C.10)$$

$$F_P = 1 \text{ avendo } \Delta P < 1 \text{ kPa}$$

Tabella C.1 Costi unitari dei fluidi di servizio utilizzati nei vari processi (fonte: Green Methane)

Utility	Costo unitario
Acqua di torre (30→40 °C)	0,06 €/m ³
Acqua di pozzo (15→25 °C)	0,08 €/m ³
Acqua refrigerata (5→15 °C)	0,10 €/m ³
Vapore a bassa pressione lps (5-7 bar)	0,027 €/kg
Energia elettrica industriale	0,16 €/kWh

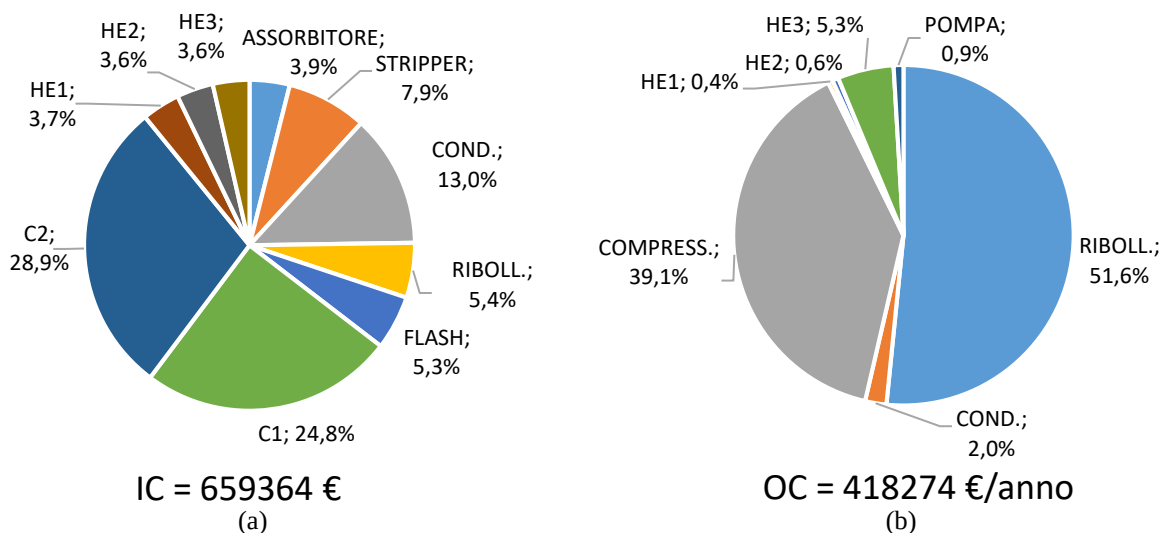


Figura C.1 Ripartizione dei costi di installazione (IC) (a) e di esercizio (OC) (b) per il processo HPC con alimentazione da 1000 Nm³/h di biogas al 65% di CH₄

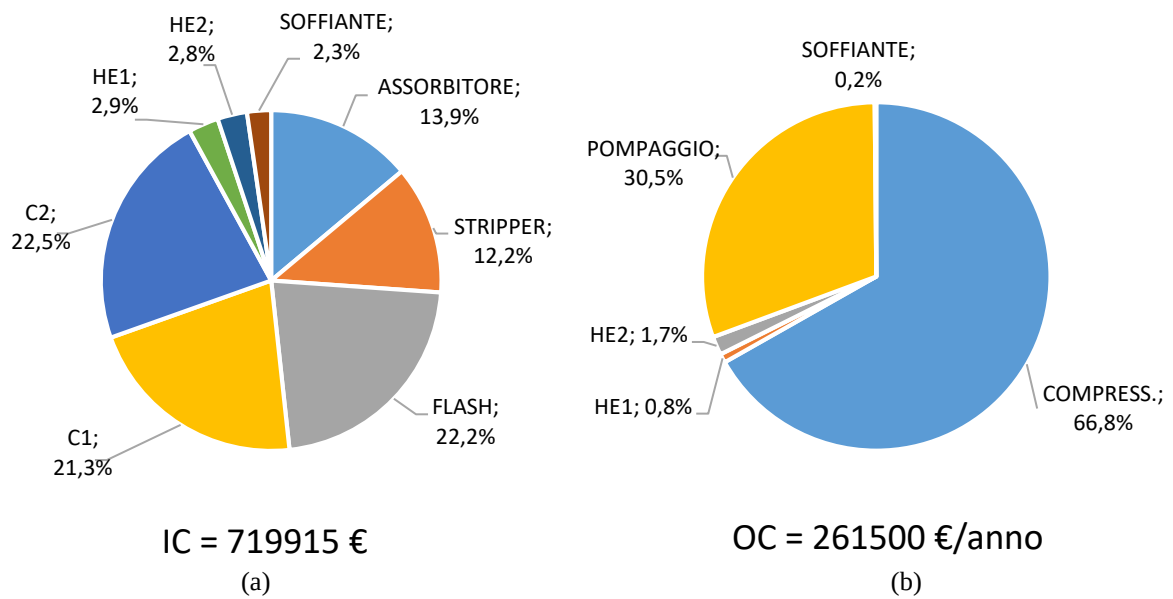


Figura C.2 Ripartizione dei costi di installazione (IC) (a) e di esercizio (OC) (b) per il processo PWS con alimentazione da 1000 Nm³/h di biogas al 65% di CH₄

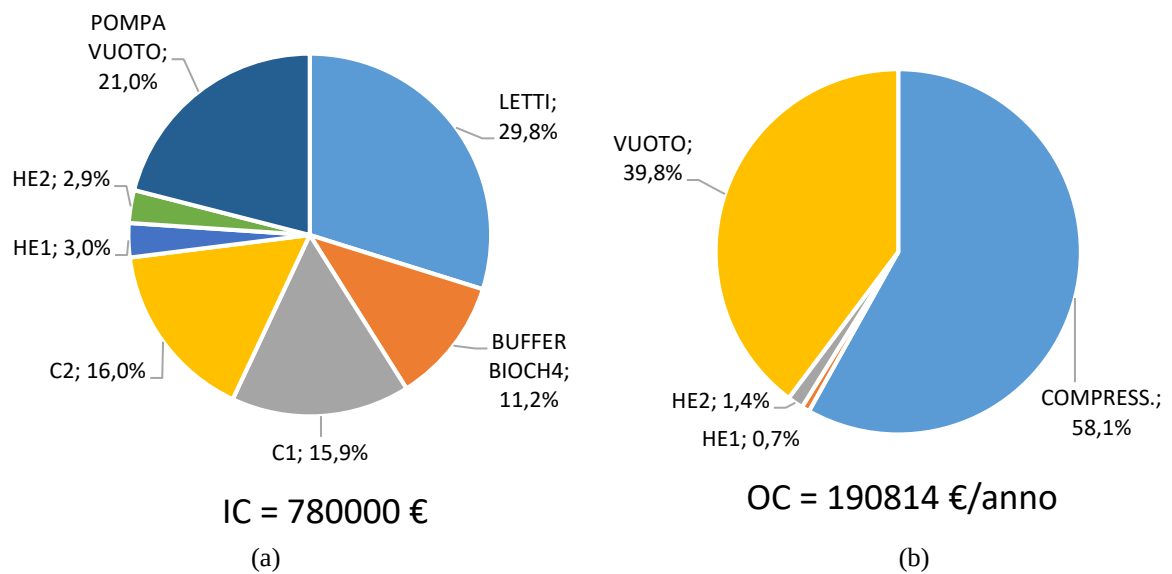


Figura C.3 Ripartizione dei costi di installazione (IC) (a) e di esercizio (OC) (b) per il processo PSA con alimentazione da 1000 Nm³/h di biogas al 65% di CH₄

Tabella C.2 Flusso di cassa cumulativo processo HPC (500 Nm³/h) senza incentivi

Tabella C.2 Flusso di cassa cumulativo processo H-C (500 Km/h) senza incentivi											
Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortamento d_k	Valore contabile $FCI_L - \sum d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R-C'-d_k) \times (1-t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo	
0	-730908	0	0	730908	0	0	0	-730908	-730908	-730908	
0	0	-308025	0	730908	0	0	0	-308025	-308025	-1038933	
Depreciation	1	0	0	69958	660949	926850	1143042	-78840	-78840	-75085	-1114018
	2	0	0	69958	590991	1324072	1143042	127716	127716	115842	-998177
	3	0	0	69958	521033	1324072	1143042	127716	127716	110325	-887851
	4	0	0	69958	451074	1324072	1143042	127716	127716	105072	-782779
	5	0	0	69958	381116	1324072	1143042	127716	127716	100068	-682711
	6	0	0	69958	311158	1324072	1143042	127716	127716	95303	-587408
	7	0	0	69958	241200	1324072	1143042	127716	127716	90765	-496642
	8	0	0	69958	171241	1324072	1143042	127716	127716	86443	-410200
	9	0	0	69958	101283	1324072	1143042	127716	127716	82327	-327873
	10	0	0	69958	31325	1324072	1143042	127716	127716	78406	-249467
	11	0	0	0	31325	1324072	1143042	94136	94136	55039	-194428
12	0	0	0	31325	1324072	1143042	94136	94136	52418	-142009	
13	0	0	0	31325	1324072	1143042	94136	94136	49922	-92087	
14	0	0	0	31325	1324072	1143042	94136	94136	47545	-44542	
15	0	0	0	31325	1324072	1143042	94136	94136	45281	738	
16	0	0	0	31325	1324072	1143042	94136	94136	43125	43863	
17	0	0	0	31325	1324072	1143042	94136	94136	41071	84934	
18	0	0	0	31325	1324072	1143042	94136	94136	39115	124049	
19	0	0	0	31325	1324072	1143042	94136	94136	37253	161302	
20	0	0	0	31325	1324072	1143042	94136	94136	35479	196781	
20	0	203610	0	31325	0	0	0	234935	88544	285325	

Tabella C.3 Flusso di cassa cumulativo processo HPC (500 Nm³/h) con incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortame nto d_k	Valore contabile $FCI_L - \sum d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R - C' - d_k) \times (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo
0	-730908	0	0	730908	0	0	0	-730908	-730908	-730908
0	0	-308025	0	730908	0	0	0	-308025	-308025	-1038933
Depreciation ↓	1	0	0	69958	660949	1938975	1143042	447465	447465	-612776
	2	0	0	69958	590991	2770072	1143042	879636	879636	185080
	3	0	0	69958	521033	2770072	1143042	879636	879636	944942
	4	0	0	69958	451074	2770072	1143042	879636	879636	1668620
	5	0	0	69958	381116	2770072	1143042	879636	879636	2357838
	6	0	0	69958	311158	2770072	1143042	879636	879636	3014235
	7	0	0	69958	241200	2770072	1143042	879636	879636	3639376
	8	0	0	69958	171241	2770072	1143042	879636	879636	4234748
	9	0	0	69958	101283	2770072	1143042	879636	879636	4801769
	10	0	0	69958	31325	2770072	1143042	879636	879636	5341789
	11	0	0	0	31325	2448597	1143042	678889	678889	5738721
	12	0	0	0	31325	2448597	1143042	678889	678889	6116752
	13	0	0	0	31325	2448597	1143042	678889	678889	6476781
	14	0	0	0	31325	2448597	1143042	678889	678889	6819666
	15	0	0	0	31325	2448597	1143042	678889	678889	7146223
	16	0	0	0	31325	2448597	1143042	678889	678889	7457230
	17	0	0	0	31325	2448597	1143042	678889	678889	7753426
	18	0	0	0	31325	2448597	1143042	678889	678889	8035519
	19	0	0	0	31325	2448597	1143042	678889	678889	8304178
	20	0	0	0	31325	2448597	1143042	678889	678889	8560044
20	0	203610	0	31325	0	0	0	234935	88544	8648588

Tabella C.4 Flusso di cassa cumulativo processo HPC (1000 Nm³/h) senza incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortamento d_k	Valore contabile $FCI_L - \sum d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R - C' - d_k) \times (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo
0	-1039823	0	0	1039823	0	0	0	-1039823	-1039823	-1039823
0	0	-438211	0	1039823	0	0	0	-438211	-438211	-1478034
1	0	0	99526	940297	2190420	1880086	209146	209146	199187	-1278848
2	0	0	99526	840771	3129171	1880086	697297	697297	632469	-646379
3	0	0	99526	741245	3129171	1880086	697297	697297	602351	-44028
4	0	0	99526	641719	3129171	1880086	697297	697297	573668	529640
5	0	0	99526	542193	3129171	1880086	697297	697297	546350	1075990
6	0	0	99526	442668	3129171	1880086	697297	697297	520333	1596323
7	0	0	99526	343142	3129171	1880086	697297	697297	495556	2091879
8	0	0	99526	243616	3129171	1880086	697297	697297	471958	2563837
9	0	0	99526	144090	3129171	1880086	697297	697297	449484	3013320
10	0	0	99526	44564	3129171	1880086	697297	697297	428080	3441400
11	0	0	0	44564	3129171	1880086	649524	649524	379763	3821163
12	0	0	0	44564	3129171	1880086	649524	649524	361679	4182843
13	0	0	0	44564	3129171	1880086	649524	649524	344457	4527299
14	0	0	0	44564	3129171	1880086	649524	649524	328054	4855353
15	0	0	0	44564	3129171	1880086	649524	649524	312432	5167785
16	0	0	0	44564	3129171	1880086	649524	649524	297555	5465340
17	0	0	0	44564	3129171	1880086	649524	649524	283385	5748725
18	0	0	0	44564	3129171	1880086	649524	649524	269891	6018616
19	0	0	0	44564	3129171	1880086	649524	649524	257039	6275655
20	0	0	0	44564	3129171	1880086	649524	649524	244799	6520453
20	0	289665	0	44564	0	0	0	334229	125967	6646421

Depreciation
↓

Tabella C.5 Flusso di cassa cumulativo processo HPC (1000 Nm³/h) con incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortame nto d_k	Valore contabile $FCI_L - \sum d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R - C' - d_k) \times (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo
0	-1039823	0	0	1039823	0	0	0	-1039823	-1039823	-1039823
0	0	-438211	0	1039823	0	0	0	-438211	-438211	-1478034
1	0	0	99526	940297	4582545	1880086	1453051	1453051	1383858	-94176
2	0	0	99526	840771	6546921	1880086	2474527	2474527	2244469	2150292
3	0	0	99526	741245	6546921	1880086	2474527	2474527	2137589	4287882
4	0	0	99526	641719	6546921	1880086	2474527	2474527	2035799	6323681
5	0	0	99526	542193	6546921	1880086	2474527	2474527	1938856	8262537
6	0	0	99526	442668	6546921	1880086	2474527	2474527	1846530	10109067
7	0	0	99526	343142	6546921	1880086	2474527	2474527	1758600	11867667
8	0	0	99526	243616	6546921	1880086	2474527	2474527	1674857	13542524
9	0	0	99526	144090	6546921	1880086	2474527	2474527	1595102	15137626
10	0	0	99526	44564	6546921	1880086	2474527	2474527	1519145	16656770
11	0	0	0	44564	5787087	1880086	2031640	2031640	1187858	17844628
12	0	0	0	44564	5787087	1880086	2031640	2031640	1131293	18975922
13	0	0	0	44564	5787087	1880086	2031640	2031640	1077422	20053344
14	0	0	0	44564	5787087	1880086	2031640	2031640	1026116	21079461
15	0	0	0	44564	5787087	1880086	2031640	2031640	977254	22056714
16	0	0	0	44564	5787087	1880086	2031640	2031640	930718	22987432
17	0	0	0	44564	5787087	1880086	2031640	2031640	886398	23873830
18	0	0	0	44564	5787087	1880086	2031640	2031640	844189	24718019
19	0	0	0	44564	5787087	1880086	2031640	2031640	803989	25522008
20	0	0	0	44564	5787087	1880086	2031640	2031640	765704	26287712
20	0	289665	0	44564	0	0	0	334229	125967	26413679

Depreciation
↓

Tabella C.6 Flusso di cassa cumulativo processo PWS (500 Nm³/h) senza incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortamento o d_k	Valore contabile $FCI_L - \Sigma d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R - C' - d_k) \times (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo
0	-874192	0	0	874192	0	0	0	-874192	-874192	-874192
0	0	-368410	0	874192	0	0	0	-368410	-368410	-1242602
1	0	0	83673	790520	918572	1061788	-34310	-34310	-32676	-1275278
2	0	0	83673	706847	1312245	1061788	170401	170401	154558	-1120720
3	0	0	83673	623174	1312245	1061788	170401	170401	147198	-973521
4	0	0	83673	539502	1312245	1061788	170401	170401	140189	-833332
5	0	0	83673	455829	1312245	1061788	170401	170401	133513	-699819
6	0	0	83673	372156	1312245	1061788	170401	170401	127155	-572664
7	0	0	83673	288483	1312245	1061788	170401	170401	121100	-451563
8	0	0	83673	204811	1312245	1061788	170401	170401	115334	-336229
9	0	0	83673	121138	1312245	1061788	170401	170401	109842	-226388
10	0	0	83673	37465	1312245	1061788	170401	170401	104611	-121776
11	0	0	0	37465	1312245	1061788	130238	130238	76147	-45629
12	0	0	0	37465	1312245	1061788	130238	130238	72521	26892
13	0	0	0	37465	1312245	1061788	130238	130238	69068	95960
14	0	0	0	37465	1312245	1061788	130238	130238	65779	161739
15	0	0	0	37465	1312245	1061788	130238	130238	62647	224385
16	0	0	0	37465	1312245	1061788	130238	130238	59663	284049
17	0	0	0	37465	1312245	1061788	130238	130238	56822	340871
18	0	0	0	37465	1312245	1061788	130238	130238	54116	394987
19	0	0	0	37465	1312245	1061788	130238	130238	51539	446527
20	0	0	0	37465	1312245	1061788	130238	130238	49085	495612
20	0	243525	0	37465	0	0	0	280990	105902	601514

Tabella C.7 Flusso di cassa cumulativo processo PWS (500 Nm³/h) con incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortamento o d_k	Valore contabile $FCI_L - \sum d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R - C' - d_k) \times (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo
0	-874192	0	0	874192	0	0	0	-874192	-874192	-874192
0	0	-368410	0	874192	0	0	0	-368410	-368410	-1242602
1	0	0	83673	790520	1921697	1061788	487315	487315	464110	-778492
2	0	0	83673	706847	2745495	1061788	915691	915691	830558	52066
3	0	0	83673	623174	2745495	1061788	915691	915691	791008	843074
4	0	0	83673	539502	2745495	1061788	915691	915691	753341	1596415
5	0	0	83673	455829	2745495	1061788	915691	915691	717467	2313882
6	0	0	83673	372156	2745495	1061788	915691	915691	683302	2997185
7	0	0	83673	288483	2745495	1061788	915691	915691	650764	3647949
8	0	0	83673	204811	2745495	1061788	915691	915691	619775	4267724
9	0	0	83673	121138	2745495	1061788	915691	915691	590262	4857987
10	0	0	83673	37465	2745495	1061788	915691	915691	562155	5420141
11	0	0	0	37465	2426855	1061788	709835	709835	415026	5835167
12	0	0	0	37465	2426855	1061788	709835	709835	395263	6230429
13	0	0	0	37465	2426855	1061788	709835	709835	376441	6606870
14	0	0	0	37465	2426855	1061788	709835	709835	358515	6965385
15	0	0	0	37465	2426855	1061788	709835	709835	341443	7306827
16	0	0	0	37465	2426855	1061788	709835	709835	325183	7632011
17	0	0	0	37465	2426855	1061788	709835	709835	309699	7941709
18	0	0	0	37465	2426855	1061788	709835	709835	294951	8236660
19	0	0	0	37465	2426855	1061788	709835	709835	280906	8517566
20	0	0	0	37465	2426855	1061788	709835	709835	267529	8785095
20	0	243525	0	37465	0	0	0	280990	105902	8890998

Tabella C.8 Flusso di cassa cumulativo processo PWS (1000 Nm³/h) senza incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortament o d_k	Valore contabile $FCI_L - \sum d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R - C' - d_k) \times (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzat o	Flusso di cassa cumulativo
0	-1116769	0	0	1116769	0	0	0	-1116769	-1116769	-1116769
0	0	-470638	0	1116769	0	0	0	-470638	-470638	-1587408
1	0	0	106891	1009878	2160388	1711224	284873	284873	271307	-1316100
2	0	0	106891	902988	3086269	1711224	766331	766331	695085	-621016
3	0	0	106891	796097	3086269	1711224	766331	766331	661985	40970
4	0	0	106891	689206	3086269	1711224	766331	766331	630462	671432
5	0	0	106891	582315	3086269	1711224	766331	766331	600440	1271872
6	0	0	106891	475425	3086269	1711224	766331	766331	571848	1843720
7	0	0	106891	368534	3086269	1711224	766331	766331	544617	2388337
8	0	0	106891	261643	3086269	1711224	766331	766331	518683	2907019
9	0	0	106891	154752	3086269	1711224	766331	766331	493984	3401003
10	0	0	106891	47862	3086269	1711224	766331	766331	470461	3871464
11	0	0	0	47862	3086269	1711224	715023	715023	418059	4289523
12	0	0	0	47862	3086269	1711224	715023	715023	398152	4687675
13	0	0	0	47862	3086269	1711224	715023	715023	379192	5066867
14	0	0	0	47862	3086269	1711224	715023	715023	361135	5428002
15	0	0	0	47862	3086269	1711224	715023	715023	343938	5771940
16	0	0	0	47862	3086269	1711224	715023	715023	327560	6099501
17	0	0	0	47862	3086269	1711224	715023	715023	311962	6411463
18	0	0	0	47862	3086269	1711224	715023	715023	297107	6708570
19	0	0	0	47862	3086269	1711224	715023	715023	282959	6991529
20	0	0	0	47862	3086269	1711224	715023	715023	269485	7261013
20	0	311100	0	47862	0	0	0	358962	135289	7396302

Tabella C.9 Flusso di cassa cumulativo processo PWS (1000 Nm³/h) con incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortamento d_k	Valore contabile $FCI_L - \Sigma d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R - C' - d_k) \times (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo
0	-1116769	0	0	1116769	0	0	0	-1116769	-1116769	-1116769
0	0	-470638	0	1116769	0	0	0	-470638	-470638	-1587408
1	0	0	106891	1009878	4519888	1711224	1511813	1511813	1439822	-147586
2	0	0	106891	902988	6457144	1711224	2519186	2519186	2284976	2137390
3	0	0	106891	796097	6457144	1711224	2519186	2519186	2176167	4313557
4	0	0	106891	689206	6457144	1711224	2519186	2519186	2072540	6386097
5	0	0	106891	582315	6457144	1711224	2519186	2519186	1973848	8359945
6	0	0	106891	475425	6457144	1711224	2519186	2519186	1879855	10239801
7	0	0	106891	368534	6457144	1711224	2519186	2519186	1790338	12030139
8	0	0	106891	261643	6457144	1711224	2519186	2519186	1705084	13735223
9	0	0	106891	154752	6457144	1711224	2519186	2519186	1623890	15359112
10	0	0	106891	47862	6457144	1711224	2519186	2519186	1546562	16905674
11	0	0	0	47862	5707731	1711224	2078183	2078183	1215071	18120745
12	0	0	0	47862	5707731	1711224	2078183	2078183	1157210	19277955
13	0	0	0	47862	5707731	1711224	2078183	2078183	1102105	20380060
14	0	0	0	47862	5707731	1711224	2078183	2078183	1049624	21429684
15	0	0	0	47862	5707731	1711224	2078183	2078183	999642	22429326
16	0	0	0	47862	5707731	1711224	2078183	2078183	952040	23381366
17	0	0	0	47862	5707731	1711224	2078183	2078183	906705	24288070
18	0	0	0	47862	5707731	1711224	2078183	2078183	863528	25151598
19	0	0	0	47862	5707731	1711224	2078183	2078183	822408	25974006
20	0	0	0	47862	5707731	1711224	2078183	2078183	783245	26757251
20	0	311100	0	47862	0	0	0	358962	135289	26892540

Depreciation
↓

Tabella C.10 Flusso di cassa cumulativo processo PSA (500 Nm³/h) senza incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortamento d_k	Valore contabile $FCI_L - \Sigma d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R - C' - d_k) \times (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo
0	-919423	0	0	919423	0	0	0	-919423	-919423	-919423
0	0	-387471	0	919423	0	0	0	-387471	-387471	-1306894
1	0	0	88002	831421	857691	1047415	-56416	-56416	-53729	-1360624
2	0	0	88002	743419	1225272	1047415	134727	134727	122201	-1238423
3	0	0	88002	655417	1225272	1047415	134727	134727	116382	-1122041
4	0	0	88002	567415	1225272	1047415	134727	134727	110840	-1011201
5	0	0	88002	479413	1225272	1047415	134727	134727	105562	-905639
6	0	0	88002	391412	1225272	1047415	134727	134727	100535	-805104
7	0	0	88002	303410	1225272	1047415	134727	134727	95748	-709356
8	0	0	88002	215408	1225272	1047415	134727	134727	91188	-618168
9	0	0	88002	127406	1225272	1047415	134727	134727	86846	-531322
10	0	0	88002	39404	1225272	1047415	134727	134727	82710	-448612
11	0	0	0	39404	1225272	1047415	92486	92486	54074	-394537
12	0	0	0	39404	1225272	1047415	92486	92486	51499	-343038
13	0	0	0	39404	1225272	1047415	92486	92486	49047	-293991
14	0	0	0	39404	1225272	1047415	92486	92486	46712	-247279
15	0	0	0	39404	1225272	1047415	92486	92486	44487	-202792
16	0	0	0	39404	1225272	1047415	92486	92486	42369	-160423
17	0	0	0	39404	1225272	1047415	92486	92486	40351	-120072
18	0	0	0	39404	1225272	1047415	92486	92486	38430	-81642
19	0	0	0	39404	1225272	1047415	92486	92486	36600	-45043
20	0	0	0	39404	1225272	1047415	92486	92486	34857	-10186
20	0	256125	0	39404	0	0	0	295529	111382	101196

Tabella C.11 Flusso di cassa cumulativo processo PSA (500 Nm³/h) con incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortamento d_k	Valore contabile FCI _L $-\Sigma d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R-C'-d_k) \times (1-t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo
0	-919423	0	0	919423	0	0	0	-919423	-919423	-919423
0	0	-387471	0	919423	0	0	0	-387471	-387471	-1306894
1	0	0	88002	831421	1776816	1047415	421529	421529	401456	-905438
2	0	0	88002	743419	2538147	1047415	817422	817422	741425	-164013
3	0	0	88002	655417	2538147	1047415	817422	817422	706119	542107
4	0	0	88002	567415	2538147	1047415	817422	817422	672495	1214602
5	0	0	88002	479413	2538147	1047415	817422	817422	640471	1855073
6	0	0	88002	391412	2538147	1047415	817422	817422	609973	2465045
7	0	0	88002	303410	2538147	1047415	817422	817422	580926	3045972
8	0	0	88002	215408	2538147	1047415	817422	817422	553263	3599235
9	0	0	88002	127406	2538147	1047415	817422	817422	526917	4126152
10	0	0	88002	39404	2538147	1047415	817422	817422	501826	4627978
11	0	0	0	39404	2246269	1047415	623404	623404	364491	4992469
12	0	0	0	39404	2246269	1047415	623404	623404	347135	5339604
13	0	0	0	39404	2246269	1047415	623404	623404	330604	5670208
14	0	0	0	39404	2246269	1047415	623404	623404	314861	5985070
15	0	0	0	39404	2246269	1047415	623404	623404	299868	6284938
16	0	0	0	39404	2246269	1047415	623404	623404	285589	6570526
17	0	0	0	39404	2246269	1047415	623404	623404	271989	6842515
18	0	0	0	39404	2246269	1047415	623404	623404	259037	7101552
19	0	0	0	39404	2246269	1047415	623404	623404	246702	7348254
20	0	0	0	39404	2246269	1047415	623404	623404	234954	7583209
20	0	256125	0	39404	0	0	0	295529	111382	7694591

Depreciation
↓

Tabella C.12 Flusso di cassa cumulativo processo PSA (1000 Nm³/h) senza incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortamento o d_k	Valore contabile $FCL_L - \Sigma d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R - C' - d_k) \times (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo
0	-1193123	0	0	1193123	0	0	0	-1193123	-1193123	-1193123
0	0	-502816	0	1193123	0	0	0	-502816	-502816	-1695939
1	0	0	114199	1078924	2067180	1679981	256159	256159	243961	-1451979
2	0	0	114199	964725	2953114	1679981	716844	716844	650199	-801779
3	0	0	114199	850526	2953114	1679981	716844	716844	619237	-182542
4	0	0	114199	736327	2953114	1679981	716844	716844	589750	407207
5	0	0	114199	622128	2953114	1679981	716844	716844	561666	968874
6	0	0	114199	507930	2953114	1679981	716844	716844	534920	1503794
7	0	0	114199	393731	2953114	1679981	716844	716844	509448	2013242
8	0	0	114199	279532	2953114	1679981	716844	716844	485189	2498431
9	0	0	114199	165333	2953114	1679981	716844	716844	462084	2960515
10	0	0	114199	51134	2953114	1679981	716844	716844	440080	3400595
11	0	0	0	51134	2953114	1679981	662029	662029	387075	3787670
12	0	0	0	51134	2953114	1679981	662029	662029	368643	4156313
13	0	0	0	51134	2953114	1679981	662029	662029	351088	4507401
14	0	0	0	51134	2953114	1679981	662029	662029	334370	4841770
15	0	0	0	51134	2953114	1679981	662029	662029	318447	5160218
16	0	0	0	51134	2953114	1679981	662029	662029	303283	5463501
17	0	0	0	51134	2953114	1679981	662029	662029	288841	5752342
18	0	0	0	51134	2953114	1679981	662029	662029	275087	6027429
19	0	0	0	51134	2953114	1679981	662029	662029	261987	6289416
20	0	0	0	51134	2953114	1679981	662029	662029	249512	6538928
20	0	332370	0	51134	0	0	0	383504	144539	6683466

Tabella C.13 Flusso di cassa cumulativo processo PSA (1000 Nm³/h) con incentivi

Anno (k)	Capitale da ammortare	Capitale non da ammortare	Quota di ammortamento o d_k	Valore contabile $FCI_L - \Sigma d_k$	Ricavi	Costo totale del prodotto (senza amm.) C'	Utile al netto delle tasse $(R - C' - d_k) \times (1 - t) + d_k$	Flusso di cassa	Flusso di cassa annualizzato	Flusso di cassa cumulativo
0	-1193123	0	0	1193123	0	0	0	-1193123	-1193123	-1193123
0	0	-502816	0	1193123	0	0	0	-502816	-502816	-1695939
1	0	0	114199	1078924	4282305	1679981	1408024	1408024	1340975	-354964
2	0	0	114199	964725	6117739	1679981	2362449	2362449	2142811	1787847
3	0	0	114199	850526	6117739	1679981	2362449	2362449	2040773	3828620
4	0	0	114199	736327	6117739	1679981	2362449	2362449	1943593	5772213
5	0	0	114199	622128	6117739	1679981	2362449	2362449	1851041	7623254
6	0	0	114199	507930	6117739	1679981	2362449	2362449	1762896	9386150
7	0	0	114199	393731	6117739	1679981	2362449	2362449	1678949	11065099
8	0	0	114199	279532	6117739	1679981	2362449	2362449	1598999	12664097
9	0	0	114199	165333	6117739	1679981	2362449	2362449	1522856	14186953
10	0	0	114199	51134	6117739	1679981	2362449	2362449	1450339	15637293
11	0	0	0	51134	5414180	1679981	1941783	1941783	1135320	16772613
12	0	0	0	51134	5414180	1679981	1941783	1941783	1081257	17853870
13	0	0	0	51134	5414180	1679981	1941783	1941783	1029769	18883639
14	0	0	0	51134	5414180	1679981	1941783	1941783	980732	19864372
15	0	0	0	51134	5414180	1679981	1941783	1941783	934031	20798403
16	0	0	0	51134	5414180	1679981	1941783	1941783	889553	21687956
17	0	0	0	51134	5414180	1679981	1941783	1941783	847194	22535149
18	0	0	0	51134	5414180	1679981	1941783	1941783	806851	23342000
19	0	0	0	51134	5414180	1679981	1941783	1941783	768430	24110430
20	0	0	0	51134	5414180	1679981	1941783	1941783	731838	24842268
20	0	332370	0	51134	0	0	0	383504	144539	24986806

Nomenclatura

a = area specifica [m^{-1}]

A = area [m^2]

B_1, B_2 = costanti per il calcolo del *bare-module factor*

B_{io} = quantitativo minimo annuo di biocarburanti [Gcal]

B_t = energia derivante dal consumo di carburanti fossili [Gcal]

c_0 = concentrazione iniziale nel bulk [kg/m^3]

C_{BM} = *bare-module cost* [\$]

c_i = concentrazione di i [kg/m^3]

c_p = calore specifico a pressione costante [$\text{J}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$]

C_p^0 = costo di acquisto in condizioni standard [\$]

c_p^L = calore specifico del liquido [$\text{kJ}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$]

c_p^V = calore specifico del vapore [$\text{kJ}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$]

c_v = calore specifico a volume costante [$\text{J}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$]

D = diametro [m]

d_j o d_k = quota di ammortamento all'anno j o k

ΔH_{ass} = calore di assorbimento [$\text{kJ}/\text{mol CO}_2$]

ΔT = gradiente di temperatura [$^\circ\text{C}$]

ΔT_{ml} = differenza di temperatura media logaritmica [$^\circ\text{C}$ o K]

E = energia di attivazione del processo [MJ/mol]

F_{BM} = *bare-module factor*

F_{lv} = parametro di flusso

F_M = *material factor*

F_P = *pressure factor*

g = accelerazione di gravità ($9,81 \text{ m}^2/\text{s}$)

G_p = portata ponderale di vapore [kg/h]

H = altezza [m]

i = tasso di interesse

IP_1 = parametro di adsorbimento 1

IP_2 = parametro di adsorbimento 2

IP_3 = parametro di adsorbimento 3

IP_4 = parametro di adsorbimento 4

k_0 = fattore preesponenziale [s^{-1}]

K_f = parametro di *flooding*

k_i = coefficiente di trasporto di massa nel vapore (^v) o nel liquido (^l)

K_i = rapporto di equilibrio

K_i = costante cinetica del componente i [s^{-1}]

L = portata di liquido inerte [kg/h]

L = altezza del *flash* [m]

L_p = portata ponderale di liquido [kg/h]

L_v = portata volumetrica di liquido [m^3/h]

M = peso molecolare [kg/kmol]

n = vita utile dell'impianto (o durata del periodo di ammortamento)

$\dot{n}$ = portata molare di gas [kmol/s]

N_i^L = flusso molare di liquido

N_i^V = flusso molare di vapore

P = pressione [bar] o [atm]

P_0 = pressione di riferimento (1 atm)

P_{atm} = pressione atmosferica [bar]

P_n = flusso di cassa attualizzato all'anno n

P_{vuoto} = grado di vuoto [bar]

PC = potere calorifico [MJ/Nm^3] o [kcal/kg]

p_i = pressione parziale del componente i [bar]

Q = calore da scambiare [W]

$Q\%$ = quota minima obbligatoria di biocarburanti

Q_{ass} = calore di assorbimento [kW]

q_i = concentrazione di i nel solido [kmol/kg]

q_i^* = concentrazione di i di equilibrio all'interfaccia [kmol/kg]

r = rapporto di compressione

R = costante universale dei gas, 8,314 Pa m³/(mol K)

r_p = raggio della particella [m]

t = tempo [s]

t = tassazione

T = temperatura [°C] o [K]

T_0 = temperatura iniziale (308 K)

t_{ads} = tempo della fase di adsorbimento [s]

$T_{c,in}$ = temperatura di ingresso del fluido freddo [°C]

$T_{c,out}$ = temperatura di uscita del fluido freddo [°C]

T_e^L = temperatura di ingresso del liquido [°C]

T_e^V = temperatura di ingresso del vapore [°C]

$T_{h,in}$ = temperatura di ingresso del fluido caldo [°C]

$T_{h,out}$ = temperatura di uscita del fluido caldo [°C]

t_{spurgo} = tempo della fase di spurgo [s]

T_u^L = temperatura di uscita del liquido [°C]

T_u^V = temperatura di uscita del vapore [°C]

U = coefficiente globale di scambio termico [W/(m² K)]

U = utile al netto delle tasse

V = portata di vapore inerte [kg/h]

V = volume [m³]

$\dot{V}$ = portata volumetrica del gas [m³/s]

V_{flash} = volume dell'unità *flash* [m³]

v_g = velocità del gas [m/s]

$v_{g,in}$ = velocità del gas in ingresso [m/s]

WR = *wetting rate* [m²/h]

x_i^I = frazione molare di i (liquido) nel bulk

x_i^I = frazione molare di i (liquido) all'interfaccia

y_i^V = frazione molare di i (vapore) nel bulk

y_i^I = frazione molare di i (vapore) all'interfaccia

z = coordinate assiale [m]

Lettere greche

α = carico di carbonato di potassio [moli CO₂/moli K₂CO₃]

γ = rapporto c_p/c_v della miscela gassosa

ε_i = porosità

μ_g = viscosità del gas [Pa s]

μ_l = viscosità del liquido [Pa s]

η_{iso} = efficienza isoentropica

η_{mecc} = efficienza meccanica

ρ_a = densità dell'aria [kg/m³]

ρ_b = densità del bulk [kg/m³]

ρ_g = densità del gas [kg/m³]

ρ_{H_2O} = densità dell'acqua (1000 kg/m³)

ρ_l = densità del liquido [kg/m³]

ρ_s = densità del solido [kg/m³]

ρ_v = densità del vapore [kg/m³]

τ = tempo di residenza [min o h]

Acronimi

BV = *book value*

CBA = *cost/benefit analysis*

CEPCI = *chemical engineering plant cost index*

CF = *cash flow*

CIC = certificati di immissione in consumo

CMS = *carbon molecular sieves*

CNG = *compressed natural gas*

CSS = *cyclic steady state*

CSTR = *continuous stirred-tank reactor*
DPBT = *discounted payback time*
FCI = *fixed capital investment*
FCI_L = FCI al netto del costo del terreno
FORSU = frazione organica dei rifiuti solidi urbani
HETP = *height equivalent to a theoretical plate*
HPC = *hot potassium carbonate*
IC = costi di installazione
IRR = *internal rate of return*
ISBL = *inside battery limits*
MARR = *minimum attractive rate of return*
OC = costi operativi
OSBL = *outside battery limits*
LBG = *liquefied bio gas*
NPV = *net present value*
NTK = azoto totale Kjeldhal
NTP = *number of theoretical plates*
PAN = piano di azione nazionale
PB = piattaforma di bilanciamento del gas naturale
PCI = potere calorifico inferiore
PFR = *plug-flow reactor*
PSA = *pressure swing adsorption*
PWS = *pressure water scrubbing*
S = *salvage value*
SARE = spese generali
StC = *start-up costs*
TCI = *total capital investment*
TIR = tasso interno di rendimento
TPC = *total product cost*
TPC_{wd} = TPC al netto dell'ammortamento

VAN = valore attuale netto

VFA = *volatile fatty acids* (acidi grassi volatili)

WC = working capital

Riferimenti bibliografici

- Andriani, D., A. Wresta, T. D. Atmaja, e A. Saepudin (2014). A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas through CO₂ Removal Using Various Techniques. *Appl Biochem Biotechnol* 172(4):1909–28.
- Awe, O. W., Y. Zhao, A. Nzihou, D. P. Minh, e N. Lyczko (2017). A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. *Waste and Biomass Valorization* 8(2):267–83.
- Bae, Y. S., e C. H. Lee (2005). Sorption Kinetics of Eight Gases on a Carbon Molecular Sieve at Elevated Pressure. *Carbon* 43(1): 95–107.
- Bailón Allegue, L. e J. Hinge (2012). Biogas and Bio-Syngas Upgrading. *DTI Report* (December):1–97.
- Banzato, D. (2017). Biometano: lo Stato dell'Arte Normativo. Presentato a *La Primavera del Levi Cases*, Padova, 29 Marzo
- Banzato, D. (2017). *Comunicazione personale*.
- Basu, S., A. L. Khan, A. Cano-Odena, C. Liu, e I. F. J. Vankelecom (2010). Membrane-Based Technologies for Biogas Separations. *Chem. Soc. Rev.* 39(2):750–68.
- Bauer, F., T. Persson, C. Hultberg, e D. Tamm. (2013) Biogas Upgrading – Technology Overview, Comparison and Perspectives for the Future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 1423.
- Bezzo, F. (2016). Dispensa delle Lezioni di Process Design. *Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII), Università degli Studi di Padova.
- Bordoni A., Romagnoli E., Foppa Pedretti E., Toscano G., Rossini G., E. Cozzolino (2010). La Filiera Del Biogas. Aspetti salienti dello stato dell'arte e prospettive. 1–49.
- Cavenati, S., C. A. Grande, e A. E. Rodrigues (2005). Upgrade of Methane from Landfill Gas by Pressure Swing Adsorption. *Energy & Fuels* 19(6): 2545–55.
- Consorzio italiano biogas (2012a). Il Biogas Che Fa Bene Al Paese. *QualEnergia.it*.
- Consorzio italiano biogas (2012b). Il Biometano Fatto Bene: Una Filiera Ad Elevata Intensità Di Lavoro Italiano.
- Cozma, P., W. Wukovits, I. Mămăligă, A. Friedl, e M. Gavrilescu (2013). Analysis and Modelling of the Solubility of Biogas Components in Water for Physical Absorption Processes. *Environmental Engineering and Management Journal* 12(1):147–62.
- Cozma, P., W. Wukovits, I. Mamaliga, A. Friedl, e M. Gavrilescu (2014). Modeling and Simulation of High Pressure Water Scrubbing Technology Applied for Biogas Upgrading. *Clean Technologies and Environmental Policy* 17(2):373–91.

- D'Apote, L., e D. Migliardi (2010). Valorizzazione Energetica del Biogas. *ENAMA Progetto Biomasse*
- Deng, L. e M. Britt Hägg (2010). Techno-Economic Evaluation of Biogas Upgrading Process Using CO₂ Facilitated Transport Membrane. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4(4):638–46.
- Domenicali, G. (2013). Analisi Economica Di Un Impianto Industriale per La Produzione Autotrofa Di Olio Da Microalghe. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, DII, Università di Padova.
- Douglas, J. M. (1988). *Conceptual Design of Chemical Processes*. Mc-Graw Hill
- European Biogas Association (2016). Statistical Report 2016.
- Fabbri, C. e S. Piccinini (2012). Bovini Da Latte E Biogas Linee Guida per La Costruzione E Gestione Di Impianti. *Vasa* 71.
- Frigerio, Marco, Andrea Casalegno, e Alberto Rota (2009). Biometano per Autotrazione: Tecnologie, Analisi Energetica, Analisi Economica E Calcolo Degli Incentivi. 127. *Tesi di Laurea Magistrale*, Politecnico di Milano.
- Fuente, J. R. Viguri (2015). Chemical Process Design. *Chemical Engineering and Inorganic Chemistry Department* 30. Retrieved ([http://ocw.unican.es/enseñanzas-tecnicas/procesos-quimicos-de-fabricacion/materiales/Subject 7. Equipment Sizing and Costing OCW.pdf](http://ocw.unican.es/enseñanzas-tecnicas/procesos-quimicos-de-fabricacion/materiales/Subject%207.%20Equipment%20Sizing%20and%20Costing%20OCW.pdf)).
- Gao, S., D. Guo, H. Jin, S. Li, J. Wang, e S. Wang (2015). Potassium Carbonate Slurry-Based CO₂ Capture Technology. *Energy & Fuels*, 29, 6656–63
- Grande, C. A. (2011). Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption. *Biofuel's Engineering Process Technology*.
- Grande, C. A. (2012). Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. *ISRN Chemical Engineering* 2012: 1–13.
- Grande, C. A., and A. E. Rodrigues (2007). Biogas to Fuel by Vacuum Pressure Swing Adsorption I. Behavior of Equilibrium and Kinetic Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 4595–4605.
- Green, W. e R. H. Perry (2007). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Mc-Graw Hill.
- Guarise, G. B. (1996). *Lezioni Di Impianti Chimici. Distillazione, Assorbimento, Estrazione Liquido-Liquido*. CLEUP.
- Kohl, A. L. e R. B. Nielsen (1997). *Gas Purification*. Gulf Publishing Company.
- Lindeboom, R. E. F., I. Ferrer, J. Weijma, e J. B. van Lier. (2013). Effect of Substrate and Cation Requirement on Anaerobic Volatile Fatty Acid Conversion Rates at Elevated Biogas Pressure. *Bioresource Technology* 150:60–66.
- Luo, G. e I. Angelidaki (2013). Co-Digestion of Manure and Whey for in Situ Biogas Upgrading by the Addition of H₂: Process Performance and Microbial Insights. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97(3):1373–81.
- Mezzadri, M., E. Antonini e V. Francescato (2010). Purificazione E Upgrading Del Biogas in

Biometano.

Nicoletti, M. (2017). *Comunicazione personale*.

Nordberg, A., M. Edstrom, M. Uusi-Penttilä, e A. C. Rasmuson (2012). Selective Desorption of Carbon Dioxide from Sewage Sludge for in-Situ Methane Enrichment: Enrichment Experiments in Pilot Scale. *Biomass and Bioenergy* 37:196–204.

Pastori, M. (2017). *Comunicazione personale*.

Qinglin, H., S. M. Sundaram, e S. Farooq (2003). Revisiting Transport of Gases in the Micropores of Carbon Molecular Sieves. *Langmuir* 19(2): 393–405.

Ragazzoni, A. e D. Banzato (2014). *Biogas Piccoli Impianti*. Edizioni L'Informatore Agrario.

Romanello, L. (2014). Dimensionamento E Analisi Tecnico-Economica Di Un Impianto per La Produzione Di Biometano. *Tesi di Laurea in Ingegneria Energetica*, Facoltà di Ingegneria Industriale, Politecnico di Milano.

Santos, M. P.S., C. A. Grande, e A. E. Rodrigues (2011). Pressure Swing Adsorption for Biogas Upgrading. Effect of Recycling Streams in Pressure Swing Adsorption Design. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50(2): 974–85.

Scholz, M., T. Melin, e M. Wessling (2013). Transforming Biogas into Biomethane Using Membrane Technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 17:199–212.

Skarstrom, C. W. (1960). Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption, US 2944627 A. Brevetto.

Singhal, S., S. Agarwal, S. Arora, P. Sharma, e N. Singhal (2017). Upgrading Techniques for Transformation of Biogas to Bio-CNG: A Review. *International Journal of Energy Research*.

Sinnott, R. K. (2005). *Coulson & Richardson's Chemical Engineering*, Volume 6, Fourth Edition, Chemical Engineering Design. Elsevier.

Taylor, R., R. Krishna, e H. Kooijman (2003). Real-World Modeling of Distillation. *Chemical Engineering Progress* 99(7): 28–39.

Tosh, J. S. (1959). Equilibrium Study of the System Potassium Carbonate, Potassium Biocarbonate, Carbon Dioxide, and Water. *Bureau of Mines*.

Turton, R., R. Bailie, W. Whiting, J. Shaeiwitz, e D. Bhattacharyya (2012). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Prentice Hall.

Vismara, R., R. Canziani, F. Malpei, e S. Piccinini (2011). *Biogas Da Agrozootecnica E Agroindustria*. Dario Flaccovio Editore.

Zhang, Y., H. Chen, C. Chyun Chen, J. M. Plaza, R. Dugas, e G. T. Rochelle (2009). Rate-Based Process Modeling Study of CO₂ Capture with Aqueous Monoethanolamine Solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (2009), 9233–46

Siti web

<http://www.gm-greenmethane.it> (ultimo accesso: maggio 2017)

<http://www.gse.it> (ultimo accesso: settembre 2017)

<http://www.malmberg.se> (ultimo accesso: giugno 2017)

<http://www.schmack-biogas.it> (ultimo accesso: luglio 2017)

<http://www.snamretegas.it> (ultimo accesso: settembre 2017)