



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Test sperimentali con moduli di membrane polimeriche commerciali
di tipo hollow fiber e polimero PEEK

Ottimizzazione di processi chimico-fisici di abbattimento degli inquinanti
e upgrading del biogas a biometano

Antonio Molino, Francesco Nanna, Pierpaolo Iovane

TEST SPERIMENTALI CON MODULI DI MEMBRANE POLIMERICHE COMMERCIALI DI TIPO HOLLOW FIBER E POLIMERO PEEK

Antonio Molino, Francesco Nanna, Pierpaolo Iovane(ENEAI)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

Sommario.....	4
Introduzione.....	5
1. Descrizione dell’impianto di upgrading del biogas - Generalità.....	5
1.1 Modulo di membrane polimeriche in PEEK.....	7
1.2 Sistema di campionamento per l’analisi dei gas.....	9
1.3 Linea Torcia/Camino.....	10
1.4 Distributed Control System - DCS.....	11
2. Risultati di simulazioni numeriche e test sperimentali con il modulo Hollow Fiber in PEEK.....	21
2.1 Simulazioni numeriche singolo modulo.....	21
2.2 Risultati sperimentali di upgrading per miscele binarie CH ₄ /CO ₂ nella configurazione a singolo modulo.....	26
2.2.1 Prove sperimentali con composizione 54.4%vol CH ₄ e resto CO ₂	27
2.2.2 Prove sperimentali con composizione 60%vol CH ₄ e resto CO ₂	30
2.2.3 Prove sperimentali con composizione 69.3%vol CH ₄ e resto CO ₂	33
3. Analisi tecnico economica per l’upgrading del biogas con processo a moduli polimerici finalizzato all’ottenimento di biometano per l’immissione in rete di distribuzione.....	36
4. Processi separativi ibridi membrane/ammine.....	42
Conclusioni.....	44
Allegato I: Membrane polimeriche utilizzabili per la separazione CO ₂ /CH ₄	45
Allegato II: Confronto tra le diverse tecnologie per la separazione di CO ₂ dal biogas.....	50
Allegato III: Tecnologie di cleaning del biogas.....	52
Bibliografia.....	52

Sommario

Scopo del presente documento è quello di illustrare i risultati sperimentali ottenuti dall'impianto di upgrading del biogas mediante tecnologia a membrane, attualmente installato presso il Centro Ricerche ENEA della Trisaia e descrivere i principi e le logiche di funzionamento dell'impianto.

L'impianto è stato progettato per alimentare un feed proveniente da un impianto a biogas da 2MW_{th} , nonostante sarebbe possibile esercire il modulo per portate superiori(o inferiori); tale scelta è stata effettuata nell'ottica di riuscire ad avere una regolazione più accurata dei parametri di processo.

Per il conseguimento dell'obiettivo finale della presenta annualità, ossia la verifica della compatibilità e delle performance delle membrane polimeriche con biogas, sono state condotti test sperimentali con miscele binarie CH_4/CO_2 nei range di composizione tipici dei digestori anaerobici alimentati da scarti animali, reflui zootecnici e FORSU;

La membrana che è stata testata in prima istanza con l'impianto di upgrading ha una configurazione del tipo Hollow fiber in polimero PEEK(polietereeterchetone). In condizioni ordinarie il modulo presenta una shelf life a targa di circa 3 anni, anche se, molto importante da questo punto di vista è la valutazione dell'effetto degli inquinanti presenti nel biogas, nei confronti della matrice polimerica, oggetto di valutazioni nella successiva annualità dell'accordo di programma con il Ministero dello Sviluppo Economico.

La finalità ultima della presente annualità è stata lo sviluppo di un processo integrato con moduli di membrane in grado di massimizzare sia il recupero che la purezza in metano, fermo restando il contenimento dei costi di esercizio legati alle fasi di compressione.

Introduzione

Il presente lavoro pur essendo inquadrato all'interno della produzione di energia elettrica da biomasse e scarti è mirato alla produzione di biometano per gli usi finali nei settori automotive e grid injection e pertanto potrebbe esulare dalla produzione diretta di energia elettrica da biomasse e scarti, ciononostante, negli ultimi anni la proliferazione di incentivi alle rinnovabili finalizzate alla produzione di energia elettrica ha avuto come conseguenza una produzione al 2010 di elettricità da FER pari a circa 69TWh, circa il 20% dei consumi finali lordi nel settore elettricità, e pertanto nell'immediato futuro si presume diminuiscano gli incentivi alle FER per il settore elettrico per dare maggiore spazio alla quota calore e trasporti, le cui quote attese al 2020 si attestano in 10,4MTep e 3,44MTep rispettivamente. Il vantaggio essenziale di poter avere disponibile biometano per l'immissione in rete è rappresentato dal possibile utilizzo trasversale in tutti gli ambiti, elettrico, termico e trasporti, distribuirla laddove presenti gli utilizzatori finali.

1. Descrizione dell'impianto di upgrading del biogas – Generalità



Figura 1 - Impianto di Upgrading del biogas presente nel CR ENEA Trisaia

L'impianto di upgrading del biogas installato nel CR ENEA Trisaia, figura 1, è costituito dai seguenti macroelementi:

- Modulo di membrane polimeriche;
- Sistema di campionamento gas sulle linee dell'impianto;
- Linea Torcia/Camino;
- Sistema DCS di comando e controllo comprensivo di valvole, misuratori, indicatori e controllori di pressione e portata dei collegamenti verso elettrico e di segnali da e verso il DCS.

L'impianto di upgrading è in grado di processare circa 350 Sm³/h di biogas, corrispondente ad un impianto di biogas da circa 2 MW_{th}, anche se le potenzialità del modulo sono nettamente superiori. Da questo è facile

comprendere da subito il principale vantaggio legato alla tipologia di processo, che con spazi ridotti e senza l'ausilio di organi in movimento, produzione di reflui, saturazioni di colonne ad assorbimento si riesca ad ottenere risultati, senz'altro comparabili con altre tecnologie, particolarmente performanti per basse portate ed elevati contenuti in CO₂ nel feed d'alimentazione.

Di seguito si riportano le condizioni operative per l'impianto test di moduli polimerici:

Tabella 1: Condizioni di processo

PORTATA	(5 – 400) kg/h
PRESSIONE	3 – 40 bar a
TEMPERATURA	0 – 70 °C

Il piping è stato dimensionato sulla base delle condizioni operative dei test sperimentali, ossia mantenendo fissata la differenza di pressione tra la corrente di alimentazione ed il permeato nei limiti operativi previsti dai moduli polimerici (max 40 barg tra l'alimentazione ed il permeato), al fine di verificare il flusso di permeato in uscita in regime diffusionale per unità di area superficiale e differenza di pressione applicata, oppure mantenendo fissata la differenza di pressione tra l'alimentazione ed il retentato verificando le performance ottenibili sul permeato.

A tal fine è stata necessaria N° 1 valvola di regolazione della pressione sul feed d'alimentazione, definita nel P&I con il TAG 11. Per la sperimentazione è inoltre necessario, fissata la pressione di alimentazione, verificare le performance del modulo per differenti pressioni relative tra permeato e feed o, in alternativa, tra retentato e feed. Per garantire tali condizioni operative si sono predisposte altre N°2 valvole di regolazione pneumatica della pressione, identificate con TAG07 e TAG09.

In fase di pressurizzazione la valvola TAG 11 deve regolare la pressione nel range operativo 1-48 bara mediante rampa di pressurizzazione di max 0,25 barg/s gestite da DCS, con le valvole di prodotto sulle linee di retentato (TAG 07) e permeato (TAG09) completamente chiuse fino alla completa pressurizzazione.

Le valvole di pressione finora descritte (TAG07-TAG09-TAG11) sono di tipo pneumatico a microflusso con attacchi filettati femmina NPT PN64 e sono costituite da corpo e interni in AISI 316L e di servocomando pneumatico con molla chiude apre aria. Di seguito si riporta il P&I dell'impianto:

In condizioni di esercizio, una volta pressurizzato il modulo è necessario regolare la portata in ingresso allo stesso. La regolazione della portata è garantita mediante la chiusura della valvola manuale posta sulla linea 3 in ingresso al modulo, VM05, in modo da isolare il modulo pressurizzato e regolare la portatala mediante l'apertura delle N°2 valvole manuali poste sulle linee di bypass, VM01 e VM05, mentre le valvole con le quali si regola la portata in ingresso al modulo sono le TAG013 e TAG 015, anch'esse di tipo pneumatico a microflusso con attacchi filettati femmina NPT PN64 e costituite da corpo e interni in AISI 316L e di servocomando pneumatico con molla chiude apre aria.

Terminato il transitorio di regolazione della portata, si procede alla chiusura della valvola manuale VM03 con apertura della valvola manuale VM05 al fine di alimentare il modulo nelle condizioni operative previste.

Le linee dell'alimentazione, del retentato e del permeato sono provviste di riduttore di pressione, previa combustione in torcia, per il sistema di precampionamento gas.

Attraverso la valvola a 3 vie posta in prossimità del campionatore si blocca l'alimentazione proveniente dalle linee di prelievo e l'uscita dal campionatore e, a seguito della chiusura di 2 valvole di intercettazioni poste a monte ed a valle del campionatore si porta la miscela all'analisi off-line.

Ciascuna delle 3 linee che confluiscono verso i 2 dispositivi di precampionamento derivano dalle rispettive linee di alimentazione, retentato e permeato, le quali sono provviste di valvola on/off installate sul tubing da 10 mm al fine di intercettare le linee di campionamento permeato e retentato in fase di realizzazione della miscela di gas tecnici desiderata, viceversa, in fase di esercizio viene intercettata la linea di prelievo sull'alimentazione mentre restano in prelievo le linee.

L'apparecchiatura è costituita da un Terminale di Torcia realizzato da un bruciatore a gas elevato, a fiamma diffusa, progettata e realizzata per la combustione di biogas provenienti da processi di gassificazione.

La logica di funzionamento prevista richiede la presenza di una fiamma pilota solo nella fase di accensione e stabilizzazione della fiamma del bruciatore principale, che può auto sostenersi in presenza di flusso continuo di biogas.

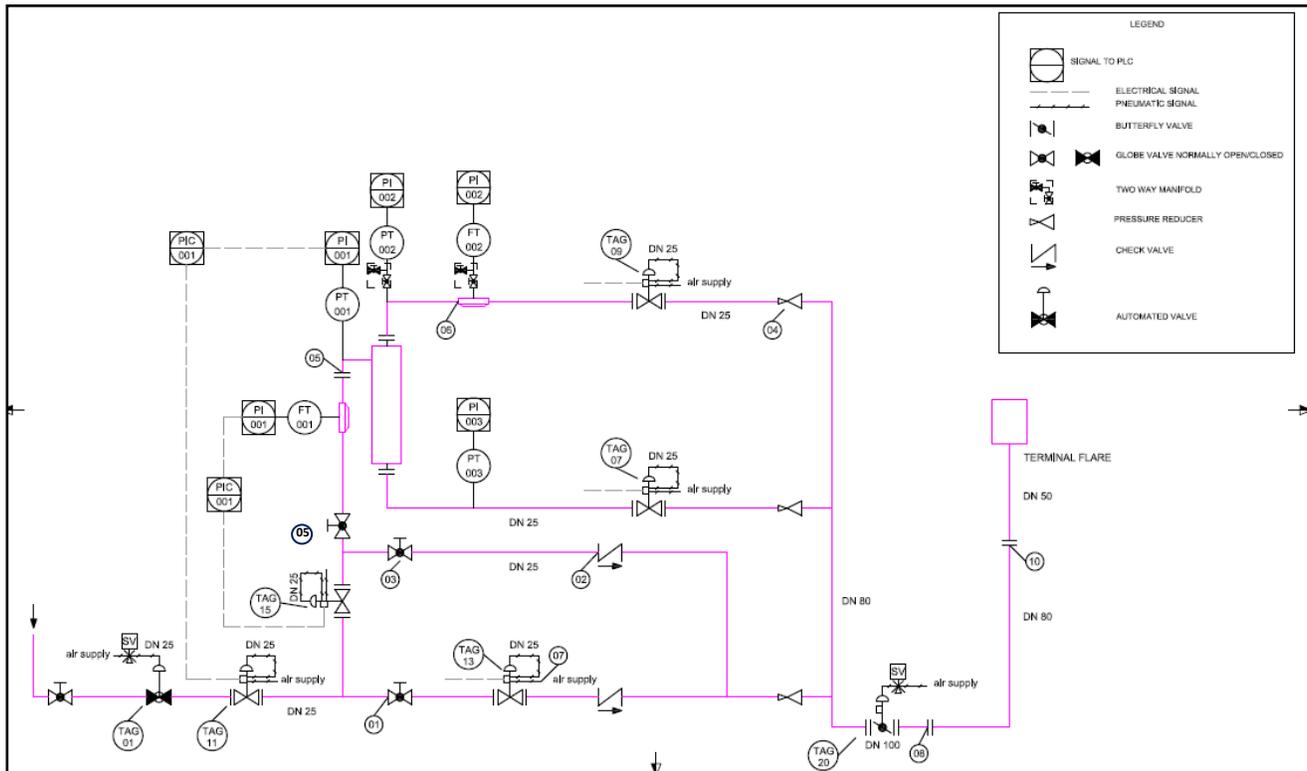


Figura 2 - P&I dell'impianto a moduli di membrane polimeriche

Il componente è realizzato da un tubo di 3", in acciaio aisi 304, flangiato ad una estremità per la connessione con il supporto portante, di opportuna altezza e dimensione.

Sull'altra estremità è installato l'ugello gas con il dispositivo di protezione per il ritorno di fiamma in caso di velocità basse del biogas a causa di basse portate.

Il bruciatore è protetto dall'azione del vento da un cilindro antivento realizzato in AISI 304, isolato internamente da uno strato di fibra ceramica. Il componente è dotato di un bruciatore a gas con funzione di pilota di accensione, dotato di un elettrodo elettrico di accensione ad alta tensione, 8000 V, e di elettrodo ad ionizzazione per la rilevazione fiamma e controllo logica di sicurezza.

Il bruciatore pilota è di tipo premiscelato ad aria indotta.

La presenza di fiamma del bruciatore principale è rivelata mediante una termocoppia tipo K posta in opportuna sezione del cilindro antivento, e che ha la funzione di controllo della chiusura della valvola di blocco sulla linea di alimentazione biogas, in caso di mancanza di fiamma.

1.1 Modulo di membrane polimeriche in PEEK

Il modulo di membrane polimeriche in PEEK è inserito all'interno di un cartridge di contenimento dimensionato per lavorare in condizioni di pressioni molto spinte, infatti il feed d'alimentazione può arrivare

anche a 48 bar, con una pressione differenziale con il permeato fino a 41 barg e con range di temperatura che possono arrivare fino ai 70°C riuscendo a coprire i regimi operativi degli impianti a biogas. Di seguito si riporta la vista reale del cartridge di contenimento della hollow fiber:

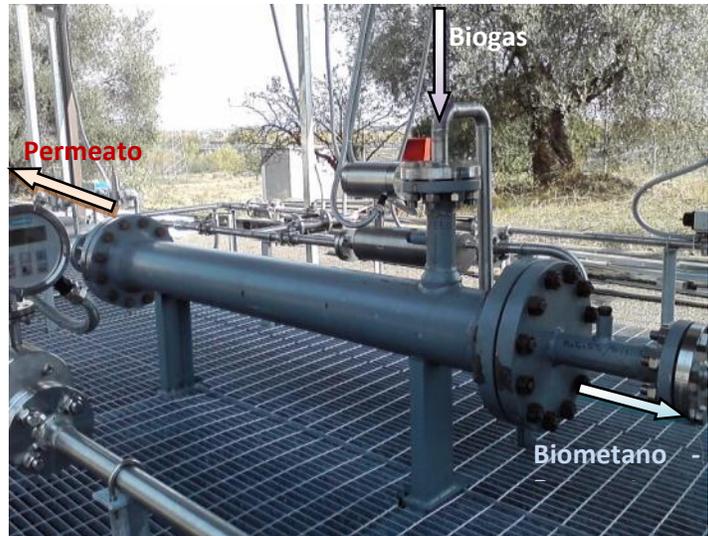
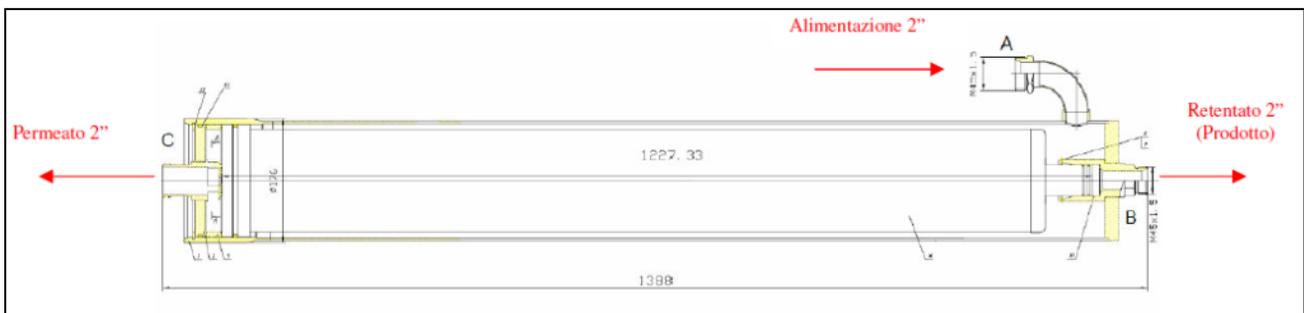


Figura 3 - Vista del cartridge di contenimento del modulo polimerico

Il modulo può essere alimentato direttamente da biogas compresso o in alternativa, come sarà di seguito descritto per i test sperimentali presi in esame, da pacchi bombole di gas tecnici a composizione fissata, previa regolazione della portata e della pressione. Un sistema di prelievo costituito da campionatore effettua il prelievo del campione on-line della corrente di biogas, al fine di una analisi off-line nei laboratori ENEA per testare le performance del modulo a membrana. L'impianto termina con la combustione della massa gassosa nel bruciatore a valle del sistema di campionamento.

Il cartridge di contenimento è costituito da N°1 reattore tubolare all'interno del quale viene inviata l'alimentazione di biogas attraverso una connessione di 2" RF WN. L'uscita di tale corrente avviene in 2 punti, anch'essi avente connessione 2" RF WN, rappresentativo del permeato e retentato.

Di seguito si riporta il layout della modulo a membrane comprensivo del cartridge di contenimento esterno



con i relativi ingombri e le connessioni da e verso l'esterno del modulo, come mostrato in figura:

Figura 4 - Schema del cartridge di contenimento del modulo polimerico

Il modulo di contenimento è composto da attacchi a flangiare da 6" con una configurazione tale da riuscire ad accogliere anche moduli di membrane di dimensioni differenti purchè inferiori a quelle in esame, pertanto si presta bene a testare differenti moduli al fine di valutarne le performance di separazione.

La figura 5 mostra le principali caratteristiche del modulo polimerico in PEEK:



Figura 5 - Caratteristiche principali del modulo a membrane polimeriche PEEK

Una delle peculiarità legate all'utilizzo delle membrane polimeriche risiede nella compattezza del modulo, infatti figura 5 mostra le dimensioni del cartridge, 155x1210 mm, per portate anche superiori a 400 kg/h di biogas da trattare.

1.2 Sistema di campionamento per l'analisi dei gas

Il sistema di precampionamento gas è caratterizzato da N° 2 pannelli costituiti da un sistema di riduzione della pressione, rispetto a quella di esercizio, ed un sistema di prelievo costituito da un campionatore in acciaio al fine di effettuare il prelievo del campione on-line, mentre l'analisi della stessa avverrà off-line nei laboratori ENEA. Il sistema di precampionamento è tale da far confluire continuamente parte della miscela posta in linea al fine di avere sempre il campionatore condizionato, il quale è direttamente collegato al vent. Di seguito i punti di prelievo alimentati al sampling d'analisi:

PUNTO DI PRELIEVO	Tmax (°C)	Pmax (atm)	LINE
P1	70	4	FEED
P3	70	4	PERMEATO 1
P4	70	4	RETENTATO1

Tabella 2: Punti di campionamento in simultanea dell'impianto a moduli polimerici

Al momento del campionamento attraverso una valvola a 3vie posta in prossimità del dispositivo stesso, si blocca l'alimentazione proveniente dalle linee di prelievo e l'uscita dal campionatore e, a seguito dellachiusura di 2 valvole di intercettazioni poste a monte ed a valle del campionatore si porta la miscela all'analisi off-line. La figura 6 mostra il sampling di campionamento così com'è stato realizzato. La scelta del doppio sampling anziché triplo, per tutti i punti di prelievo è dovuto essenzialmente al fatto che la corrente di alimentazione è a composizione fissata, pertanto campionata solo all'inizio di ciascun test sperimentale. Un sistema di valvole a 4 vie su di uno dei due sampling consente in maniera selettiva di escludere una alimentazione.

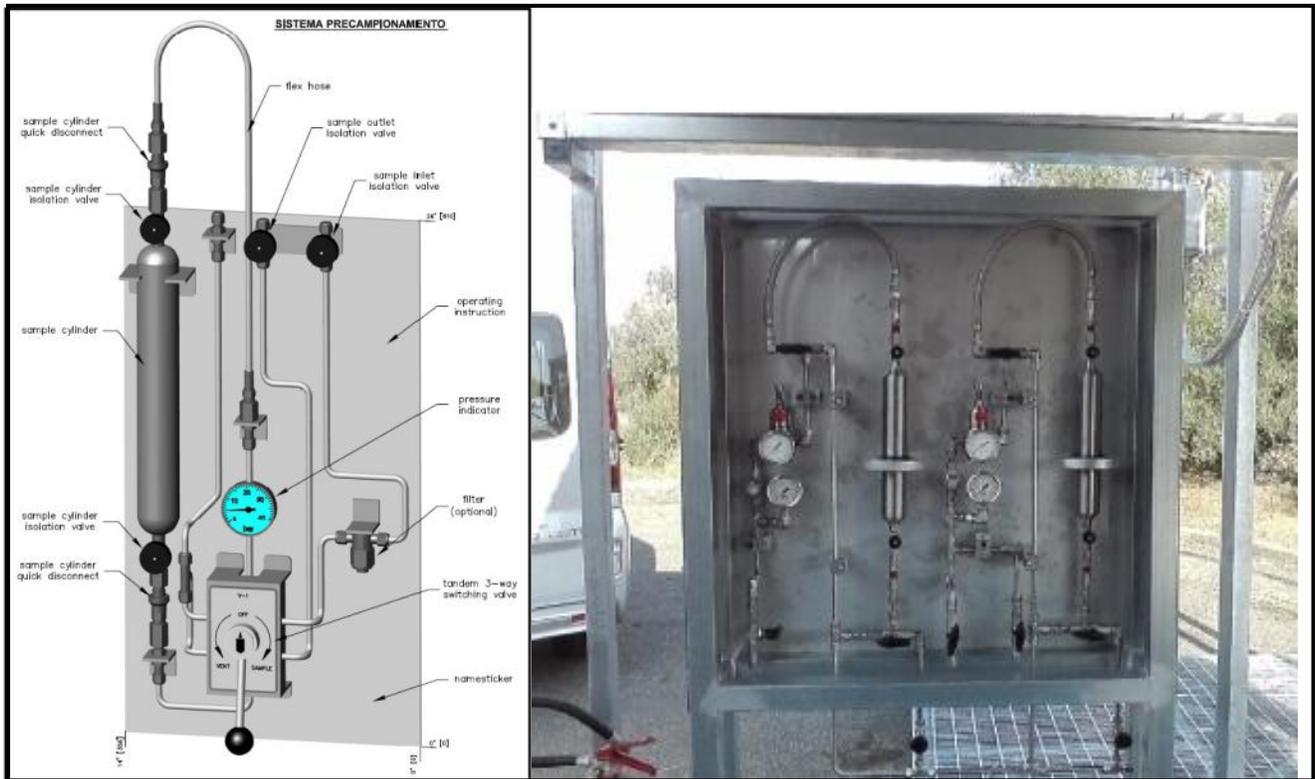


Figura 6 - Vista del sampling di precampionamento

1.3 Linea Torcia/Camino

L'apparecchiatura è costituita da un Terminale di Torcia realizzato da un bruciatore a gas a fiamma diffusiva, progettata e realizzata per la combustione di biogas provenienti da processi di gassificazione, la logica di funzionamento prevista richiede la presenza di una fiamma pilota solo nella fase di accensione e stabilizzazione della fiamma del bruciatore principale, che può auto sostenersi in presenza di flusso continuo di biogas.

Il componente è realizzato da un tubo di 3", in acciaio AISI 304, flangiato ad una estremità per la connessione con il supporto portante, di opportuna altezza e dimensione, mentre sull'altra estremità è installato l'ugello gas con il dispositivo di protezione per il ritorno di fiamma in caso di velocità basse del biogas a causa di basse portate.

Il bruciatore è protetto dall'azione del vento da un cilindro antivento realizzato in AISI 304, isolato internamente da uno strato di fibra ceramica. Il componente è dotato di un bruciatore a gas con funzione di

pilota di accensione, dotato di un elettrodo elettrico di accensione ad alta tensione, 8000 V, e di elettrodo ad ionizzazione per la rilevazione fiamma e controllo logica di sicurezza.

Il bruciatore pilota è di tipo premiscelato ad aria indotta.

La presenza di fiamma del bruciatore principale è rivelata mediante una termocoppia tipo K posta in opportuna sezione del cilindro antivento, e che ha la funzione di controllo della chiusura della valvola di blocco sulla linea di alimentazione biogas, in caso di mancanza di fiamma. La figura 7 mostra la schermata del quadro elettrico di comando della torcia:

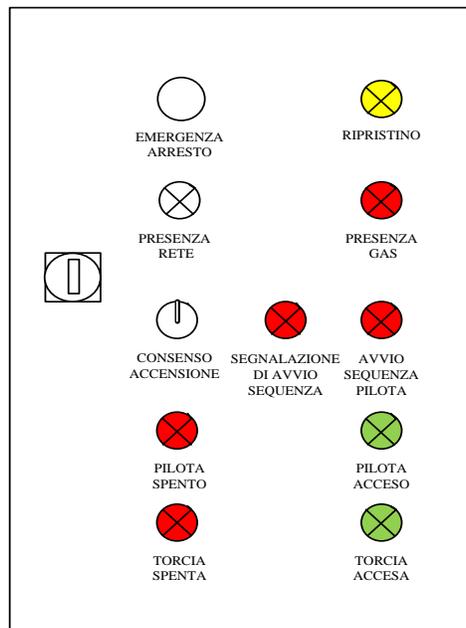


Figura 7 - Rappresentazione del quadro di comando

Il quadro elettrico per il comando ed il controllo dell'assieme pilota/torcia, comprende:

- Quadro principale completo per alloggiamento logica;
- Alloggiamento idoneo per trasformatore di alta tensione;
- Termocoppia K di controllo presenza fiamma Flare;
- Elettrovalvola ½ ATEX di alimentazione gas pilota;
- Cavo per alta tensione 10m per accenditore pilota;
- Trasformatore elevatore di alta tensione 230/8000 VAC.

1.4 Distributed Control System - DCS

Il sistema DCS di comando e controllo è alloggiato in un armadio posto all'interno della sala controllo con porta cieca 1800x600x400 e pannello Touch screen di supervisione HMI. Il sistema comprensivo di valvole, misuratori, indicatori e controllori (Pressione e portata) e dei collegamenti verso elettrico e di segnali da e verso il DCS gestisce i seguenti segnali in input ed output:

- Regolazione, controllo e registrazione delle pressioni alle valvole;
- Regolazione e registrazione delle portate alle 3 linee d'impianto, ottenute attraverso 2 letture dirette mediante Vortex in linea e l'altra gestita indirettamente dal DCS per differenza;
- Gestione allarme e blocco alimentazione ottenuto mediante naso di rilevazione LEL e segnale IN/OUT gestito da centralina, di fornitura ENEA.

Il sistema di regolazione attraverso il pannello HMI è prevalentemente di tipo manuale, le uniche automazioni sono relative ai loop della rampa di pressione sulla valvola VR_11 ed il loop della rampa di portata sulla valvola VR_15.

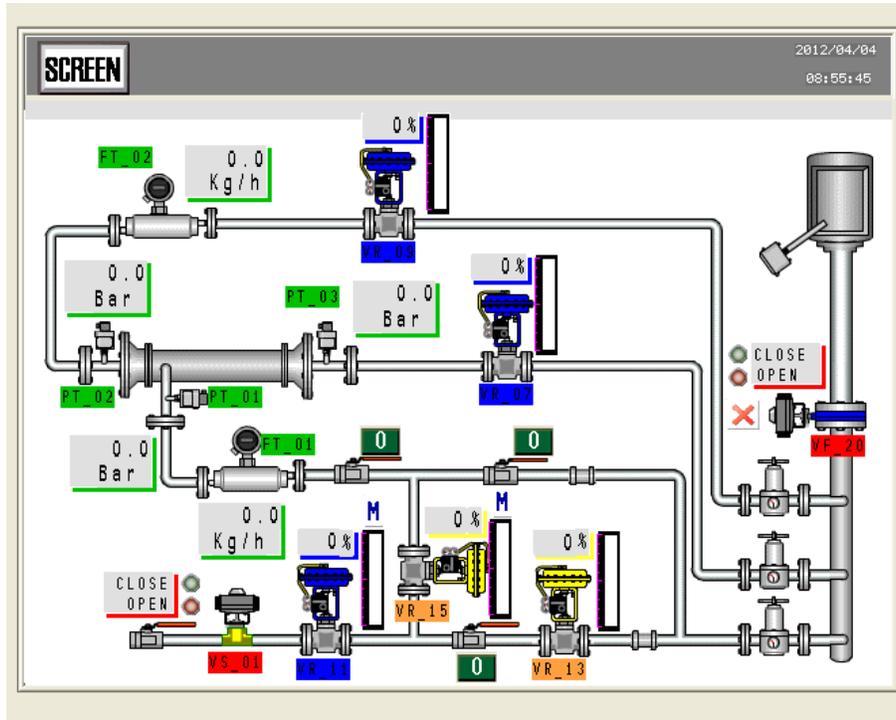


Figura 8 - Schermata principale del pannello operatore

Nel seguito verranno illustrate le varie schermate del pannello e descritte le modalità di interazione con lo stesso da parte di un operatore.

La figura 8 mostra l'impianto schematizzato, all'interno del quale si possono notare i vari componenti con i quali è possibile interagire direttamente da pannello, ognuno dei quali è identificato da un tag di riferimento; nello specifico si ha quanto segue:

- Valvole ON/OFF automatiche, identificate dal tag di colore rosso, ad ognuno dei quali è associato un indicatore di stato (Open/Close);
- Valvole di regolazione della pressione automatiche, identificate dal tag di colore blu, ad ognuno dei quali è associato un indicatore di stato (percentuale di apertura valvola e barra indicatrice);
- Valvole di regolazione della portata automatiche, identificate dal tag di colore arancio, ad ognuno dei quali è associato un indicatore di stato (percentuale di apertura valvola e barra indicatrice);
- Misuratori di portata massica e di pressione, identificate dal tag di colore verde, ad ognuno dei quali è associata una finestra indicante il valore della grandezza misurata;
- Visualizzazione dello stato delle valvole manuali;
- Visualizzazione dello stato della fiamma pilota della torcia.

Le valvole ON/OFF automatiche sono le due valvole identificate dal tag di colore rosso; nello specifico, la valvola con il tag "VS_01" si trova all'inizio della linea di alimentazione del gas ed è quella che permette l'immissione del gas nell'impianto direttamente dal pacco bombole, mentre la valvola con il tag "VF_20" è quella che si trova all'uscita dell'impianto, che comanda l'uscita del gas dall'impianto verso la torcia.

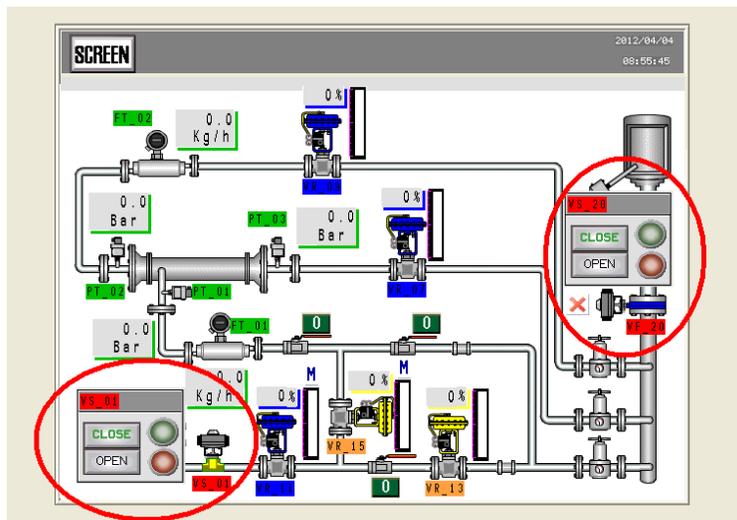


Figura 9 - Tasti di comando delle valvole ON/OFF automatiche

Lo stato delle valvole è sempre visibile sul pannello tramite una finestra presente accanto alle stesse, nella quale si vede lampeggiare la posizione effettiva di ogni valvola. Per cambiare la posizione della valvola basterà cliccare sulla stessa e successivamente cliccare sul tasto di commutazione che appare sul pannello, come mostrato in figura 9; per ritornare alla posizione operativa standard basterà cliccare nuovamente sull'icona della valvola in modo da far sparire il tasto di commutazione dello stato.

Le valvole di regolazione della pressione e della portata sul pannello vengono contraddistinte dai tag di colore blu e arancione rispettivamente; per entrambi i tipi il modo di regolare l'apertura delle valvole è lo stesso e verrà descritto nel seguito.

L'apertura di ogni valvola automatica appartenente a questi due gruppi può essere fatta da parte dell'operatore impostando il valore, in percentuale, di apertura della stessa, considerando le valvole inizialmente chiuse (0%). Per modificare il grado di apertura delle valvole sarà sufficiente cliccare sul campo numerico presente sopra la valvola; a questa azione corrisponderà la visualizzazione di un tastierino numerico, attraverso il quale l'operatore potrà impostare il valore desiderato (vedi fig. 10).

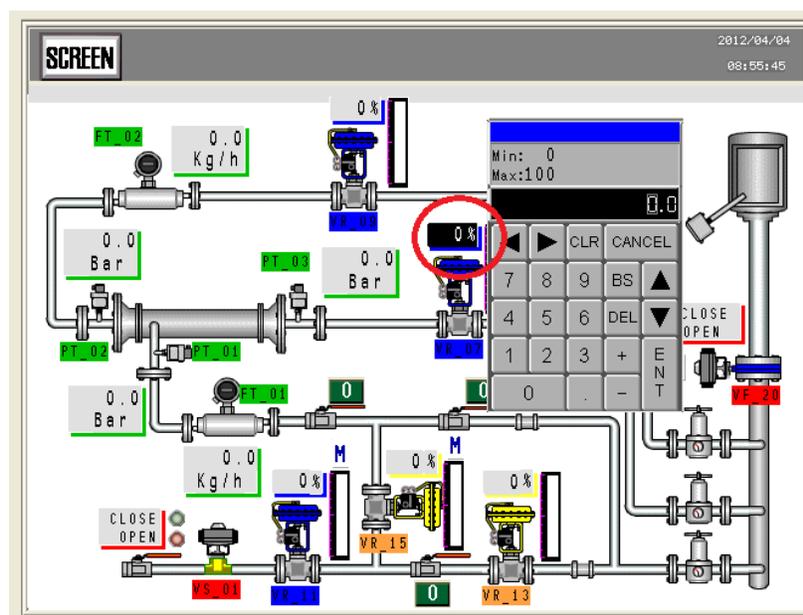


Figura 10 - Regolazione apertura delle valvole automatiche

Come si vede in figura 10, sulla parte superiore del tastierino viene visualizzato il range dei valori ammissibili per l'apertura della valvola, dove il valore minimo dello 0% corrisponde alla valvola chiusa, mentre il valore massimo del 100% corrisponde alla valvola completamente aperta; valori esterni a questo range non sono accettati ed il pannello emetterà un avviso acustico per segnalare l'errore. Una volta inserito il valore desiderato, cliccando sul tasto "ENT" del tastierino il nuovo valore viene impostato e la valvola si aprirà proporzionalmente a tale valore. In figura 11 si può vedere il risultato dell'operazione appena descritta, quando da tastierino viene impostata l'apertura della valvola al 50%.

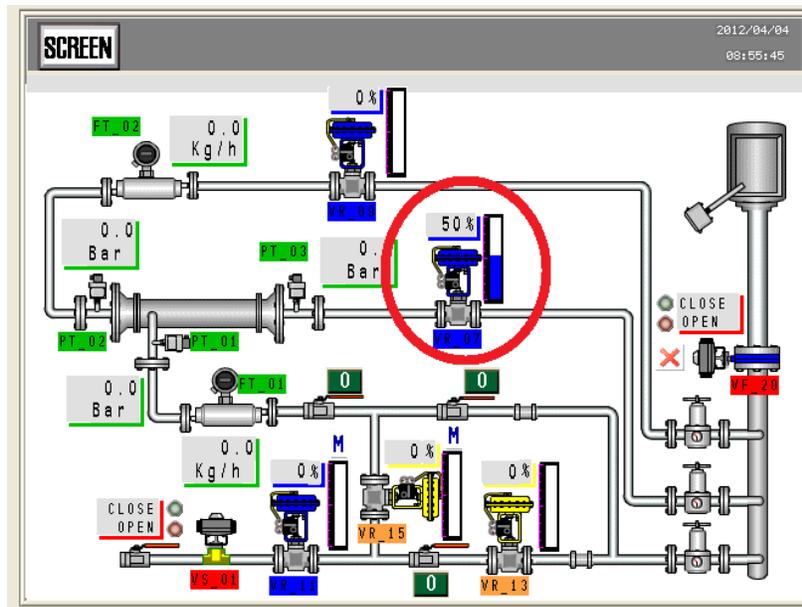


Figura 11 - Visualizzazione della valvola automatica aperta al 50%

Vi è da fare infine una distinzione tra il pilotaggio delle valvole di pressione con il tag "VR_11" e di portata con il tag "VR_15" e le altre valvole automatiche; queste due valvole infatti, oltre a prevedere il pilotaggio da parte dell'operatore appena descritto che è comune a tutte le altre valvole, prevedono anche il pilotaggio automatico tramite rampe di pressione e portata configurabili attraverso l'apposita schermata visualizzata in fig. 12. Qui si vede che la schermata è suddivisa in tre parti, due riguardanti il loop di pressione (Loop 1 a sinistra) ed il loop di portata (Loop 2 a destra), il terzo (parte centrale) indicante i valori da impostare nella rampa che deve essere seguita per la pressurizzazione della membrana.

Qui di seguito verrà spiegato nel dettaglio come interagire con la schermata del pannello, per poter impostare correttamente la funzione di pressurizzazione della membrana oggetto di studio.

Per poter pressurizzare correttamente la membrana bisognerà inviare una pressione crescente fino al valore di esercizio; per far ciò, nella finestra centrale si deve inserire il valore finale (espresso in bar) indicante la pressione di esercizio e successivamente il valore (espresso in bar/sec) con cui deve essere incrementata la pressione nel tempo, fino a raggiungere la pressione di esercizio. L'inserimento dei valori si fa cliccando sul testo della finestra da inserire; questa azione avrà come risultato quello di mostrare un tastierino numerico attraverso il quale digitare i valori desiderati. Per far partire la pressurizzazione della membrana a questo punto sarà sufficiente cliccare sul tasto start relativo al Loop 1, avendo però cura di selezionare la modalità automatica per il comando della valvola, cliccando sul tasto AUTO/MAN, e selezionando la modalità in remoto, cliccando sul tasto REM/LOC.

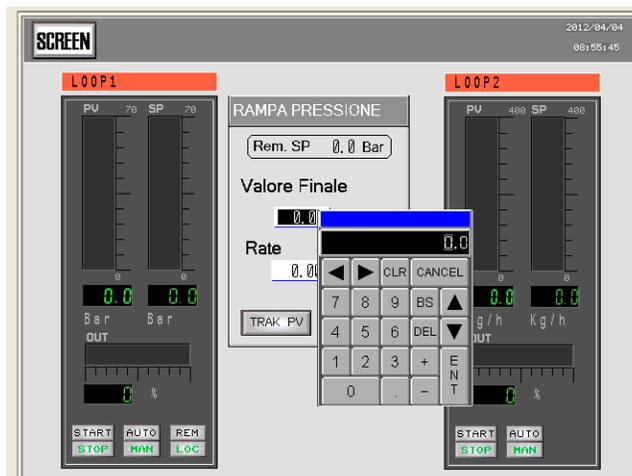


Figura 12 - Schermata per il controllo delle rampe di pressione e portata con tastierino per inserimento valori

Per pilotare manualmente le valvole di pressione e di portata ed uscire dalla modalità automatica, bisognerà cliccare sul tasto AUTO/MAN che si vede in fig. 5; la selezione della tipologia di pilotaggio sarà visibile anche nella schermata principale, poiché sulle valvole di portata e pressione interessate è presente un'etichetta che sarà A in caso di pilotaggio automatico, con il comando di apertura che sarà dato dalla rampa impostata in precedenza, mentre l'etichetta sarà M nella configurazione del pilotaggio manuale, con il comando di regolazione della valvola descritto sopra.

Sulla schermata principale vengono visualizzate anche le valvole ON/OFF manuali, che non sono direttamente pilotabili da pannello, ma che sono corredate da un tasto che serve per indicarne lo stato (O per Open, C per Closed), da impostare conseguentemente allo stato effettivo della valvola stessa sull'impianto. Per fare ciò basta semplicemente cliccare sul tasto di stato relativo alla valvola manuale, in modo da commutarne lo stato, come fa riferimento la figura 13. Si precisa che lo stato di queste valvole non ha alcun controllo elettronico, ma serve solo per dare all'operatore che è posto di fronte al pannello la consapevolezza dell'effettivo stato dell'impianto; con ciò si intende che per chiudere od aprire una valvola di questo genere, l'operatore dovrà effettuare l'operazione manualmente direttamente sulla valvola sull'impianto ed in seguito dovrà impostare sul pannello lo stato della valvola, in maniera concorde allo stato della stessa.

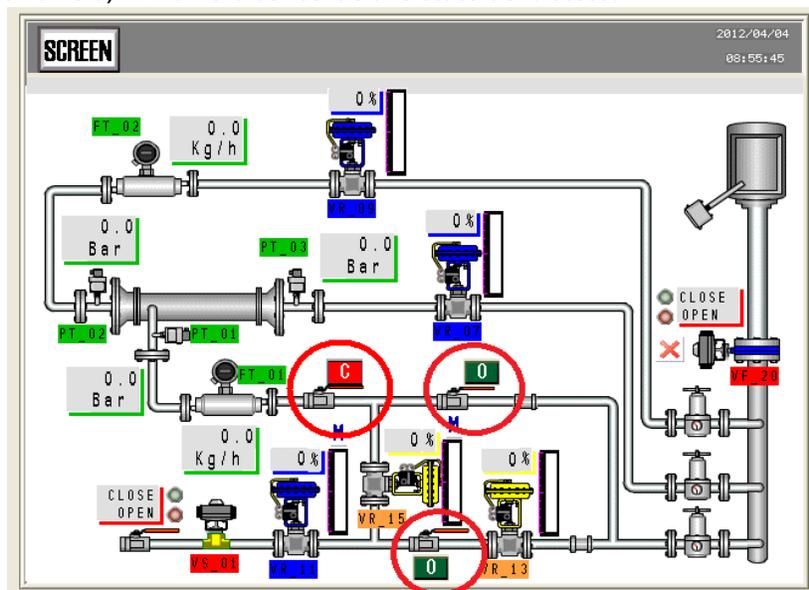


Figura 13 - Tasti di monitoraggio stato valvole manuali

Sulla schermata principale del pannello è presente anche una schematizzazione della torcia, che ne visualizza la possibilità di accensione dal pannello esterno dedicato (tramite un'icona indicante il consenso all'accensione) e lo stato della fiamma pilota della stessa (accesa o spenta).

La torcia, per motivi di sicurezza, deve essere pilotata da un quadro di comando esterno situato nelle sue vicinanze, in modo da poter avere un contatto visivo diretto per monitorarne le sue condizioni. Sul pannello operatore viene solo rappresentato graficamente lo stato della torcia in condizioni di normale utilizzo. L'accensione della torcia avviene attraverso il quadro esterno, tramite il quale si può dare il consenso all'accensione della fiamma pilota; quando la fiamma pilota è accesa, si può inviare in uscita il gas dall'impianto; ci si accorge di questo fatto dal pannello operatore attraverso l'icona di consenso presente accanto alla schematizzazione della torcia: quando la fiamma pilota è spenta, si ha una X rossa che indica il fatto che non si può inviare gas alla torcia (fig. 14 a), mentre quando la fiamma pilota è accesa si ha una spunta verde e l'immagine di presenza della fiamma in torcia, che indica la possibilità di inviare gas da bruciare (Fig.14 b).

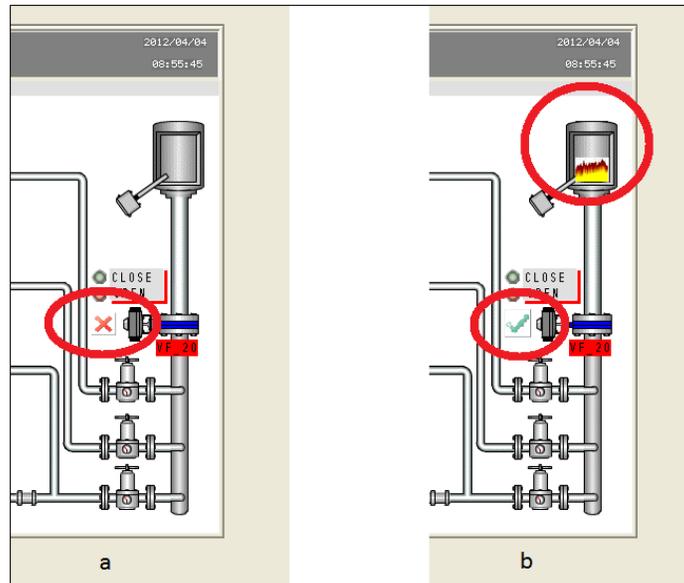


Figura 14 - Segnalazione fiamma pilota spenta (a) e fiamma pilota accesa (b)

Per preservare il corretto funzionamento della torcia pilota, quando viene superata la temperatura di 400°C questa viene spenta automaticamente, consentendo al gas di bruciare comunque grazie alla fiamma principale, senza però consumare gas dedicato per la fiamma pilota.

In base a questo comportamento del sistema, bisognerà monitorare la fiamma principale della torcia, poiché nel caso di spegnimento accidentale della fiamma principale quando la fiamma pilota si sia già spenta, c'è il rischio di far continuare il flusso di gas dall'impianto verso la torcia, lasciando però questo gas incombusto in atmosfera. In maniera inversa, se la fiamma pilota è stata accesa e non si invia gas dall'impianto, il pilota continuerà a rimanere acceso fin quando non si invia gas dall'impianto e si raggiunge la temperatura necessaria allo spegnimento del pilota stesso.

Nella figura 15 viene visualizzato uno zoom della schermata principale, in cui vengono mostrate le misure di pressione e portata effettuate sui vari canali di ingresso ed uscita della membrana di separazione.

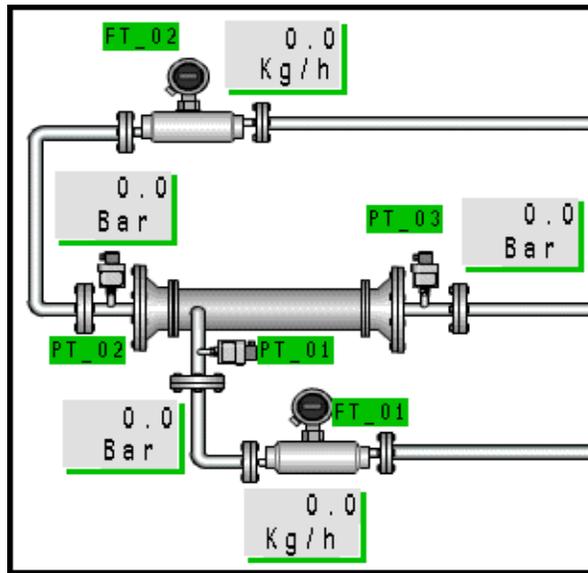


Figura 15 - Dettaglio delle misure di pressione e portata sulla membrana

Nel dettaglio possiamo indicare le misure visualizzate come segue:

- Tag FT_01: misura della portata in ingresso alla membrana;
- Tag PT_01: misura della pressione in ingresso alla membrana;
- Tag FT_02: misura di portata del retentato in uscita dalla membrana;
- Tag PT_02: misura di pressione del retentato in uscita dalla membrana;
- Tag PT_03: misura di pressione del permeato in uscita dalla membrana.

In corrispondenza di ogni tag vi è una finestra in cui viene visualizzato il valore misurato per ogni parametro d'interesse. Per poter accedere al menu di visualizzazione dei dati misurati bisognerà cliccare sul tasto screen e successivamente, all'apertura della finestra, cliccare sul tasto "TREND" (vedi fig. 16).

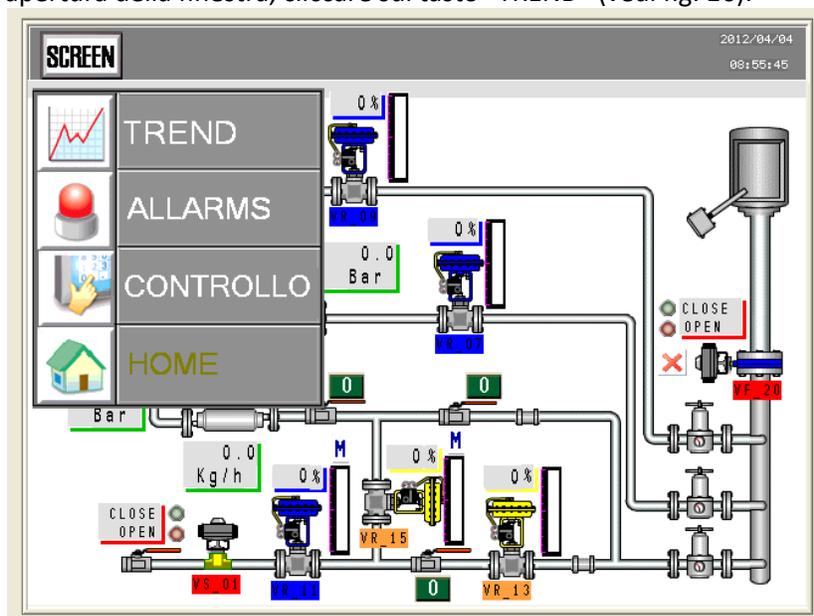


Figura 16 Tasto screen per la navigazione tra le finestre del software

La schermata che verrà visualizzata è quella illustrata in figura 17:

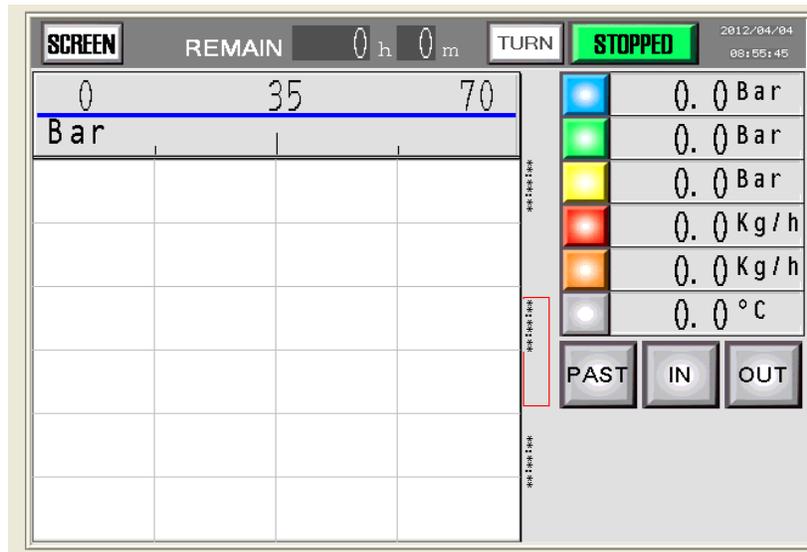


Figura 17 - Schermata di visualizzazione dati

In condizioni standard, in cui le misure non vengono registrate dal sistema, nella parte in alto a destra della schermata è visualizzato il tasto di stato del registratore indicante lo stato del sistema, ovvero “STOPPED”. Per iniziare a registrare i dati sulla memoria buffer del pannello sarà sufficiente cliccare sul tasto di stato; a questa azione verrà aperta una finestra di messaggio che richiede la conferma alla registrazione dei dati: confermando la volontà di registrare, il sistema si porterà nello stato “COLLECTING” visualizzato nel tasto di stato, che cambierà il suo colore da verde a rosso; all’avvio della registrazione è possibile vedere il tempo totale rimanente disponibile per la registrazione dei dati, sull’apposito timer presente nella parte alta della finestra. Per interrompere la registrazione dei dati è necessario cliccare nuovamente sul tasto di stato; analogamente a quanto detto prima, apparirà una finestra che richiede la conferma effettiva dell’operazione, con relativa interruzione della registrazione della sessione in caso di conferma.

Continuando con la descrizione della schermata di visualizzazione dei dati mostrata in fig. 10, nella parte sinistra è visualizzato il grafico su cui vengono riportati periodicamente i valori misurati, in cui ogni grandezza viene individuata da un colore identificativo; nella parte destra si può vedere il gruppo di grandezze numeriche, che rappresentano le misure istantanee effettuate sull’impianto, anch’esse identificate da un colore che è lo stesso corrispondente alla grandezza indicata sul grafico; la corrispondenza tra colori e grandezze misurate è indicata nella tabella 3:

COLORE	GRANDEZZA MISURATA	TAG STRUMENTO
BLU	Pressione alimentazione	PT_01
VERDE	Pressione permeato	PT_02
GIALLO	Pressione retentato	PT_03
ROSSO	Portata alimentazione	FT_01
ARANCIONE	Portata permeato	FT_02
GRIGIO	Temperatura (NON USATO)	TT_01

Tabella 3: Corrispondenza tra grandezze misurate e colori visualizzati sul grafico

Si può notare che i canali considerati sono 6, di cui quello relativo alla temperatura è stato predisposto per usi futuri, ma che al momento non è utilizzato.

Cliccando sul riquadro colorato che è associato ad ogni canale di misura, si può eliminare dal grafico la visualizzazione della grandezza associata al colore: ciò è utile per focalizzare l’attenzione su una misura

piuttosto che su altre; per ripristinare sul grafico la curva della misura scelta, basterà cliccare nuovamente sul riquadro relativo alla misura, che però non risulterà essere più colorato, ma bianco, per indicare che il canale è disattivato e non visualizzato sul grafico.

Sempre in fig. 17 sono presenti tre tasti funzione, che sono rispettivamente i tasti “PAST”, “IN” ed “OUT”, che servono per navigare all’interno del grafico che viene tracciato sulla sinistra, infatti il tasto “PAST” serve per scorrere il grafico all’indietro nel tempo attraverso i tasti direzionali che compaiono in seguito alla pressione dello stesso, il tasto “IN” esegue lo zoom ingrandendo il grafico nella zona di interesse, infine il tasto “OUT” esegue una riduzione dello zoom, estendendo la zona di visualizzazione del grafico.

Cliccando nuovamente sul tasto “SCREEN” quando ci si trova nella schermata in figura 17, apparirà un menù contestuale visualizzato in figura 18:

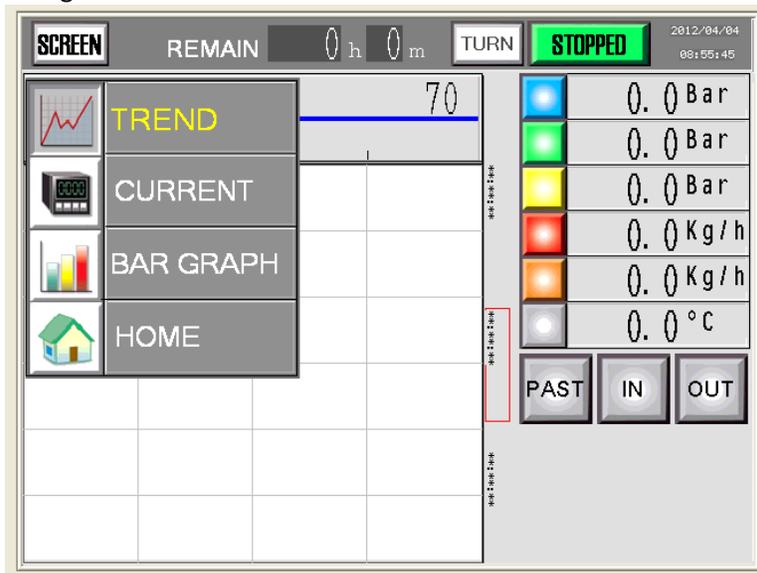


Figura 18 - Menu contestuale relativo alla schermata “Trend”

In questo menu è possibile selezionare il tipo di schermata con cui visualizzare i dati misurati, in quanto oltre al tasto “trend” che visualizza la schermata descritta in fig. 18, sarà presente anche il tasto “CURRENT”, in cui i dati visualizzati sono relativi alle misure istantanee del sistema (figura 19.a); in questa schermata inoltre è presente una riga in cui si ha la possibilità di inserire il nome del file che verrà assegnato alla registrazione dei dati, in corrispondenza della voce identificata con “CSV TEXT” (figura 19.b).

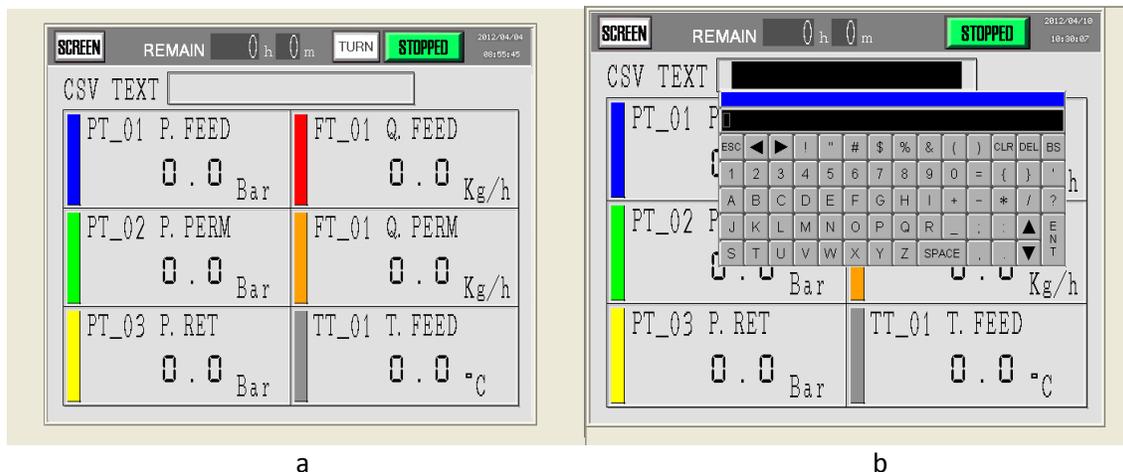


Figura 19 - Schermata CURRENT con riga per inserimento nome file da salvare

Nel caso in cui, prima della registrazione, non viene assegnato alcun nome al file che dovrà contenere i dati, il sistema darà un nome predefinito al file; bisognerà però prestare attenzione nel momento in cui si avvia una nuova registrazione ad impostare il nome del file, poiché se non lo si fa, il sistema assegna lo stesso nome predefinito al nuovo file, andando così a sovrascrivere i dati precedentemente salvati.

Si può accedere alla visualizzazione dei valori istantanei dei dati con una visualizzazione su grafico a barre, cliccando semplicemente sul tasto "BAR GRAPH" (figura 20).

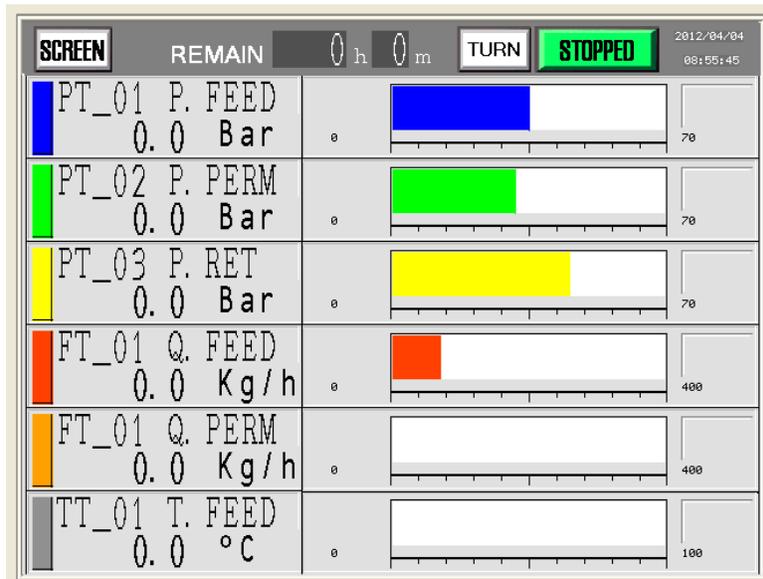


Figura 20 - Schermata BAR GRAPH per visualizzazione istantanea dei dati

Infine un'ultima funzionalità da considerare è quella del tasto "TURN" che serve per modificare la visualizzazione delle schermate in oggetto, variando l'orientamento degli assi cartesiani nella e visualizzando i grafici a barre in verticale piuttosto che in orizzontale.

2. Risultati di simulazioni numeriche e test sperimentali con il modulo Hollow Fiber in PEEK

Diversi studi di letteratura mostrano l'applicabilità industriale dei processi a membrane polimeriche¹ per la separazione della anidride carbonica dal biogas al fine di ottenere biometano alimentabile in rete[1,2] anche se la maggior parte della letteratura è maggiormente concentrata verso le similari problematiche connesse al gas naturale.

Allo stato attuale le membrane polimeriche mostrano un buon livello di competitività con le tecnologie convenzionali per la separazione di CO₂ e H₂S da biogas sia per ciò che riguarda le performance e sia per i costi di esercizio².

2.1 Simulazioni numeriche singolo modulo

Di seguito saranno valutate le variabili che influenzano il processo di separazione mediante membrane polimeriche per diverse configurazioni impiantistiche sulla base della letteratura disponibile, in termini di simulazioni numeriche o dati sperimentali, dove disponibili.

La figura 1 mostra uno schema semplificato di impianto a membrane per la separazione del biogas; l'alimentazione costituita dal gas in uscita dal processo fermentativo viene preventivamente compresso e successivamente inviato alla membrana; il retentato ricco in CH₄ potrà subire ulteriore compressione per la sua immissione in rete o utilizzata in stazionario per energia elettrica e/o calore, mentre il permeato, ricco in CO₂, contenente ancora percentuali non trascurabili in CH₄, non viene utilizzato ed è inviato al vent.

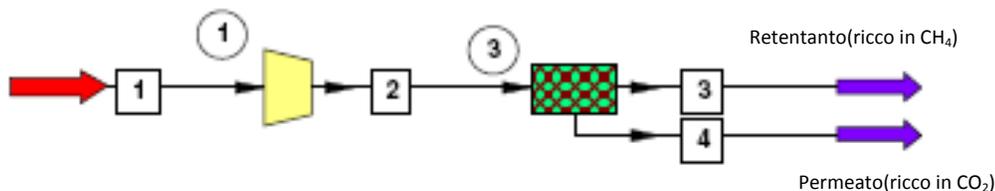


Figura 21 - Configurazione stadio singolo

Tale configurazione, se da un lato presenta notevole semplificazione impiantistica, dall'altro lascia passare il permeato che ha un contenuto di metano non trascurabile (anche fino al 20-30%) nelle condizioni operative più spinte, a seconda della tipologia di membrana, dell'area attiva e delle condizioni operative. Come descritto in precedenza il modulo polimerico testato è di tipo PEEK realizzato dalla Porogen corporation, con un'area superficiale pari a circa 200m², le cui caratteristiche del polimero sono ampiamente descritte in letteratura[77]. Le simulazioni numeriche sono state condotte fissando differenti concentrazioni in metano dal 40% al 70%Vol e resto CO₂ e variando la pressione di alimentazione e la portata di biogas inviata al modulo al fine di ricavare purezza e grado di recupero. Nel grafico di figura 22 si riporta, per una miscela di gas composta da 70%Vol. CH₄ e 30%Vol. di CO₂ quanto pocanzi descritto:

¹ Allegato I: Membrane polimeriche utilizzabili per la separazione CO₂/CH₄

² Allegato II: Confronto tra le diverse tecnologie per la separazione di CO₂ dal biogas

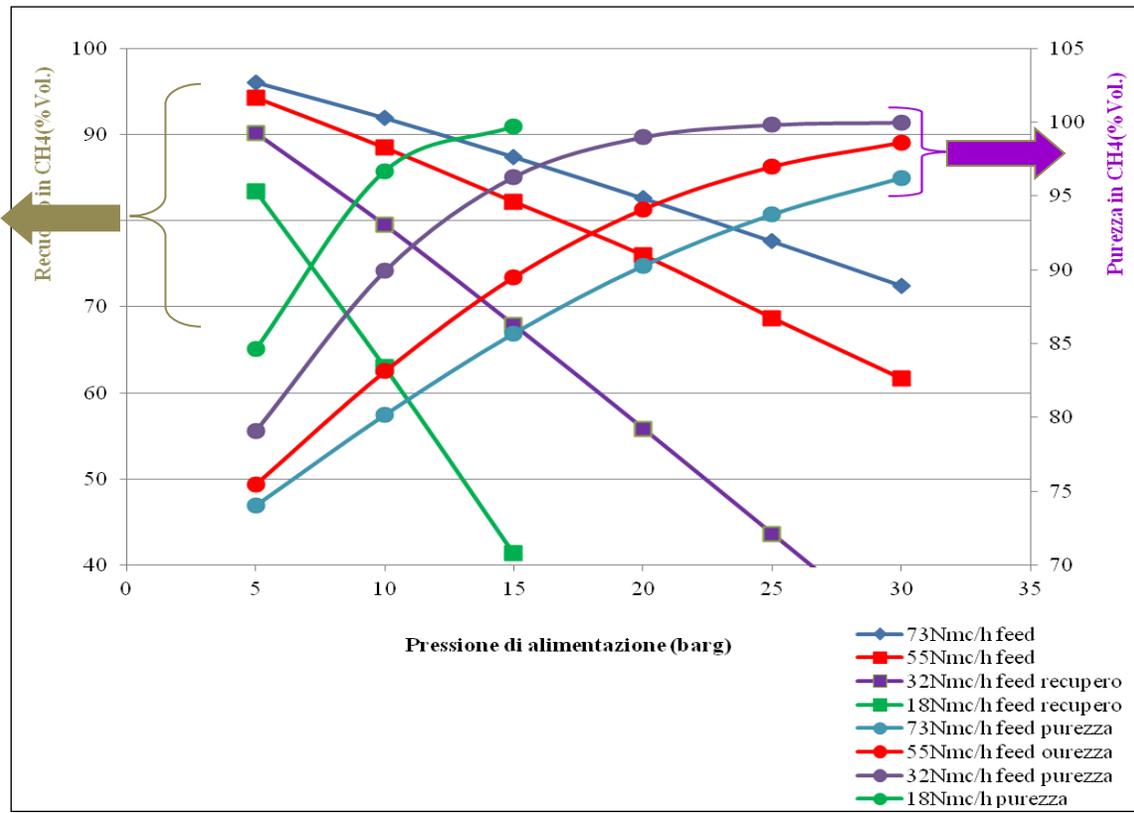


Figura 22 - Andamento della purezza e recupero in metano in funzione della pressione di alimentazione al variare della portata di alimentazione al modulo – CH₄ 70%Vol CO₂ 30%Vol

Nel grafico di figura 22 i segmenti rettilinei mostrano, al variare della pressione e portata di alimentazione il recupero in metano definito come:

$$Recupero\% = \frac{Q^{ret} * y_{CH_4}^{ret}}{Q^o * y_{CH_4}^o} * 100$$

dove Q^o rappresenta la portata volumetrica alimentata al modulo polimerico, Q_{ret} la portata volumetrica di retentato (a più alta concentrazione in CH₄) in uscita dal modulo, y^o_{CH₄} la frazione volumetrica di CH₄ nel feed d'alimentazione e y^{ret}_{CH₄} la frazione volumetrica di metano contenuta nel retentato.

Analogamente la purezza essendo definita come il contenuto volumetrico di metano nella corrente di retentato è proprio l'y^{ret}_{CH₄} presente nella equazione del recupero in metano, mentre i tratti curvilinei indicano la purezza in metano e quindi il suo contenuto nello steam di retentato al variare sempre della portata e pressione di alimentazione.

Le linee dello stesso colore sono caratteristiche della stessa portata di alimentazione al feed al variare della pressione d'alimentazione al modulo.

Tutte le simulazioni numeriche sono state impostate considerando che la pressione al permeato è 0.1barg, mentre il retentato esce quasi alla stessa pressione di alimentazione essendo la permeabilità della CO₂ circa 40 volte più grande rispetto al metano per la membrana in oggetto. E' possibile notare come, al diminuire della portata di alimentazione al modulo, fissata un livello di purezza in metano desiderato nella corrente di retentato, è possibile ottenere tale risultato con pressioni di alimentazione al modulo più basse ciononostante a discapito fortemente del recupero. Ad esempio, fissata una purezza desiderata in CH₄ nel retentato pari al 95%Vol., questo è possibile alimentando 18Nmc/h a 10barg, anche se con perdite in metano di circa il 40% che permeerebbe all'interno della membrana finendo nella corrente di permeato; in questo caso sarebbe

necessario senz'altro un recupero per minimizzare le perdite, attraverso uno stadio di compressione del permeato previa miscelazione con il feed fresco prima del ricircolo al modulo. Stesso risultato in termini di purezza sarebbe ottenibile alimentando a 30barg una corrente di biogas di 73Nmc/h ottenendo però questa volta un netto recupero superiore al 70%.

In generale è possibile notare come le curve rappresentative della purezza in CH₄ tendono asintoticamente verso il 100% e per pressioni di alimentazione superiori a 25barg risultano molto vicine tra loro (comprese tra 93%vol. e 100%vol.), mentre gli andamenti del recupero in funzione della pressione di alimentazione sono divergenti all'aumentare della pressione di alimentazione e sono tanto migliori quanto più è alta la portata d'alimentazione, quindi molto importante, sarà la valutazione del grado di recupero del metano all'interno del processo al fine di massimizzare la produttività dello stesso.

Analogamente a quanto finora descritto, di seguito si riportano i risultati per una miscela di biogas più attinente alla realtà di un processo produttivo con un biogas costituito dal 60%CH₄, 55%CH₄, 50%CH₄, 40%Vol. CH₄ e resto CO₂.

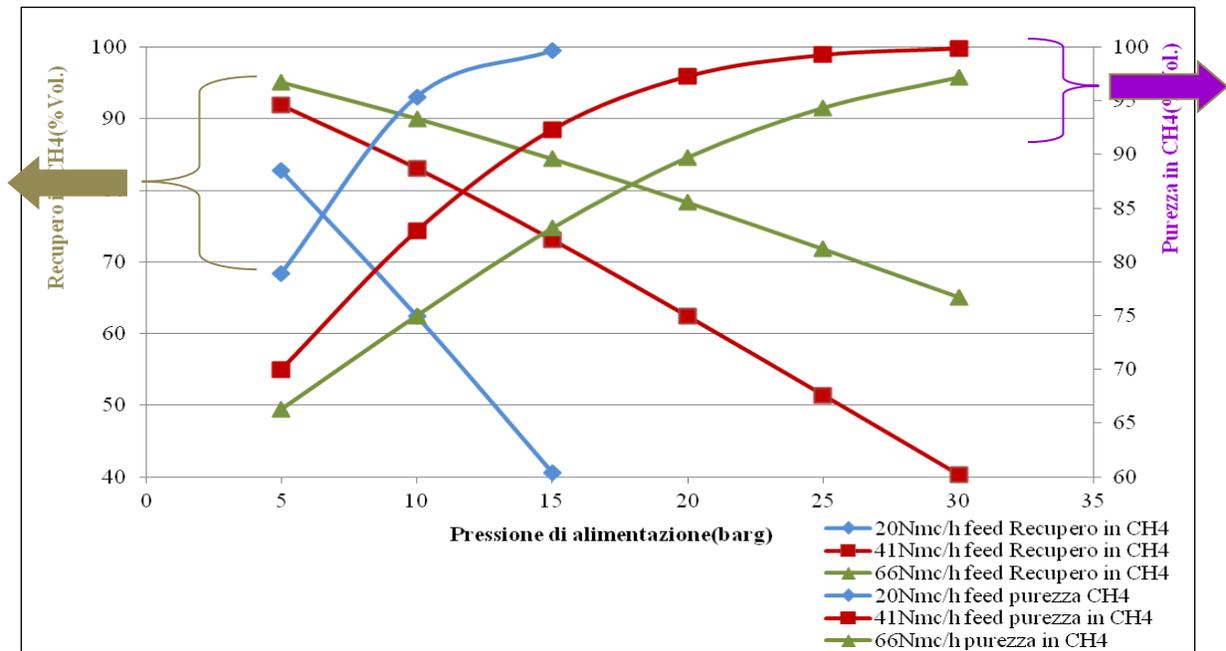


Figura 23 - Andamento della purezza e recupero in metano in funzione della pressione di alimentazione al variare della portata di alimentazione al modulo – CH₄ 60%Vol CO₂ 40%Vol.

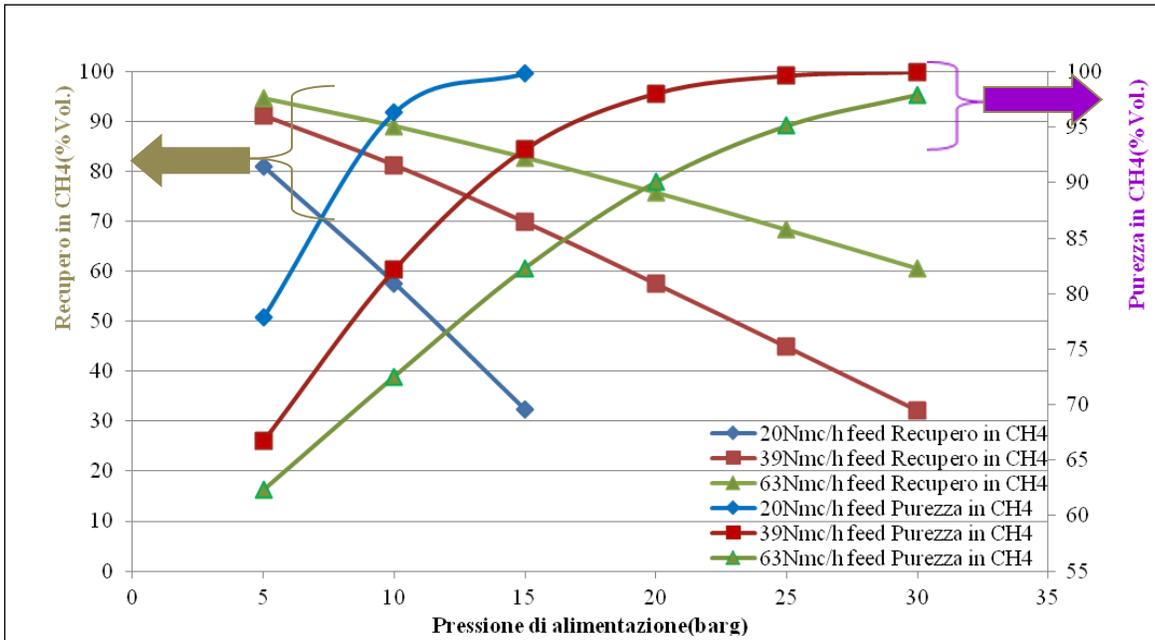


Figura 24 Andamento della purezza e recupero in metano in funzione della pressione di alimentazione al variare della portata di alimentazione al modulo – CH₄ 55%Vol CO₂ 45%Vol

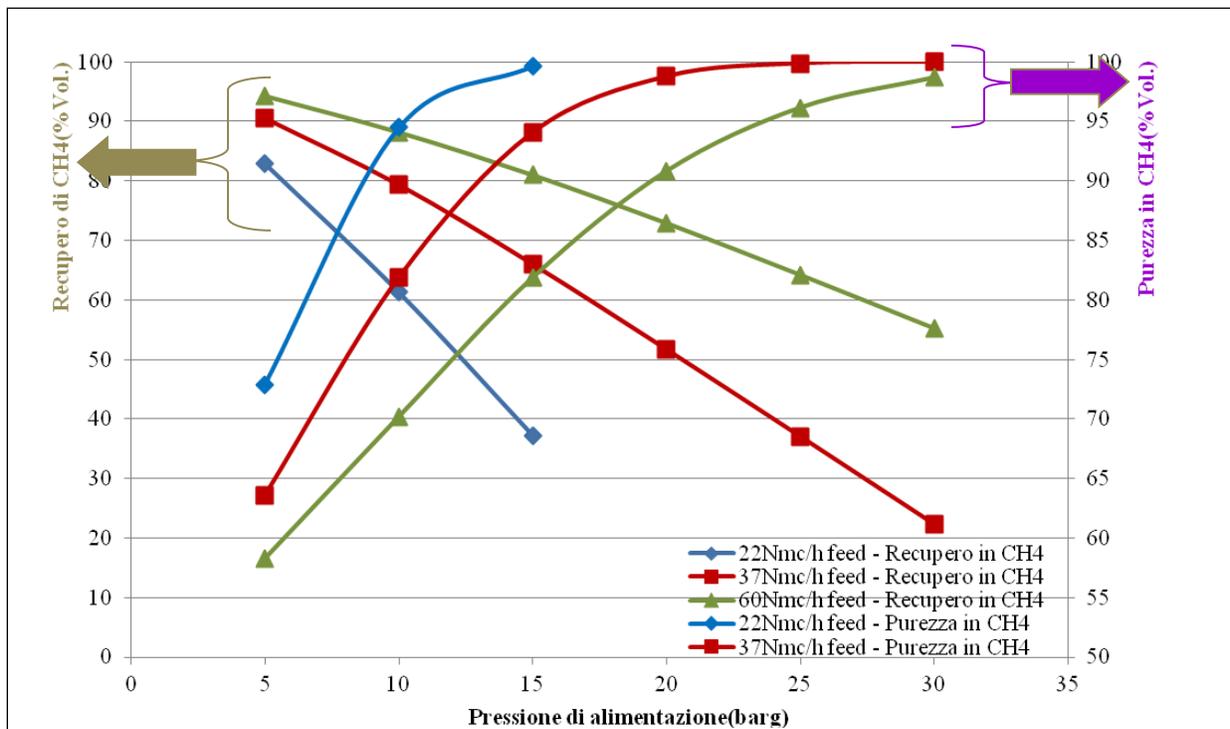


Figura 25 - Andamento della purezza e recupero in metano in funzione della pressione di alimentazione al variare della portata di alimentazione al modulo – CH₄ 50%Vol CO₂ 40%Vol.

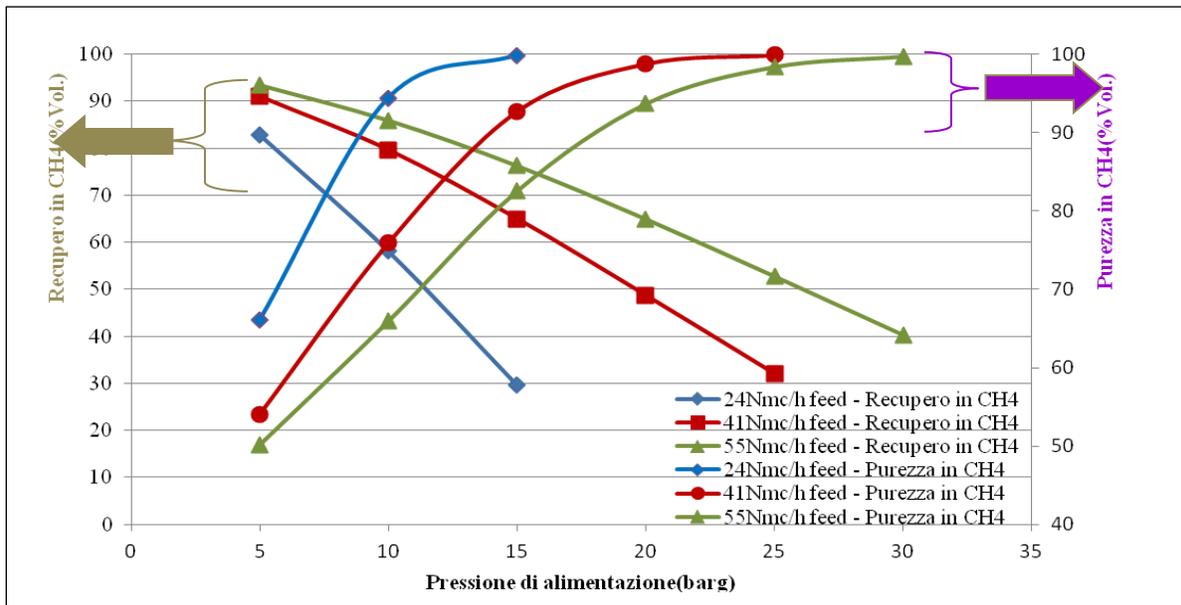


Figura 26 - Andamento della purezza e recupero in metano in funzione della pressione di alimentazione al variare della portata di alimentazione al modulo – CH₄ 40%Vol, CO₂ 60%Vol

Dal confronto dei differenti grafici si evince che fissata una pressione di alimentazione, al diminuire del contenuto in metano nella corrente gassosa si riescono ad ottenere retentati più puri fermo restando che il suo recupero è più basso. Tali andamenti mostrano inoltre che il raggiungimento di elevati livelli di purezza nel retentato non rappresenta un problema cardine nella separazione della CO₂ dal biogas, mentre il dato rilevante è rappresentato dal recupero dal quale non si può prescindere in ogni valutazione economica per il processo in esame.

Per evidenziare meglio quanto finora rappresentato, in figura 27 si riporta l'andamento del recupero e purezza in metano, fissata una portata di alimentazione ed al variare della pressione di alimentazione al modulo. Il grafico evidenzia l'andamento del recupero e purezza in metano al variare della pressione di alimentazione mantenendo fissata la portata massica in ingresso al modulo.

E' possibile notare come, per pressioni in alimentazione superiori a 15 barg per qualunque composizione di biogas il cui contenuto in metano è compreso tra il 40-70%Vol. la purezza ottenibile è sempre superiore al 90%, viceversa si ottiene un recupero in metano più elevato all'aumentare del contenuto di metano nella linea di alimentazione.

Le considerazioni di cui sopra consentono di poter affermare che fissata una portata massica da alimentare al modulo polimerico ed il target di purezza che si desidera raggiungere può non essere conveniente in termini energetici spingersi con la compressione del flusso d'alimentazione per avere bassi recuperi in metano; questo porta ad affermare che per ottenere una purezza elevata senza perdere in recupero può essere necessario un doppio stadio separativo come sarà mostrato nei paragrafi che seguiranno, dopo aver mostrato i risultati sperimentali del modulo hollow fiber in PEEK ottenuti con il singolo stadio.

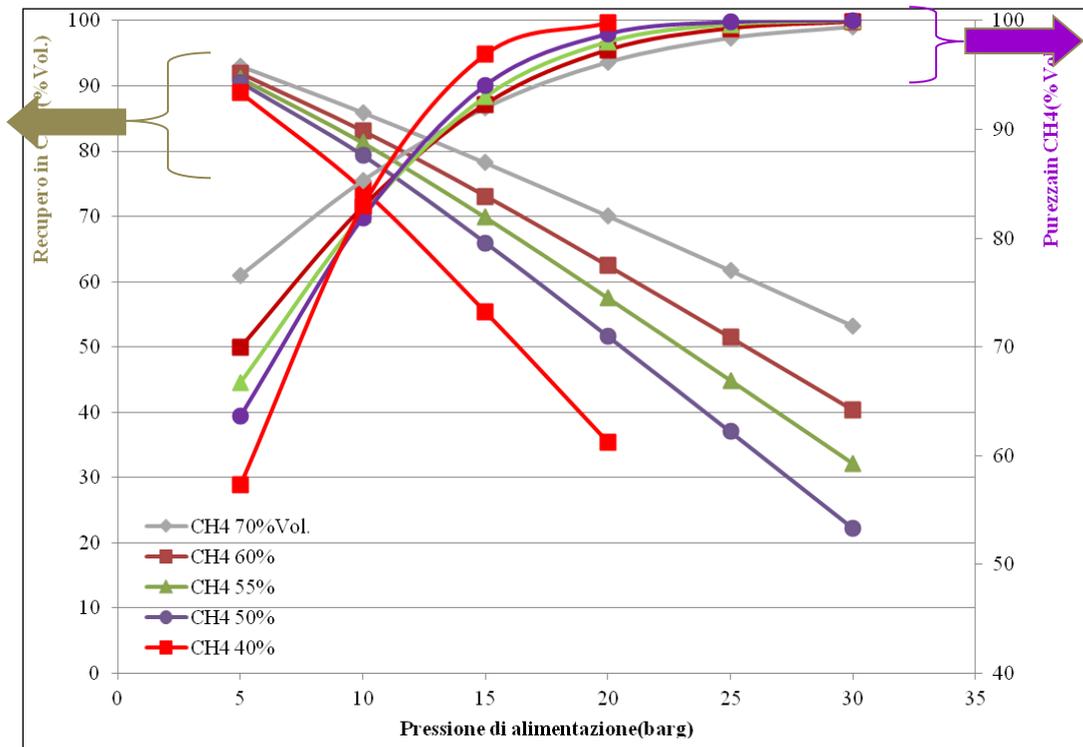


Figura 27 - Andamento della purezza e recupero in metano in funzione della pressione di alimentazione al variare del contenuto in CH₄ nel biogas fissata la portata di alimentazione al modulo pari a 50 kg/h

2.2 Risultati sperimentali di upgrading per miscele binarie CH₄/CO₂ nella configurazione a singolo modulo

I test sperimentali di upgrading del biogas sono stati condotti alimentando al processo N°3 differenti miscele di gas tecnici provenienti da pacchi bombole e facendo variare, per ciascuna composizione, le variabili di interesse quali pressione di alimentazione, portata di alimentazione e pressione al permeato al fine di riuscire ad interpretare come tali parametri influiscono sulla purezza e recupero in metano. A corredo sarà fatta una analisi comparativa con simulatori di processo ad hoc per il modulo a membrana oggetto della sperimentazione.

Di seguito si riportano le composizioni volumetriche per ciascuno dei 3 set oggetto di sperimentazione:

Set Prova	A	B	C
Composizione %Vol.			
Metano, CH ₄	54.4	60	69.3
Anidride Carbonica, CO ₂	45.6	40	30.7

Tabella 4: Composizione volumetrica miscele di gas tecnici alimentati al processo

La tabella 4 mostra i range operativi adottati per i tre set di prove sperimentali; è possibile notare che il metano all'alimentazione è variabile tra 54.4-69.3%vol., mentre la restante parte è costituita da anidride carbonica.

Di seguito si riporta lo schema di principio adottato per la sperimentazione con lo screen del DCS di cui è dotato l'impianto:

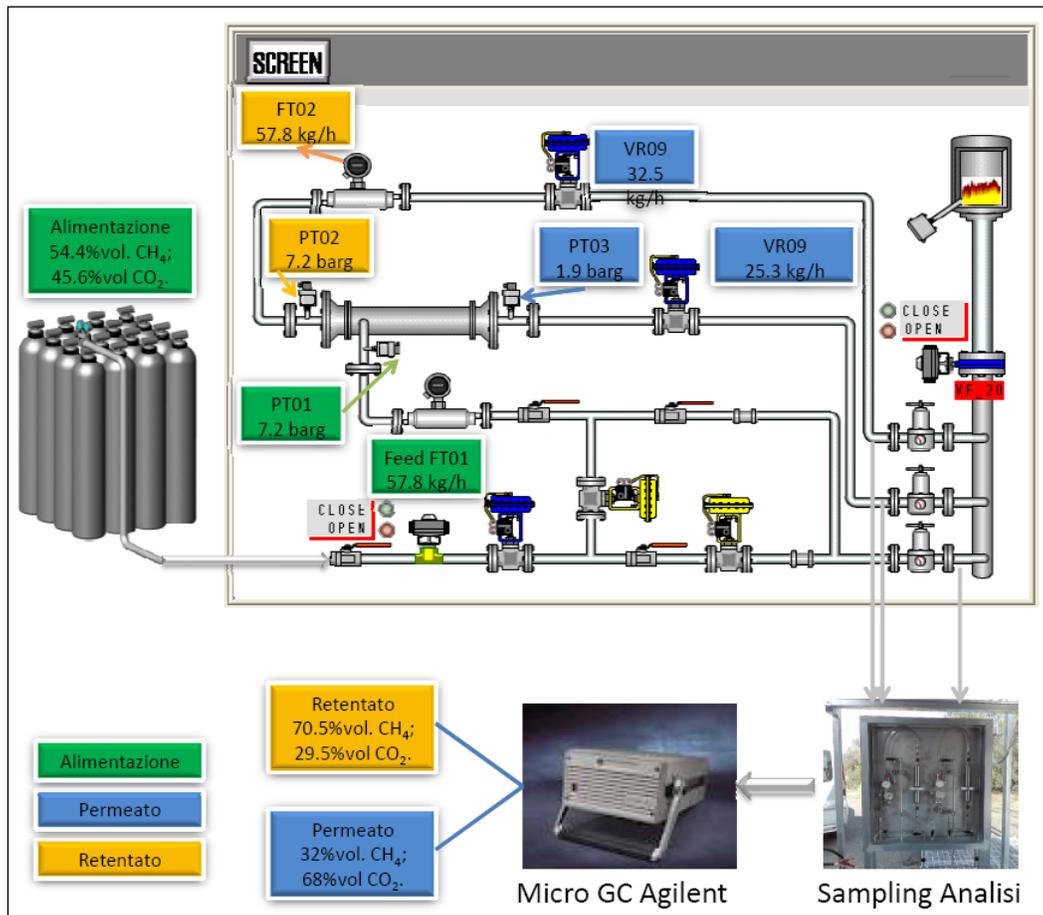


Figura 28 - Schema di processo e risultati sperimentali ottenuti dalla prova P1A

2.2.1 Prove sperimentali con composizione 54.4%vol CH₄ e resto CO₂

Fissato il set di prove A, le condizioni operativi ed i risultati ottenuti sono mostrati nella tabella 5:

ALIMENTAZIONE		P1A	P2A	P3A	P4A	P5A	P6A	P7A
FT_01	kg/h	57,8	37,4	40	51	28	57	58
PT_01	barg	7,2	4	5	10,5	14,7	19,8	25
Portata complessiva	Sm ³ /h	45,25	29,28	31,31	39,92	21,92	44,62	45,40
Portata CH ₄	Sm ³ /h	24,86	16,09	17,21	21,94	12,04	24,52	24,95
Portata CO ₂	Sm ³ /h	20,38	13,19	14,11	17,99	9,87	20,10	20,45
RETENTATO		P1A	P2A	P3A	P4A	P5A	P6A	P7A
FT_02	kg/h	32,5	18	22	18	4,5	13	7,5
PT_02	barg	7,2	4	5	10,4	14,7	19,8	25,7
Portata totale	Sm ³ /h	30,01	16,33	20,44	19,96	5,99	16,47	10,14
Portata CH ₄	Sm ³ /h	21,16	11,27	14,51	16,97	5,81	15,48	9,94
Portata CO ₂	Sm ³ /h	8,85	5,06	5,93	2,99	0,18	0,99	0,20
%vol. CH ₄		70,5	69	71	85	97	94	98

%vol. CO ₂		29,5	31	29	15	3	6	2
PERMEATO		P1A	P2A	P3A	P4A	P5A	P6A	P7A
PT_03	barg	1,9	0,4	0,2	0,1	0,15	0,1	0,1
FT_03	kg/h	25,3	19,4	31	33	23,5	44	50,5
Portata totale	Sm ³ /h	16,18	12,20	18,09	19,54	15,66	27,69	34,20
Portata CH ₄	Sm ³ /h	5,18	3,66	3,62	4,30	5,79	8,31	13,34
Portata CO ₂	Sm ³ /h	11,00	8,54	14,47	15,24	9,86	19,38	20,86
%vol. CH ₄		32	30	20	22	37	30	39
%vol. CO ₂		68	70	80	78	63	70	61

Tabella 5: Risultati sperimentali A: CH₄ 54,4%vol, CO₂ 45,6%vol

I test sperimentali utilizzando come miscela di biogas avente composizione CH₄ 54.4%vol. e resto CO₂ sono state condotte variando la portata di alimentazione nel range 28-58kg/h, mentre la pressione è stata variata tra 4-25barg. Per ciascuna prova la linea retentato è stata mantenuta costantemente aperta al fine di ottenere le minime perdite di carico lato biometano, mentre per valutare come il ΔP tra alimentazione e permeato potesse influire sui parametri caratteristici di processo si è fatta variare la pressione lato permeato. Al fine di valutare le performance di processo, per ciascuna prova sono state determinate la purezza in metano ottenuta nello stream di retentato ed il relativo recupero, come mostrato in tabella 6:

	P1A	P2A	P3A	P4A	P5A	P6A	P7A
Purezza	70,5	69	71	85	97	94	98
Recupero	85,09	70,07	84,31	77,34	48,21	63,14	39,85

Tabella 6: Purezza e recupero sperimentali per i test di tipo A: CH₄ 54,4%vol, CO₂ 45,6%vol

La tabella 6 mostra che per le prove 5A, 6A e 7A, ossia quelle con le più elevate pressioni in alimentazioni si sono ottenute purezze in metano nel range 94-98%vol., sebbene a tali test corrispondono gradi di recupero bassi nel range 40-63%. Risultati di simulazioni numeriche condotte dalla stessa Porogen Corporation nelle condizioni di analisi hanno permesso di validare il modello matematico proposto come mostrato in figura 29:

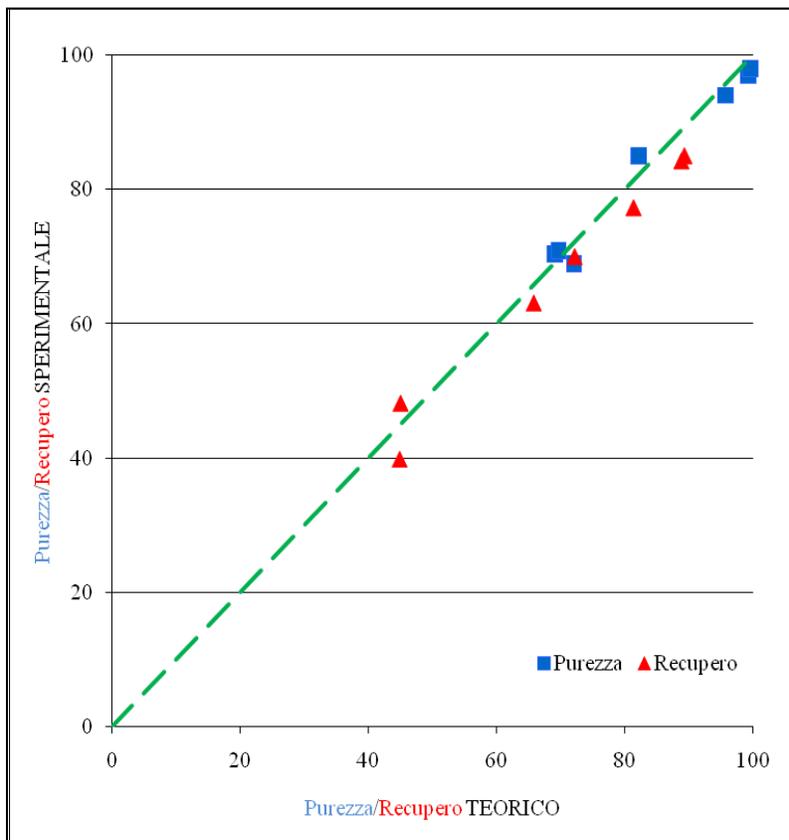


Figura 28 - Analisi comparativa tra la purezza ed il recupero misurati sperimentalmente ed i rispettivi valori ottenibili dalle simulazioni numeriche: Test A

La figura 28 mostra una buona sovrapposizione tra i parametri purezza e recupero misurati sperimentalmente e quelli calcolati dal modello matematico. La tabella 7 mostra una comparazione tra purezza e recupero teorico, con i rispettivi valori ottenuti sperimentalmente:

	P1A	P2A	P3A	P4A	P5A	P6A	P7A
Purezza teorica	69,1	72,1	69,67	82,18	99,29	95,7	99,63
Purezza sperimentale	70,5	69	71	85	97	94	98
Variazione sperimentale/teorico: Purezza	1,99	-4,49	1,87	3,32	-2,36	-1,81	-1,66
Recupero teorico	89,26	72,15	88,79	81,32	45,02	65,78	44,89
Recupero sperimentale	85,09	70,07	84,31	77,34	48,21	63,14	39,85
Variazione sperimentale/teorico: Recupero	-4,90	-2,97	-5,31	-5,15	6,62	-4,18	-12,65

Tabella 7 Analisi comparativa tra la purezza ed il recupero misurati sperimentalmente ed i rispettivi valori ottenibili dalle simulazioni numeriche: Test A

Tabella 7 mostra come, gli scostamenti tra il dato sperimentale e quello teorico oscilla nel range 1-7%, tranne per la prova 7A per la quale si è avuto un scostamento di -12,65% per quanto concerne il recupero teorico rispetto al dato sperimentale.

2.2.2 Prove sperimentali con composizione 60%vol CH₄ e resto CO₂

Il set di prove di tipo B è stato ottenuto alimentando al modulo a membrane una miscela binaria di gas costituita da metano e anidride carbonica avente rispettivamente composizione pari a 60 e 40%vol. Le condizioni operativi ed i risultati ottenuti sono mostrati nella tabella 8:

ALIMENTAZIONE		P1B	P2B	P3B	P4B	P5B	P6B
FT_01	Kg/h	40	40	40	40	40	40
PT_01	barg	5	10	15	20	25	30
Portata complessiva	Sm ³ /h	32,94	32,94	32,94	32,94	32,94	32,94
Portata CH ₄	Sm ³ /h	19,76	19,76	19,76	19,76	19,76	19,76
Portata CO ₂	Sm ³ /h	13,18	13,18	13,18	13,18	13,18	13,18
RETENTATO		P1B	P2B	P3B	P4B	P5B	P6B
FT_02	Kg/h	25,24	14,88	10,26	7,27	5,04	3,60
PT_02	barg	5	10	15	20	25	30
Portata totale	Sm ³ /h	24	16,50	13	10	7	5
Portata CH ₄	Sm ³ /h	17,52	14,03	12,22	9,90	6,97	4,98
Portata CO ₂	Sm ³ /h	6,48	2,48	0,78	0,10	0,04	0,03
%vol. CH ₄		73	85	94	99	99,5	99,5
%vol. CO ₂		27	15	6	1	0,5	0,5
PERMEATO		P1B	P2B	P3B	P4B	P5B	P6B
PT_03	barg	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
FT_03	Kg/h	13,00	24,00	28,00	31,00	33,00	34,00
Portata totale	Sm ³ /h	7,87	15,10	18,34	21,92	24,64	26,63
Portata CH ₄	Sm ³ /h	1,97	4,53	6,42	9,64	12,32	14,65
Portata CO ₂	Sm ³ /h	5,90	10,57	11,92	12,27	12,32	11,98
%vol. CH ₄		25	30	35	44	50	55
%vol. CO ₂		75	70	65	56	50	45

Tabella 8: Risultati sperimentali B: CH₄ 60%vol, CO₂ 40%vol

I test sperimentali utilizzando come miscela di biogas avente composizione CH₄ 60%vol e resto CO₂ sono state condotte fissando la portata di alimentazione pari a 40 kg/h e facendo variare la pressione in inlet al modulo polimerico nel range 5-30barg mediante una rampa di pressurizzazione a partire da 5barg e aumentando di 5bar per ciascun test sperimentale.

Per ciascuna prova la linea retentato è stata mantenuta costantemente aperta al fine di ottenere le minime perdite di carico lato biometano, ugualmente la linea lato permeato al fine di massimizzare le performance del modulo in esame.

Al fine di valutare le performance di processo, per ciascuna prova sono state determinate la purezza in metano ottenuta nello stream di retentato ed il relativo recupero, come mostrato in tabella 9:

	P1B	P2B	P3B	P4B	P5B	P6B
Purezza	73	85	94	99	99,5	99,5
Recupero	88,64	70,96	61,83	50,09	35,24	25,17

Tabella 9: Purezza e recupero sperimentali per i test di tipo B: CH₄ 60%vol, CO₂ 40%vol

La tabella 8 mostra che, fissata la pressione, l'incremento della pressione produce da un lato un aumento della purezza, ma con una continua diminuzione del grado di recupero.

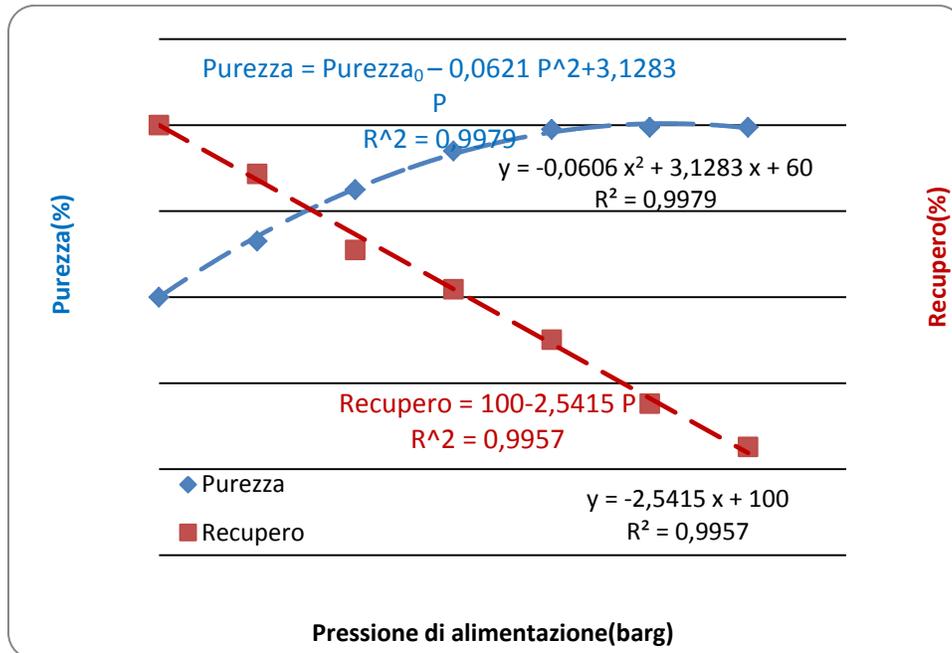


Figura 29 - Influenza della pressione di alimentazione sulla purezza e recupero del metano:
Alimentazione al modulo 40 kg/h

La figura 29 dimostra altresì che la purezza varia con la pressione, ma con andamenti che possono essere suddivisi in 2 tratti: fino alla pressione di 15 barg, con una pendenza di 2,28, mentre il tratto da 15 a 30 barg, con una pendenza pari a 0,34, come mostrato in figura 30.

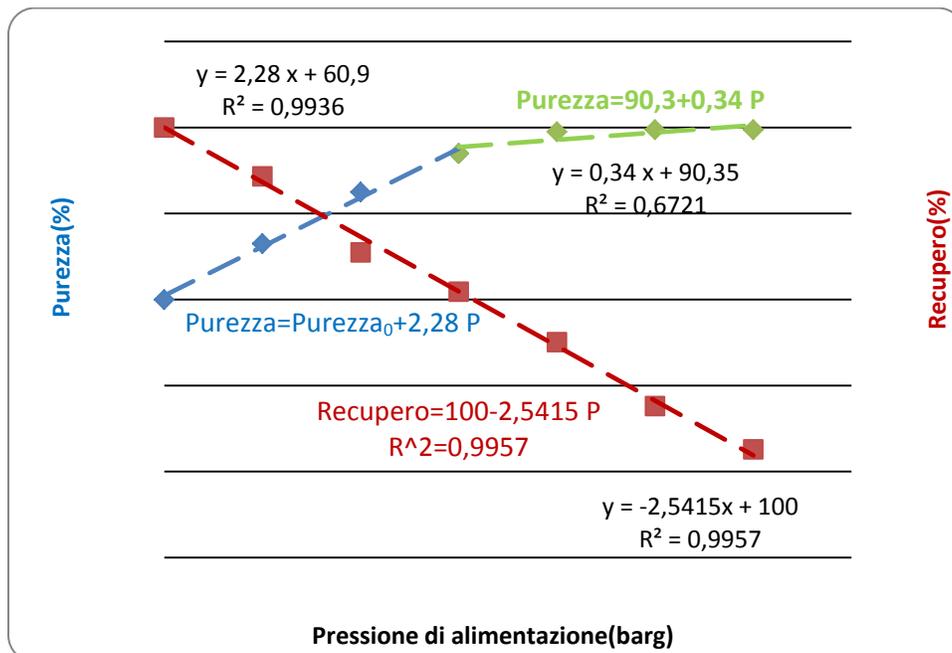


Figura 30 - Influenza della pressione di alimentazione sulla purezza e recupero del metano:
Alimentazione al modulo 40kg/h

Il grafico di figura 30 mostra che non è conveniente spingersi oltre i 15 barg in alimentazione, al quale corrisponde un recupero del 60% in metano, pena un ingiustificato decremento del recupero, infatti passando da 15 barg in alimentazione a 30barg si ottiene un incremento di purezza da 94 a 99.5%, quindi del 5.5% a fronte di un decremento in termini di recupero di circa il 37%.

Risultati di simulazioni numeriche condotte dalla stessa Porogen Corporation nelle condizioni di analisi hanno permesso di validare il modello matematico proposto come mostrato in figura 31:

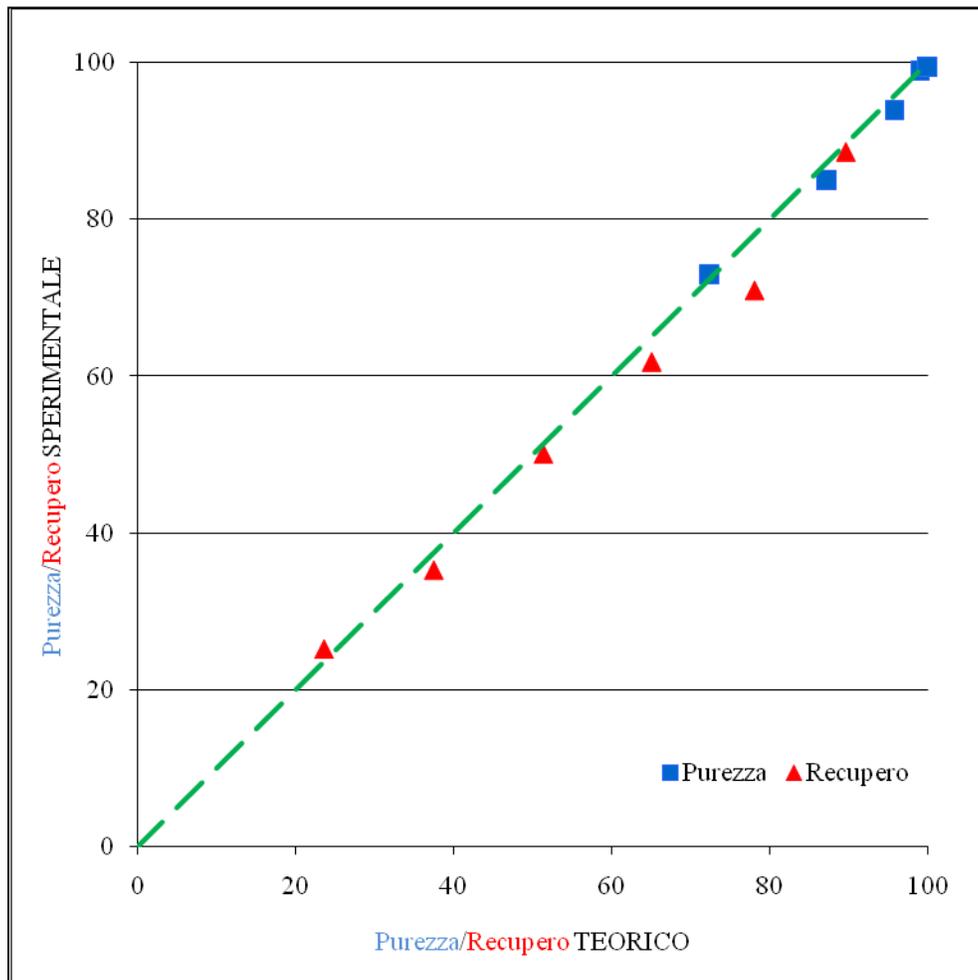


Figura 31 - Analisi comparativa tra la purezza ed il recupero misurati sperimentalmente ed i rispettivi valori ottenibili dalle simulazioni numeriche: Test B

La figura 31 mostra in analogia alla figura 28 una buona sovrapposizione tra i parametri purezza e recupero misurati sperimentalmente e quelli calcolati dal modello matematico. La tabella 10 mostra i valori specifici di purezza e recupero sperimentale comparato con i rispettivi valori ottenuti da simulazioni numeriche.

Anche per il set di test di tipo B si sono riscontrate variazioni percentuali molto contenute che hanno raggiunto valori di circa il 10% solo per alcuni casi(P2B recupero).

	P1B	P2B	P3B	P4B	P5B	P6B
Purezza teorica	72,32	87,18	95,84	99,1	99,89	99,99
Purezza sperimentale	73	85	94	99	99,5	99,5
Variazione sperimentale/teorico: Purezza	0,93	-2,56	-1,96	-0,10	-0,39	-0,49
Recupero teorico	89,69	78,14	65,13	51,43	37,58	23,69
Recupero sperimentale	88,64	70,96	61,83	50,09	35,24	25,17
Variazione sperimentale/teorico: Recupero	-1,18	-10,12	-5,34	-2,68	-6,64	5,88

Tabella 10: Analisi comparativa tra la purezza ed il recupero misurati sperimentalmente ed i rispettivi valori ottenibili dalle simulazioni numeriche: Test B

2.2.3 Prove sperimentali con composizione 69.3%vol CH₄ e resto CO₂

Il set di prove di tipo C è stato ottenuto alimentando al modulo a membrane una miscela binaria di gas costituita da metano e anidride carbonica avente rispettivamente composizione pari a 69.3 e 30.7%vol.

Le condizioni operativi ed i risultati ottenuti sono mostrati nella tabella 11:

ALIMENTAZIONE		P1C	P2C	P3C	P4C	P5C
FT_01	Kg/h	69,50	96,10	20,80	18,4	66,8
PT_01	barg	16,60	17,80	3,00	1,7	7,6
Portata complessiva	Sm ³ /h	63,29	87,52	18,94	16,76	60,84
Portata CH ₄	Sm ³ /h	43,86	60,65	13,13	11,61	42,16
Portata CO ₂	Sm ³ /h	21,34	26,87	5,82	5,14	18,68
RETENTATO		P1C	P2C	P3C	P4C	P5C
FT_02	Kg/h	36,80	42,40	9,70	11,10	42,60
PT_02	barg	16,60	16,60	3,00	1,70	7,50
Portata totale	Sm ³ /h	36,73	49,06	7,60	10,55	42,52
Portata CH ₄	Sm ³ /h	28,29	43,17	6,31	7,70	32,74
Portata CO ₂	Sm ³ /h	8,46	5,89	1,29	2,85	9,78
%vol. CH ₄		77	88	83	73	77
%vol. CO ₂		23	12	17	27	23
PERMEATO		P1C	P2C	P3C	P4C	P5C
PT_03	barg	5,00	1,10	0,30	0,20	1,00
FT_03	Kg/h	26,56	53,70	11,10	7,30	24,20
Portata totale	Sm ³ /h	20,40	36,67	8,69	5,30	17,26
Portata CH ₄	Sm ³ /h	10,81	14,67	4,78	2,49	13,29
Portata CO ₂	Sm ³ /h	9,59	22,00	3,91	2,81	9,50
%vol. CH ₄		53	40	55	47	45
%vol. CO ₂		47	60	45	53	55

Tabella 11: Risultati sperimentali B: CH₄ 69,3%vol, CO₂ 30,7%vol

I test sperimentali utilizzando come miscela di biogas avente composizione CH₄ 69.3%vol. e resto CO₂ sono state condotte facendo variare la portata di alimentazione nel range 18-96kg/h, mentre la pressione in inlet al modulo polimerico nel range 1.7-18barg.

Per ciascuna prova la linea retentato è stata mantenuta costantemente aperta al fine di ottenere le minime perdite di carico lato biometano, mentre la linea lato permeato è stata fatta variare nel range 0.1-5barg.

Al fine di valutare le performance di processo, per ciascuna prova sono state determinate la purezza in metano ottenuta nello stream di retentato ed il relativo recupero, come mostrato in tabella 12:

	P1C	P2C	P3C	P4C	P5C
Purezza	77	88	83	73	77
Recupero	64,49	71,18	48,03	66,34	77,67

Tabella 12: Purezza e recupero sperimentali per i test di tipo C: CH₄ 69,3%vol, CO₂ 30,7%vol

Risultati di simulazioni numeriche condotte dalla stessa Porogen Corporation nelle condizioni di analisi hanno permesso di validare il modello matematico proposto come mostrato in figura 32:

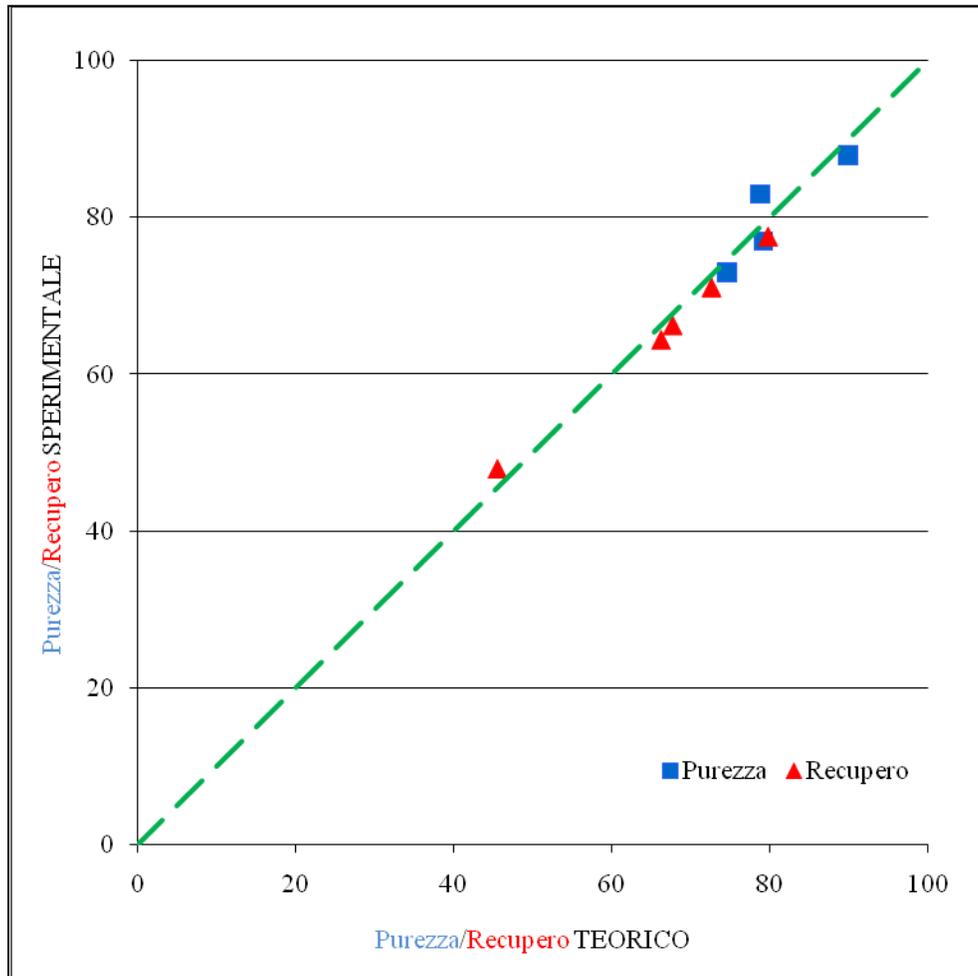


Figura 32 - Analisi comparativa tra la purezza ed il recupero misurati sperimentalmente ed i rispettivi valori ottenibili dalle simulazioni numeriche: Test C

La figura 32 mostra anche in questo caso una buona sovrapposizione tra i parametri purezza e recupero misurati sperimentalmente e quelli calcolati dal modello matematico. La tabella 13 mostra i valori specifici di purezza e recupero sperimentalmente comparato con i rispettivi valori ottenuti da simulazioni numeriche:

	P1C	P2C	P3C	P4C	P5C
Purezza teorica	79,2	89,9	78,8	74,6	79,2
Purezza sperimentalmente	77	88	83	73	77
Variazione sperimentalmente/teorico: Purezza	-2,86	-2,16	5,06	-2,19	-2,86
Recupero teorico	66,33	72,72	45,60	67,80	79,89
Recupero sperimentalmente	64,49	71,18	48,03	66,34	77,67
Variazione sperimentalmente/teorico: Recupero	-2,86	-2,16	5,06	-2,19	-2,86

Tabella 13: Analisi comparativa tra la purezza ed il recupero misurati sperimentalmente ed i rispettivi valori ottenibili dalle simulazioni numeriche: Test C

Anche per il set di test di tipo C si sono riscontrate variazioni percentuali molto contenute che hanno raggiunto valori massimi di circa il 5%.

3. Analisi tecnico economica per l'upgrading del biogas con processo a moduli polimerici finalizzato all'ottenimento di biometano per l'immissione in rete di distribuzione

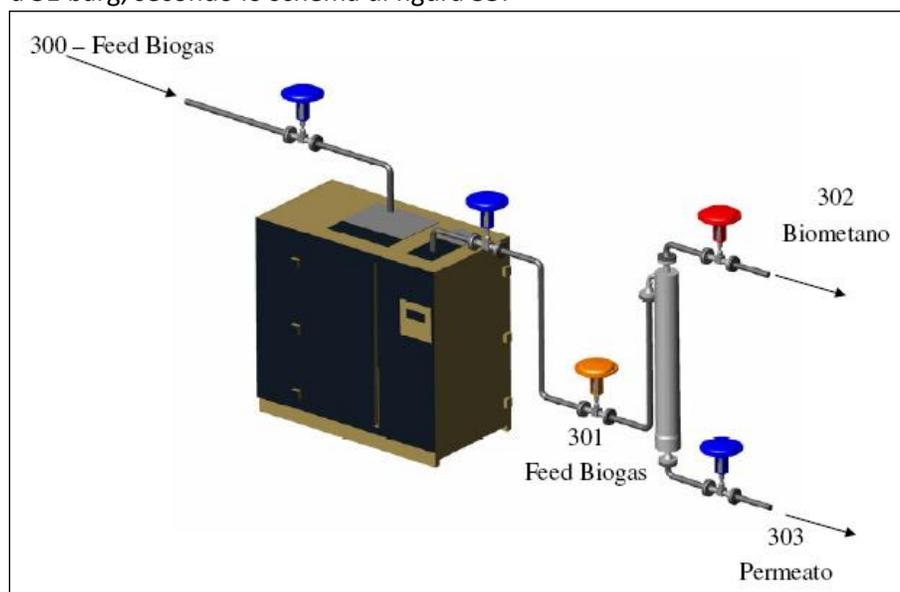
Scopo del presente capitolo è quello di fornire delle indicazioni di carattere tecnico-economiche finalizzate all'ottenimento di biometano per l'immissione in rete. Per tale scopo le analisi numeriche saranno condotte fissando la tipologia di moduli polimerici aventi caratteristiche descritte nei capitoli precedenti, sia in termini di tipologia di polimero che di area superficiale. I vincoli fissati per le simulazioni numeriche, oltre alle caratteristiche della membrana, area superficiale e permeabilità dei gas, sono state la portata di biogas in ingresso al processo, la sua composizione³ e la purezza in metano desiderata, in modo da valutare differenti configurazioni di processo che permettano valutazioni tecnico economiche per finalizzate allo sviluppo industriale.

Di seguito si riporta la composizione di biogas e le condizioni operative in ingresso allo stadio di compressione, necessario per la separazione dei gas contenuti nella miscela di biogas:

	Composizione biogas(%Vol.)
Metano (CH ₄)	55%Vol
Anidride Carbonica (CO ₂)	39%Vol
Idrogeno (H ₂)	5%Vol
Azoto (N ₂)	1%Vol
Feed biogas	35,3 kg/h
Pressione (bar)	1
Temperatura (°C)	30

Tabella 14: Composizione alimentata al processo di upgrading del biogas

In prima istanza, si è valutato l'effetto sul singolo stadio separativo nelle condizioni operative mostrate in tabella 14, nell'ipotesi di fissare la purezza in biometano pari a circa il 95%Vol e la pressione di uscita dallo stadio separativo a 31 barg, secondo lo schema di figura 33:



³ trascurando l'effetto degli inquinanti sul processo separativo

Figura 33 - Rendering del stadio singolo di separazione della CO₂

Le simulazioni sono state condotte a partire dal biogas simulato a pressione atmosferica, previa compressione per l'ingresso allo stadio separativo, nella configurazione di seguito mostrata:

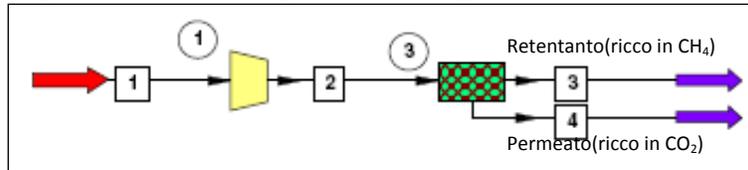


Figura 34 - Configurazione di processo adottata per la simulazione numerica

I risultati delle simulazioni numeriche sono stati conseguiti mediante l'utilizzo di un software realizzato ad hoc[11] per quanto concerne lo stadio separativo mentre le simulazioni di carattere energetico con un simulatore commerciale, Chemcad, i cui risultati sono di seguito mostrati:

	300 Feed Biogas	301 Feed Biogas	302 Biometano	303 Permeato
Metano(%vol.)	55%	55%	95.62%	47.4%
Anidride Carbonica(%vol.)	39%	39%	3%	45.7%
Idrogeno(%vol.)	5%	5%	0.23%	5.9%
Azoto(%vol.)	1%	1%	1.15%	1.0%
Feed biogas(kg/h)	35	35	3.6	31.4
Pressione(bar)	1	31.01	31	1.72
Temperatura(°C)	30	30	30	30

Tabella 15: Risultati di simulazioni numeriche sul singolo stadio separativo

La tabella 15 mostra che per ottenere 3,6 kg/h biometano con un unico stadio alla pressione di 31 bar e con una purezza di circa il 95%Vol è anzitutto necessario uno stadio preliminare di compressione alla pressione di 3101 bar e che la corrente 303 di permeato, rappresenta il 90% della portata alimentata al processo con un contenuto in metano ancora molto elevato.

Definendo il recupero in metano come la differenza tra il metano contenuto nella corrente di retentato e quello presente nella corrente di alimentazione, come indicato nella (1):

$$Recupero = \frac{Q_{retentato} * y_{CH_4}^{ret}}{Q_{feed_biogas} * y_{CH_4}^{feed}} * 100 \quad (1)$$

Dove Q_{ret} e $y_{CH_4}^{ret}$ sono rispettivamente la portata volumetrica del retentato e la frazione molare in metano in essa contenuta mentre, Q_{feed_biogas} e $y_{CH_4}^{feed}$ sono in analogia la portata volumetrica del feed d'alimentazione e la frazione molare di metano in essa contenuta.

Applicando la (1) al singolo stadio ne deriva un recupero di circa il 30% che risulta inaccettabile da un punto di vista applicativo alle condizioni reali di processi industriali, infatti volendo trasporre in termini economici tali valutazioni ne deriva un costo di energia elettrica necessaria per lo stadio di compressione pari a 6,28 kWh, corrispondente ad una produzione di metano di 3,6 kg/h.

In definitiva, attraverso l'unico stadio separativo a membrane l'energia specifica necessaria è di 1,74kWh/kg che, tenendo presente i costi del kWh elettrico, pari a circa 0,191 euro/kWh [12] si evince che, per ottenere 1 Sm³ di metano di purezza e pressione fissata⁴ dagli standard rete gas sarà necessario un costo di esercizio pari a

⁴ 95% vol. in purezza e 31bar assoluti per la pressione di immissione in rete di distribuzione

circa 25 €cent/Sm³ per il solo stadio di upgrading del biogas. Tale valore risulta inaccettabile se si tiene in considerazione che è rappresentativo del solo costo per l’upgrading del biogas e che il costo specifico del metano nel mercato nazionale è pari a 46-68 €cent/Sm³ [13], anche se per la maggior parte delle utenze domestiche il costo medio è di circa 41 €cent/Sm³.

Un possibile accorgimento impiantistico per ovviare a tale problema consiste nel recuperare il metano ancora contenuto nella corrente di permeato, pari a circa 12,6 Sm³/h, mediante un doppio stadio separativo con una compressione del permeato in uscita dal primo stadio previo invio ad un secondo stadio separativo al fine di ottenere un permeato dal secondo stadio, povero in metano e ricircolare il biometano prodotto al secondo stadio nella corrente di alimentazione di processo come mostrato nella figura 35:

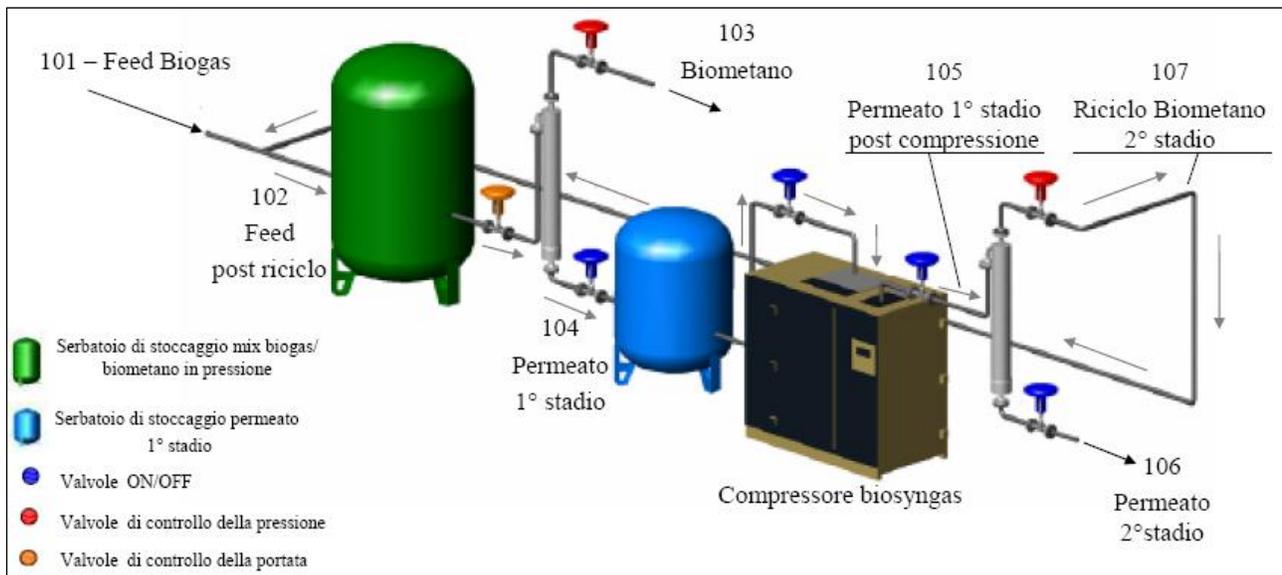


Figura 35 - Doppio stadio separativo in configurazione a “tandem”

La figura 35 mostra la configurazione impiantistica a “tandem” nella quale si è supposti di alimentare il feed biogas, tag 101, con una miscela di biogas preventivamente compressa alla pressione di 31 bar.

Di seguito si riporta lo schema separativo al software Chemcad adottato per le simulazioni numeriche per tale configurazione:

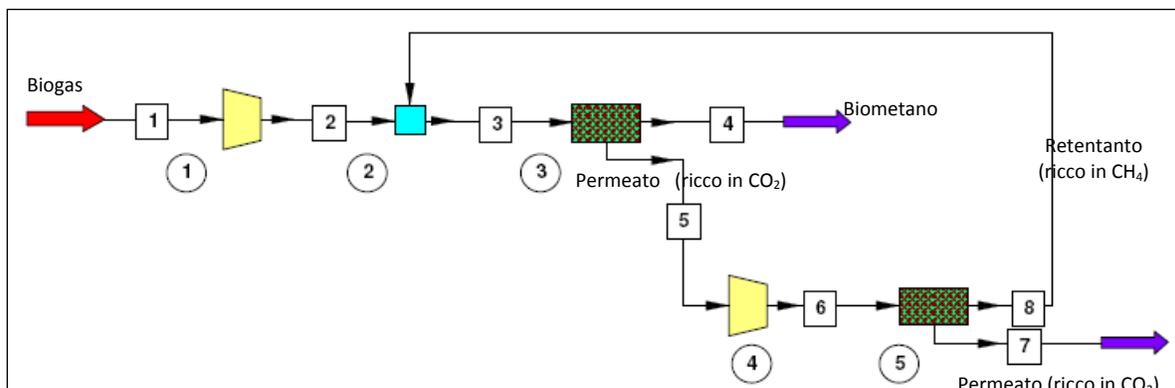


Figura 36 - Configurazione di processo “tandem” con il doppio stadio separativo

La figura 36 mostra che la miscela di biogas, prima di essere compressa viene preventivamente miscelata con lo stream di biometano proveniente dal secondo stadio separativo, pertanto a pressione più elevata di quella

atmosferica. In questo modo si riesce ad avere una maggiore performance al primo stadio finalizzata alla massimizzazione della purezza, mentre il secondo stadio è abile alla massimizzazione del recupero.

I risultati numerici sono mostrati nella tabella 16:

	101	102	103 Biometano	104	105	106 Permeato	107
Metano(%vol.)	55	55.08	95.40	28.79	28.79	6.99	55.27
Anidride Carbonica(%vol.)	39	38.89	2.98	62.30	62.30	81.81	38.60
Idrogeno(%vol.)	5	4.81	0.022	7.8	7.8	10.68	4.29
Azoto(%vol.)	1	1.23	1.4	1.11	1.11	0.52	1.83
Feed biogas(kg/h)	35	48.59	12.36	36.23	36.23	22.91	13.31
Pressione(bar)	31	31	31	1.72	31	1.72	31
Temperatura(°C)	30	27	15	15.1	19	19	19

Tabella 16: Risultati di simulazioni numeriche sul doppio stadio separativo in assetto “tandem”

La tabella 16 mostra come, utilizzando la configurazione impiantistica a tandem è possibile così ottenere, fissate le stesse condizioni di alimentazione al processo, una produzione in biometano nettamente superiore rispetto alla configurazione a singolo stadio con una purezza, calcolata secondo la (1) pari a circa il 94%; tra l'altro in questo modo si riesce a concentrare la CO₂ a valori superiori all'80%vol. e pertanto si presta bene per processo di produzione di biometano via reazioni di Sabatier[14] o per il confinamento CCS [15].

Questa complicazione impiantistica comporta un ulteriore aggravio energetico dettato dalla compressione intermedia del permeato al primo stadio pari a circa 3,95 kWh che si sommano ai 6,28kWh per la compressione iniziale del biogas per un totale di 10,23 kWh, ciononostante l'energia elettrica necessaria al processo risulta pari a circa 0,82 kWh/kg CH₄, circa la metà di quella necessaria con il singolo stadio. In queste condizioni operative il costo dell'upgrading del biogas risulta di circa 11,6 €cent/Sm³ e pertanto inizia ad avere una valenza industriale il processo di upgrading se confrontato con il costo di metano fissato dalla autorità per l'energia elettrica e gas AEEG [13].

Un'ulteriore miglioria di processo è possibile ottenerla, sempre nell'ambito del doppio stadio separativo, alimentando al secondo stadio il retentato ottenibile I primo stadio e reflussando all'ingresso del processo, previa compressione, il permeato del secondo stadio separativo, come mostrato nella figura che segue:

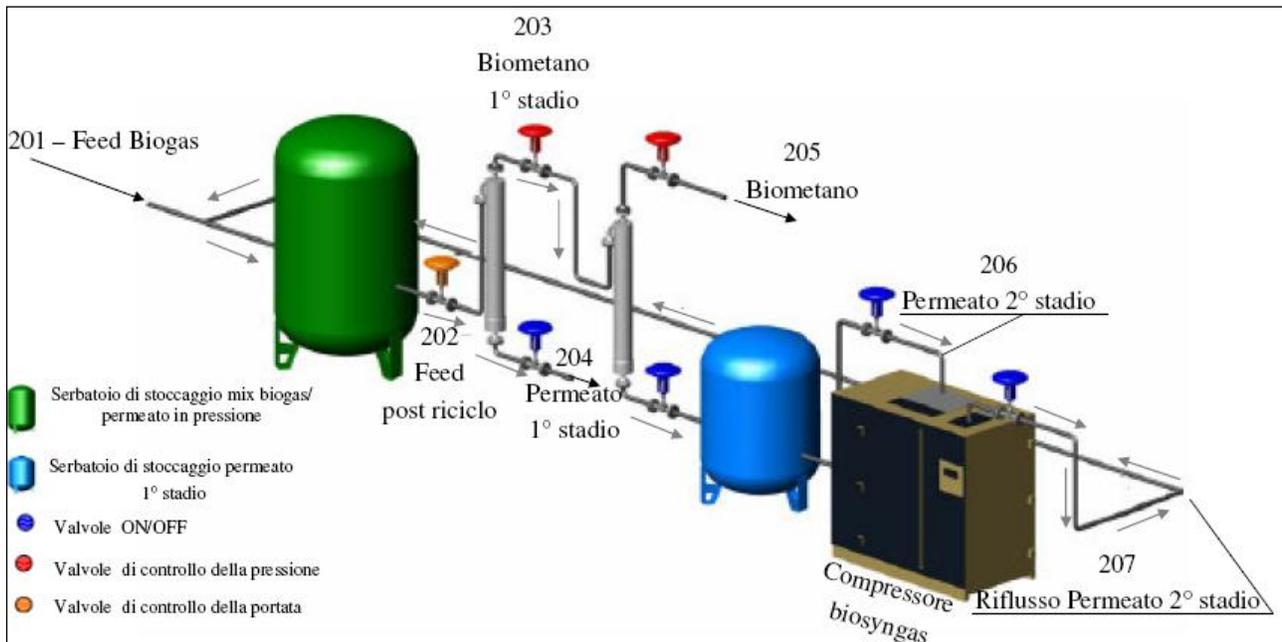


Figura 37 Configurazione di processo “cascata” con il doppio stadio separativo

La figura 37 mostra come, a differenza della configurazione a tandem, lo stadio di compressione viene effettuato a valle del doppio stadio separativo in serie con un riflusso del permeato, ancora ricco in metano in ingresso al primo stadio separativo.

Di seguito si riporta lo schema separativo al software Chemcad adottato per le simulazioni numeriche per tale configurazione:

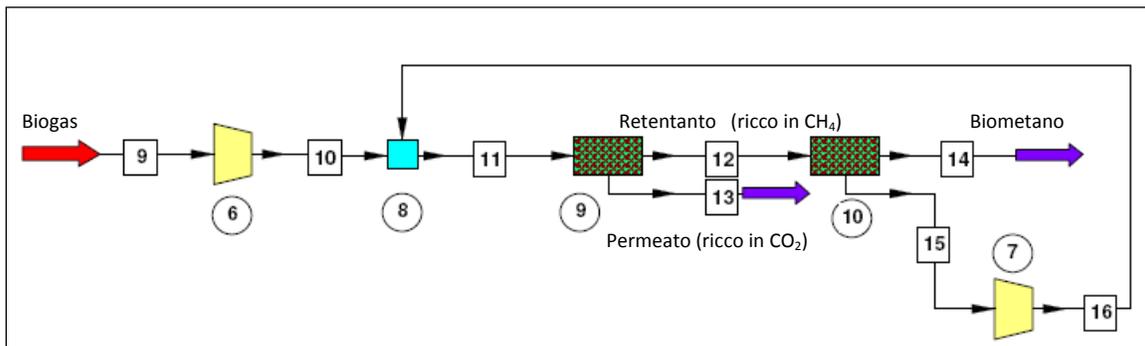


Figura 38 - Configurazione di processo “cascata” con il doppio stadio separativo

La figura 38 mostra la configurazione a “cascata” dei due moduli a membrane utilizzata per le simulazioni numeriche i cui risultati numerici sono mostrati nella tabella 17:

	201	202	203	204	205	206	207
				Permeato	Biometano		
Metano(%vol.)	55	54,78	79,28	19,60	95,67	54,09	54,09
Anidride Carb.(%vol.)	39	39,18	17,37	70,49	2,82	39,74	39,74
Idrogeno(%vol.)	5	4,88	1,93	9,12	0,26	4,49	4,49
Azoto(%vol.)	1	1,16	1,42	0,79	1,25	1,69	1,69
Feed biogas(kg/h)	35	46,16	21,39	24,78	10,56	10,84	10,84
Pressione(bar)	31	31	31	1,72	31	1,72	31

Temperatura(°C)	30	30	22	21,5	15	15,9	30
-----------------	----	----	----	------	----	------	----

Tabella 17: Risultati di simulazioni numeriche sul doppio stadio separativo in assetto “cascata”

La tabella 17 evidenzia come, attraverso la serie dei due moduli e riflusso del permeato in ingresso al feed d'alimentazione si ottiene una produttività complessiva più bassa rispetto alla configurazione a tandem, infatti la portata in metano prodotta è pari a 10,56 kg/h, tuttavia l'energia necessaria per la compressione della sola aliquota di permeato all'uscita del secondo stadio è pari a 1,44 kWh, circa 1/3 di quella intermedia nella configurazione tandem, per un totale elettrico richiesto pari a 7,72 kWh, a cui corrisponde in termini specifici relativi alla produzione di biometano 0,73kWh/kg ottenendo anche in questo caso un recupero in metano superiore all'80%. Partendo da tale configurazione, il costo del processo di upgrading diverrebbe quindi pari a circa 10,4 €cent/m³ di biometano.

Volendo portare a confronto sia in termini energetici che economici i costi di esercizio legati al processo di upgrading del biogas [16,17] tralasciando i costi relativi alla depurazione del biogas ottenibile dai processi fermentativi di digestione anaerobica [18,19], si ottiene quanto riportato in tabella 18:

Config. impiantistica	Energia di compress. per l'upgrading	Costo di compress. per l'upgrading
Singolo stadio	1,23 kWh/Nm ³	24,71 €cent/Nm ³
Doppio stadio tandem	0,58 kWh/Nm ³	11,64 €cent/Nm ³
Doppio stadio cascata	0,52 kWh/Nm ³	10,37 €cent/Nm ³

Tabella 18: Comparazione energetico economica tra le differenti (3) configurazioni impiantistiche

La tabella 18 sottolinea l'importanza del doppio stadio per coniugare elevate purezze in metano con tenori di recupero tali da rendere i processi applicabili su scala industriale, inoltre le differenze apprezzabili tra le due configurazioni a doppio stadio sono essenzialmente legate alla produttività in biometano ed all'energia specifica per l'operazione di compressione, infatti sebbene la configurazione a cascata è meno energivora rispetto alla configurazione tandem(0,52 kWh/Nm³ vs 0,58 kWh/Nm³), la sua produttività è più bassa rispetto alla configurazione tandem.

Differenti studi mostrano come il costo di produzione del biogas, inclusa la materia prima, ha un costo variabile tra gli 8 e 13 €cent a seconda che si tratti di un impianto di taglia significativa da FORSU⁵ o di un piccolo impianto da liquami bovini⁶ [20,21]. Il costo di esercizio considerato tiene inoltre conto del costo di manutenzione di una unità cogenerativa dimensionata su scala tale da fornire l'energia elettrica e calore all'azienda agricola o all'unità produttiva.

Ipotizzando un contenuto volumetrico in CH₄ nel biogas pari al 50%, per produrre 1 Sm³ di biometano saranno necessari circa 2Sm³ di biogas e pertanto il costo totale di produzione del biometano sarà oscillante nel range 26-36 €cent/Sm³ inferiore rispetto agli attuali prezzi di mercato del gas naturale[13] e pertanto lasciano comunque margine di fattibilità per la filiera biometano sa scarti agricoli o meglio ancora da FORSU.

⁵ 7000m³ di volume del di gestore

⁶ 1500m³ di volume del di gestore

4. Processi separativi ibridi membrane/ammine

In alcuni casi specifici può risultare di maggiore convenienza sfruttare le peculiarità sia degli impianti a membrana sia di quelli adsorbimento/stripping con soluzioni amminiche[22,24], infatti nel caso di impianto amminico la dimensione di ricircolo di adsorbente, l'energia al ribollitore, le pompe etc. sono funzione prevalentemente del contenuto di anidride carbonica nella alimentazione ed in maniera molto più ridotta dal volume di gas da trattare, pertanto risulta molto più economico trattare elevate portate a basso contenuto in CO₂ anziché basse portate con elevate concentrazioni in CO₂; di converso, gli impianti a membrane sono da preferire a quelli amminici quando la portata da trattare è bassa mentre è elevato il contenuto in CO₂.

In alcune condizioni operative gli impianti ibridi risultano maggiormente convenienti in termini di costi di impianto e di esercizio rispetto ad una soluzione unica, solo membrane o solo ammine, come riportato nella figura che segue[22]:

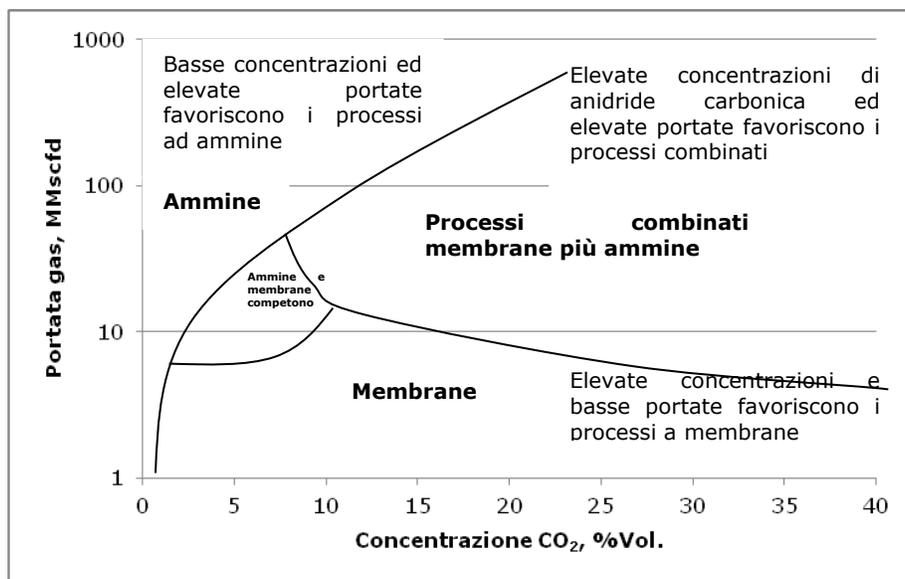


Figura 39 - Range ottimali di funzionamento degli impianto a membrana ed amminici⁷[22]

Un possibile schema di processo di impianto ibrido è mostrato nella seguente figura:

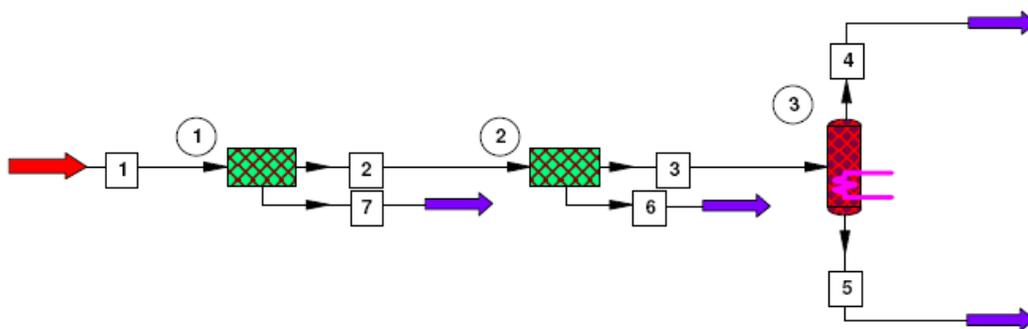


Figura 40 - Possibile configurazione impiantistica per gli impianti ibridi ammine/membrane[22]

⁷ 1 million standard cubic foot/day = 28,316.847 cubic meter/day [60° F]

I sistemi a membrane rappresentano una valida alternativa agli impianti amminici in termini di separazione congiunta di H₂S e CO₂ dal gas naturale e dai biogas(sweetening). Ad oggi esistono diverse tipologie di membrane che presentano una buona selettività H₂S/CH₄ [23] e tali membrane rappresentano una soluzione valida all'upgrading del biogas specie nei casi in cui i contenuti di CO₂ sono superiori al 20-25% Vol. o, in soluzione ibride agli impianti convenzionali solo amminici, quando le portate da trattare sono relativamente basse[22].

A titolo di esempio si riportano i valori di permeabilità di membrane polimeriche commerciali a base di acetato di cellulosa utilizzabili per lo sweetening del biogas:

Permeabilità		Selettività(i/ CH ₄)				Rif
CO ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂ S	N ₂	C ₂ H ₆	
8,9	500	20-25	50	1	0,42	[25]
8,9	500	21	19	1	0,42	[26]

Tabella 19: Valori di Permeabilità per membrane commerciali in acetato di cellulosa

A livello industriale i moduli a membrane in acetato di cellulosa per lo sweetening del gas naturale sono utilizzati in diversi impianti industriali; Cyanara-NATCO produce moduli hollow fiber in triacetato di cellulosa[27] utilizzato nell'impianto del Thaiandian gulf(830.000 Nm³/h) rappresentativo del più grande impianto al mondo a membrane per la separazione di CO₂[28].

La PRISM (Air Products) rappresenta un'altra cooperation che produce membrane commerciali per la separazione della CO₂. Un esempio di impianto che utilizza queste membrane per l'upgrading di fino del gas naturale al fine di ottenere una riduzione di concentrazione in CO₂ dal 4,5% fino a circa 2% con una capacità d'impianto di 9.500 Nm³/h[29].

L'impianto MEDAL dell'Air Liquide rappresenta una ulteriore applicazione industriale di impianti a moduli polimerici da 120.000 Nm³/h per la separazione della CO₂ dall'80% al 20% [30].

Nei casi in cui il biogas prodotto contiene diversi inquinanti oltre all'acido solfidrico, quali idrocarburi alogenati, siloxani o quantità consistenti di ossigeno/azoto, che possono inficiare la qualità del biometano prodotto e/o del processo di upgrading, può essere utile uno stadio di cleaning dedicato⁸[31,32,33].

⁸ Allegato III: Tecnologie di cleaning del biogas

Conclusioni

I test sperimentali hanno permesso di validare i risultati ottenuti dalle simulazioni numeriche al fine di riuscire ad effettuare valutazioni tecnico economiche sulla validità del processo e sui costi connessi con l'upgrading del biogas. I risultati sperimentali sono stati ottenuti partendo da biogas simulato quale corrente di alimentazione all'impianto di upgrading a membrane polimeriche, utilizzando polietereeterchetone PEEK quale polimero.

I risultati sperimentali hanno mostrato una buona riproducibilità dei dati sperimentali associata ad un'ottima rispondenza con le simulazioni numeriche. La sperimentazione è stata condotta fissando la portata di alimentazione e variando la pressione in ingresso al modulo oppure valutando l'effetto della pressione ad una prefissata portata in alimentazione.

Fissata la portata alimentata al modulo, all'aumentare della pressione di alimentazione si raggiungono i livelli di purezza desiderati a scapito però del recupero. Risultati sperimentali hanno mostrato che, mentre il recupero possiede un andamento lineare decrescente al crescere della pressione, la purezza possiede un andamento asintotico verso il 100% di purezza. I risultati condotti alimentando 40 kg/h di biogas al processo hanno permesso di verificare che non è conveniente spingersi oltre i 15 barg in alimentazione, al quale corrisponde un recupero del 60% in metano, pena un ingiustificato decremento del recupero, infatti passando da 15 barg in alimentazione a 30 barg si ottiene un incremento di purezza da 94 a 99,5%, quindi del 5,5% a fronte di un decremento in termini di recupero di circa il 37%.

Valutazioni tecnico economiche per il processo sono infine state valutate al fine di riuscire ad ottimizzare, mediante doppio stadio separativo, sia purezza che recupero, fissando la purezza del biometano producibile. Le configurazioni impiantistiche comparate sono state quella a tandem ed a cascata, nonché il singolo stadio separativo. I risultati hanno permesso di sottolineare l'importanza del doppio stadio per coniugare elevate purezze in metano con tenori di recupero tali da rendere i processi applicabili su scala industriale, inoltre le differenze apprezzabili tra le due configurazioni a doppio stadio sono essenzialmente legate alla produttività in biometano ed all'energia specifica per l'operazione di compressione, infatti sebbene la configurazione a cascata è meno energivora rispetto alla configurazione tandem (0,52 kWh/Nm³ vs 0,58 kWh/Nm³), la sua produttività è più bassa rispetto alla configurazione tandem.

Differenti studi mostrano come il costo di produzione del biogas, inclusa la materia prima, oscilla tra gli 8 e 13 €cent a seconda che si tratti di un impianto di taglia significativa da FORSU⁹ o di un piccolo impianto da liquami bovini¹⁰. Sotto queste ipotesi e partendo da biogas con un contenuto volumetrico in CH₄ pari al 50%, i costi di esercizio per produrre 1 Sm³ di biometano, sono di circa 26-36 €cent/Sm³ inferiore rispetto agli attuali prezzi di mercato del gas naturale e pertanto lasciano comunque margine di fattibilità per la filiera biometano sa scarti agricoli o meglio ancora da FORSU.

Ulteriori test dovranno essere condotti nella successiva annualità al fine di verificare le performance nella separazione dei principali inquinanti potenzialmente presenti nel biogas quali acido solfidrico, ammoniaca, etc, ed il relativo decadimento del modulo sotto tali condizioni di esercizio prima di testarlo con biogas reale.

⁹ 7000m³ di volume del di gestore

¹⁰ 1500m³ di volume del di gestore

Allegato I: Membrane polimeriche utilizzabili per la separazione CO₂/CH₄

6FDA membrane

N	Membrana	T (°C)	P (bar)	Permeabilità	Permeabilità	Selettività	ref
				CO ₂	CH ₄		
1	6FDA-TAD PO	30	1	27,4	0,52	52,2	[34]
	6FDA-TABP	30	1	63,6	1,37	46,2	
2	6FDA-DAM	35	20	121	4,48	27	[35]
	6FDA-DAM(0)	35	20	22	0,73	30	
	6FDA-DAM(1)	35	20	46	1,35	34	
3	6FDA-mPD	35	3,7	11,03	0,19	58	[36]
	6FDA-mPDBA	35	3,7	6,53	0,1	65,3	
	X-6FDA-mPD/DABA	35	3,7	9,5	0,15	63,3	
	X-6FDA-DABA	35	3,7	10,4	0,12	87	
4	6FDA-durene	35	10	455,8	28,4	16,05	[37]
5	6FDA-TAPA(ter NH)	35	1	65	1,59	41	[38]
	6FDA-TAPA(t anidride)	35	1	6,7	0,11	61	
	DSDA-TAPA(ter NH)	35	1	4	-	-	
	DADA-TAPA(t anidride)	35	1	1	-	-	
6	6FDA-DATPA	30	10	23	0,68	34	[39]
7	6FDA-PFDAB	25	5	17,77	0,44	40,4	[40]
	6FDA-m-PDA	25	5	9,73	0,21	46,3	
	ODPA-PFDAB	25	5	11,03	0,36	30,6	
	ODPA-m-PDA	25	5	0,301	0,0064	47	
	BTDA-PFDAB	25	5	10,1	0,29	34,8	
	BTDA-m-PDA	25	5	0,428	0,0086	49,8	
8	6FDA-6FPDA comp Prel	35	3,5	47,27	3,65	12,94	[41]
	6FDA-6FPDAcom postI	35	3,5	71,52	1,75	40,9	
9	6FDA.1,5-NDA	35	10	22,6	0,46	49	[42]
10	6FDA-HAB	RT	55	6x10 ²	10	60	[43]
11	6FDA-durene/mPDA	RT	1	49,1	1,63	30,1	[44]
12	6FDA-NDA/	2	7	22,6	0,47	48,1	[45]
	6FDA-NDA/durene(75-25)	2	7	70	1,65	42,4	
	6FDA-NDA/durene(50-50)	2	7	96,4	3,93	24,5	
	6FDA-NDA/durene(25-75)	2	7	274	12,9	21,2	
	6FDA-NDA/durene	2	7	423	28	15,1	
13	6FDA-DDS	30	5	35	0,35	94,6	[46]
14	6FDA-TAB	30	10	54	0,9	60	[47]
	6FDA-TAB/DAM(75-25)	30	10	73,7	1,67	44	
	6FDA-TAB/DAM(50-50)	30	10	155	7,38	21	
	6FDA-TAB/DAM(25-75)	30	10	370	17,6	21	
15	6FDA-terfenil	31	2	21,48	0,747	28,76	[48]
	6FDA-bisfenil	31	2	12,97	0,358	36,23	
	6FDA-fenil	31	2	11,89	0,353	33,68	
16	6FDA gener 0 amm term	30	10	0,5	0,4	25	[49]
	6FDA gener 1 amm term	30	10	0,7	0,6	20	
	6FDA gener 2 amm term	30	10	0,9	0,8	18	
17	6FDA-BAPAF	30	21	24,6	1,1	22,78	[50]

	6FDA-DAP	30	21	38,57	0,49	78,82	
	6FDA-DABA	30	21	26,3	0,56	46,96	
18	6FDA-3BDAF	25	2	42,45	0,88	48	[51]
19	6FDA-IPDA	31	0,6	14,8	0,38	43	[52]
20	6FDA-DAFO	30	3,5	26,5	0,44	60	[53]
21	6FDA-APPS	35	2	36,7	0,94	39	[54]
22	6FDA-durene/fenilen diamm	19	14	53,3	1,24	42,9	[55]
23	6FDA-DAT(3900A)	20	7	300	4,6	65	[56]

Matrimid e poliammidiche

N	Membrana	T (°C)	P (bar)	Permeabilità CO ₂	Permeabilità CH ₄	Selettività	Ref
1	CM-MAT-800	30	25	611	10	61	[57]
	CM-MAT-MeOH-800			423	4,8	88	
	CM-MST-EtOH-800			191	1,1	169	
	CM-MAT-PpOH-800			565	6,7	84	
	CM-MAT-BuOH-800			547	7	78	
	CM-P84-800			499	5,6	89	
	CM-P84-MeOH-800			402	3,7	109	
	CM-P84-EtOH-800			278	2	139	
	CM-P84-PpOH-800			428	3,9	110	
2	Matrimid-CMSM	25	1	12	0,36	33	[58]
	Kapton-CMSM			92	5,75	16	
3	Matrimid fluorinata 1	31	10	0,018	$0,2 \times 10^{-4}$	94	[59]
	Matrimid fluorinata 2			0,069	$0,05 \times 10^{-4}$	130	
4	HBPI	30	2	7,4	0,098	75	[60]
	HBPI-SiO ₂ (10)			10	0,13	75	
	HBPI-SiO ₂ (20)			12	0,08	150	
	HBPI-SiO ₂ (30)			19	0,08	237,5	
5	CM-P84-550	27	17	1808	36,1	50	[61]
	CM.P84-650			738	33,5	22	
6	PI/10PS	35	10	2,33	0,049	47,5	[62]
	PI/20PS			2,9	0,34	8,53	
	PI/10PSVP			3,58	0,1	35,8	
	PI/10PSVP			5,65	0,14	40,3	
7	PI	35	1	8,34	6,86	1,22	[63]
	PI/TAP			0,194	0,00231	84,3	
	PI/4A			9,36	4,19	35,8	
	PI/13X			33,4	4,87	6,8	
8	PI/PES	35	18	28,3	0,28	101	[64]

Altre polimeriche

1	CMD-800-2	25	2	43,5	0,21	207	[65]
2	HQDPA-3MPDA	30	10	18,2	0,56	32,6	[66]
	HQDPA-2MMDA			1,67	0,02	79,1	
	HQDPA-BDA			0,69	0,008	85,7	
3	C	30	2	190	4,6	41,3	[67]
	C-CaO			130	3,5	37,1	
	C-MgO			14	1,2	11,7	
	C-FeO			110	4	27,5	
	C-SiO			58	2	29	
	C-AgN			180	1,4	128,6	
	C-CuN			814	0,66	1233	
	C-FeN			310	2,1	147,6	
4	IPO omognea	30	0,15	95	5,8	16,4	[68]
	IPO composita			82	2,5	38	
5	Polifosfazene 1	35	2	93,6	0,62	15	[69]
	Polifosfazene 2			115,9	7,13	16,2	
	Polifosfazene 3			226,7	19,2	11,8	
6	PPO	30	1	90	5,4	16,7	[70]
	PPO Br			93,6	5,4	17,3	
	SPPO Br1			84	3,15	26,7	
	SPPO Br2			62,5	2,8	22,3	
	SPPO Br3			147,2	8,5	17,3	
7	ABS-AC1-M02	30	37	5,04	0,23	21,9	[71]
	ABS-AC1-M05			6,1	0,28	21,8	
	ABS-AC1-M07			9,7	0,36	26,9	
	ABS-AC1-M10			13,4	0,46	29,1	
	ABS			3,43	0,17	20-2	
	ABS-AC1-M20			8,43	0,38	22,1	
	ABS-AC1-M25			11,44	0,45	25,4	
	ABS-AC1-M33			14,43	0,47	30,7	
	ABS-AC1-M40			22,64	0,59	38,4	
8	Hyflon AD 80	21	2	2x10 ²	18,2	11	[72]
	AD 1600			6x10 ²	96,8	6,2	
	AD 2400			2x10 ³	285,7	7	
9	PPOP(50%)	25	4,9	4,73	-	-	[73]
	PPOP(20%)			9,26	-	-	
10	PTBP	30	2,1	17	1,7	10	[74]
	PDTBP			27	5	5,4	
11	TER-BPA	35	1	30,3	1,9	16,13	[75]
	TER-6FBPA			37,3	2,2	16,72	
	TER-fluorene			41,2	2,8	14,71	
12	BPA+50%mol naftandiolo	35	5	5,71	0,22	26,1	[76]
	BPA+70%mol naftandiolo			4,62	0,15	30,2	
13	PVTMS	30	1	190	22	8,6	[77]
	PVTMS dopato0.1M HCl			27,7	2,6	10,7	
	PVTMS-PAN 0.04M			60,6	3,6	17,1	
14	Acrilaturetano	26	2	175	13,5	12,9	[78]

	Viniluretano			1071	245	4,4	
15	PVP	35	1	0,067	$4,9 \times 10^{-4}$	135,9	[79]
16	6 FPT-6FBTA	35	1	25,29	1,58	16,01	[80]
	6 FPT-BPA			18,53	1,41	13,11	
	6FPPy-6FBPA			29,46	1,92	15,32	
	6FPPy-BPA			21,44	1,78	12,04	
17	FBP/6FPT	35	1	25,75	1,59	16,18	[81]
	FBP/6FPP			35,65	1,8	19,82	
18	Polyetilenossido	25	7	105	6,17	17	[82]
19	PFS-H	30	3	0,73	0,032	23	[83]
	PFS-t-butanolo			4,12	0,17	24	
	PF6f-H			2,5	0,15	17	
	PF6f-t-But			11	0,53	21	
20	Poliarilenetere	35	1	30,3	1,9	16,13	[84]
21	P3AcET	30	1,8	1,42	0,08	18	[85]
	P3HET			336	8	42	
22	Poli acido acetico	20	2	1,2	0,075	16	[86]
23	PEI/PEG/NMP	RT	17	$7,44 \times 10^{-4}$	$0,12 \times 10^{-4}$	62	[87]
24	PEK-C	30	1	2,72	0,082	33,2	[88]
	PEEK-C			2,17	0,056	38,5	
	PEK-A			4,46	0,155	28,6	
	PEK-H			2,36	0,07	34,2	
25	SPPO-Na	30	7	$4,66 \times 10^{-4}$	$0,07 \times 10^{-4}$	67	[89]
	SPPO-K			$6,2 \times 10^{-4}$	$0,22 \times 10^{-4}$	56,3	
	SPPO-Ca			$5,74 \times 10^{-4}$	$0,06 \times 10^{-4}$	95,5	
	SPPO-Ba			$5,06 \times 10^{-4}$	$0,09 \times 10^{-4}$	56,2	
26	PVDC-PVC	25	0,07	6,84	0,52	92	[90]
27	BBL	30	1	0,12	$1,7 \times 10^{-3}$	71	[91]
28	BPDA/ODA	35	2,5	0,23	0,02	11,5	[92]
	BPDA/ODA			0,45	0,04	11,3	
29	SPPO	30	1	2,3	0,059	39	[93]
	SPPO-Li ⁺			2,6	0,125	21	
	SPPO-Mg ²⁺			1,54	0,023	67	
	SPPO-Al ³⁺			3,84	0,126	30,5	
30	1 min EDA cross-linked 6PFDA	50	35	10	250	38	[94]
	Durene						
31	Hyflon AD	20	35	8,2	257	10,6	[95]
				14,3	266	10,3	
				21,0	286	10,2	
				35,0	274	9,3	
				53,2	281	8,7	
32	Matrimid/PES	40	22	70	11	68	[96]
				175	10	42	
				260	11	39	
33	6FDA-DAM: DABA(2:1) formati	50	35	10			[97]
	a:						
	130°C				140	37	
	220°C				139	35	

	295°C				115	31	
34	CM-P84-800	50	35	20	492	97	[61]
35	Matrimid	40	35	10	7,26	31,6	[96]
	Untreated p-xilendiammine cross-linked				3,34	37,5	
36	Matrimid mixed film(19%vol. CMS)	10	35	34,5	7	45	[97]
37	Lustran 246(ABS copolimero)	50	20	20	3,1	-	[98]
			30		3,6		
			40		3,9		
			50		5,1		
38	Ultem mixed matrix containing 35%vol. CMS	10	35	6	4,9	62	[65]
39	6FDA-2.6-DAT hollow fiber	-	35	14	59	40	[56]
40	PVSA/PS	50	26	0,5	$0,4 \times 10^{-4}$	24	[99]
41	SPPO-H ⁺ -PES	20	35	6,9	0,426	37	[100]
	SPPO-Li ⁺ -PES				0,585	21,6	
	SPPO-Cs ⁺ -PES				0,546	32,2	
42	Poliammide-polieter copolimero supportato su PVDF	4	23	27	31	17	[101]
43	Polimide carbonized						[102]
	400(1°C/min)	50	23	1	0,043	104	
	500(1°C/min)				1,43	12	
	500(1°C/min)				3,05	6	
44	1% p-xilendiammine	40	35	2	12	47	[103]
45	Polivinilpirrolidone hydrolysis by	50	26	0,02	$1,69 \times 10^{-4}$	48,1	[104]

Allegato II: Confronto tra le diverse tecnologie per la separazione di CO₂ dal biogas

<i>Tecnologia</i>	<i>Pressure Swing Absorption (PSA)</i>	<i>Acqua</i>	<i>Assorbimento</i>	<i>Membrane Separative</i>	<i>Separazione criogenica</i>	<i>Arricchimento in sito del metano</i>
<i>Parametri</i>		<i>Acqua</i>	<i>Solventi Organici</i>	<i>Solventi Organici</i>		
Fluidi di processo o materiali	Carboni Attivi o Zeoliti	Acqua	Glicol Polietilenico	Mono-Etanolamina(MEA)	PEEK, PVA, Acetato di Cellulosa, etc,	Aria
Pressione	Si, 5-7bar	Si	Si	Atmosferica	Si	Atmosferica
Temperatura	-	-	-	-	-	Si, >5bar -45°C ~ -110°C
Essiccamento prima dell'upgrading	Si	No	Si	No	No, dipende	No
Contenuto in metano nel gas upgradato	>97%	97-99%	98-99%	98-99%	No	>94%
						>99% con tecnologie per la produzione LNG
Perdita in CH ₄	<2%	<2%	<2%	<0,1%	<2%	<2%
Sensibilità alle impurezze	Si, H ₂ S	No	Si, è raccomandabile il cleaning dell'H ₂ S	Si, è raccomandabile il cleaning dell'H ₂ S	Dipende dalla membrana	Si, H ₂ S
Contenuto di acqua nel gas upgradato	No	Si	Si	Si	No	-
Tempo di supervisione quotidiano	30min	30min	30min	-	-	-
Tempo di manutenzione annuale	25-150ore	25-150ore	25-150ore	-	-	-
Consumo elettrico	0,5-0,6	0,3-0,6	0,4	0,15	-	-

escluso il lavoro di compressione del biometano (kWh/m ³)								
Costo di produzione (€cent/m ³) ¹¹	7-9 ¹²	4-9 ²		6 ²	2 ²	6 ¹³ 14 ¹⁴	-	-
Consumo di acqua (m ³ /h)	Nessuno	Con ricircolo	Senza ricircolo	Basso	Basso	Nessuno	-	-
		Medio	Alto					
Consumo di chemicals	Basso	Basso		Alto	Alto	Nessuno	-	-

Fonte: IEA Task 37 *Progetto biogasmax. Biogas as vehicle fuel – Market Expansion to 2020 Air Quality Report on Technological Applicabilità of Existing Biogas Upgrading Processes*(2007)

¹¹ Considerando 15 €cent/kWh

¹² Escluso il lavoro di compressione del biometano

¹³ Incluso il lavoro di compressione

¹⁴ Incluso il costo di produzione del biogas grezzo

Allegato III: Tecnologie di cleaning del biogas

Gas Technologies	Cleaning	Inquinante
		Acido Solfidrico H ₂ S
Desolforazione Biologica Interna		Aggiungendo 2-6% di air all'interno della camera di digestione. Riduzione >95% (meno di 50 ppm)
Filtri Biologici		Aggiungendo aria e separando la camera di reazione da quella di pulizia costituita dai filtri. Riduzione >99% (meno di 50-100ppm)
Cloruro ferroso		Aggiungendo FeCl ₂ alla camera di digestione è possibile ottenere riduzioni fino a 100-150 ppm
Carboni impregnati	attivi	Utilizzata solitamente prima dell'PSA upgrading
Idrossido/Ossidi di ferro		Pulizia in camera separata contenente maglie di ossido di ferro fanghi rossi(rifiuti della produzione dell'alluminio)
Scrubber a NaOH		Soluzione acquosa di idrossido di sodio per la pulizia del gas
		Idrocarburi Alogenati
Pressare Adsorption(PSA)	Swing Absorption	
Water Scrubbing	Solventi Organici	
		Siloxani
Carboni Assorbimento Raffreddamento	Attivi(molto costoso) in miscele di idrocarburi	-25 °C con una efficienza di riduzione del 26% fino a -70 °C con una efficienza di riduzione del 99%
		Acqua
Compressione e condensazione		
Adsorbimento su silica gel o ossidi di alluminio		
Assorbimento in glicoli o sali igroscopici		
		Ossigeno/Azoto
PSA(bassa efficienza) Separazione membrana(bassa efficienza)	a	

Bibliografia

- [1] Liyuan Deng, May-Britt Hagg. *“Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO₂ facilitated transport membrane”*. International Journal of Greenhouse Gas Control 4 (2010) 638–646;
- [2] S. Sridhar, B. Smitha, T. M. Aminabhavi. *“Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes: A Review”*. Membrane Separations Division, Center of Excellence in Polymer Science, Karnatak University – India. Separation & Purification Reviews, 36: 2, (2007) 113–174;
- [3] Kaldis, S.P., Skodras, G., Sakellaropoulos, G.P. *“Energy and capital cost analysis of CO₂ capture in coal IGCC processes via gas separation membranes”*. Fuel, Processing Technology 85, (2004) 337–346;
- [4] Stern, S.A., Krishnakumar, B., Charati, S.G., Amato, W.S., Friedman, A.A., Fuess, D.J. *“Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant”*. Journal of Membrane Science 151, (1998) 63–74;
- [5] Bhide, B.D., Stern, S.A. *“Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. Process configurations and optimization of operative conditions”*. Journal of Membrane Science 81, (1993) 209–237;
- [6] Bhide, B.D., Stern, S.A. *“Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. II. Effects of operating conditions, economic parameters, and membrane properties”*. Journal of Membrane Science 81, (1993) 239–252;
- [7] Hao, J., Rice, P.A., Stern, S.A. *“Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes: Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams”*. Journal of Membrane Science 209, (2002) 177–206;
- [8] Hao, J., Rice, P.A., Stern, S.A. *“Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes: Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams”*. Journal of Membrane Science 320, (2008) 108–122;
- [9] Rautenbach, R., Dahm, W. *“Gas permeation—module design and arrangement”*. Chemical Engineering and Processing 21, (1987) 141–150;
- [10] Liyuan Deng, Taek-Joong Kim, Marius Sandru, and May-Britt. *“PVA/PVAm Blend FSC Membrane for Natural Gas Sweetening”*. Proceedings of the 1st Annual Gas Processing Symposium H. Alfadala, G.V. Rex Reklaitis and M.M. El-Halwagi (Editors)© 2009 Elsevier B.V.;
- [11] Alfred A. Donatelli, Salvatore Giglia, Benjamin Bikson, and Jerry E. Perrin. *Mathematical and Experimental Analysis of Gas Separation by Hollow Fiber Membranes*. Innovative Membrane Systems, Znc., Norwood, Massachusetts 02062. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, No. 6, 1991 American Chemical Society;
- [12] Delibera Autorità Energia Elettrica e Gas AEEG. ARG/elt 199/11;
- [13] Condizioni economiche di fornitura del gas naturale per il servizio di tutela, 2012. Autorità energia elettrica e gas. Delibera ARG/gas 195/11;
- [14] Gabriele Centi, Siglinda Perathoner. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. Catalysis Today 148 (2009) 191–205;
- [15] Stefan Bachu. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. Energy Conversion and Management. Volume 41, Issue 9, 1 June 2000, Pages 953–970;
- [16] “Biogas upgrading technologies - developments and innovations”. IEA Bioenergy Task 37 - Energy from biogas and landfill gas Peterson, Wellinger; Sweden & Switzerland, 2009
www.iea-biogas.net;
- [17] “Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection”. IEA Bioenergy Task 37 - Energy from biogas and landfill gas. Persson, Jönsson, Wellinger; Sweden & Switzerland, 2006
www.iea-biogas.net;
- [18] “Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute” Separation and Purification Technology 74 (2010) 83–92. Makaruk, Miltner, Harasek; 2010
www.journals.elsevier.com/separation-and-purification-technology;
- [19] “Chemical-oxidative scrubbing for the removal of hydrogen sulphide from raw biogas: potentials and economics”. Water Science and Technology (2012) to be published. Miltner, Makaruk, Krischan, Harasek; 2012;

- [20] Davide Pettenella e Diego Gallo. Progetto "BIOGAS". Analisi economico-ambientale degli impianti a biogas, 2008;
- [21] J.D. Murphya , E. McKeogh, G. Kiely. "Technical/economic/environmental analysis of biogas utilisation". *AppliedEnergy* 77 (2004) 407–427;
- [22] Richard W., Baker and Kaaeid Lokhandawa. "Natural Gas Processig with Membranes: an Overview". Membrane Technology and Research, Inc. 1360 Willow Road, Suite 103, Menlo Park, California 94025 *Inf Eng Chem Res* 2008, 47, 2109-2121;
- [23] Jariwala, A.; Lokhandwala, K.; Baker, R. W. "Only Raw Sour Gas for Engine Fuel? Proven Membrane Process Cleans Gas for Engines". Presented at the Laurance Reid Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma. Norman, 2006;
- [24] P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme. "Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, (2009) 4638–4663;
- [25] Spillmann, R. W.; Cooley, T. E. "Membrane Gas Separation Process Design Economic Considerations". AIChE Spring Meeting, (1998) New Orleans, LA;
- [26] Bhide, B. D.; Voskericyan, A.; Stern, S. A. "Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas". *J. Membr. Sci.* 1998, 140, 27;
- [27] Kelly, R. M. Cynara. "Process for separating CO₂ from other gases". U.S. Patent 4659343, 1987;
- [28] Callison, A.; Davidson, G. "Offshore processing uses membranes for CO₂ removal Oil Gas". *J. Membr. Sci.* 2007, 105;
- [29] [www.natcogroup.com/Content.asp?t\)ProductPage&ProductID](http://www.natcogroup.com/Content.asp?t)ProductPage&ProductID);
- [30] www.medal.airliquide.com/en/co-membrane/co2-membrane-naturalgas-sweetening/natural-gas-sweetening-co-enhanced-oil-recovery.html;
- [31] Biogas Upgrading and Utilisation, IEA Bioenergy, *Task 24: "Energy grom biological conversion of organic waste"*;
- [32] Margareta Persson "Utvardering av uppgraderingstekniker for biogas", SGC rapport 142, Lunds Tekniska Hogskola, Novembre 2003;
- [33] Johan Benjaminsson "Nya Renings-ocs uppgraderingstekniker for biogas", SGC rapport 163, , Linkopings Tekniska Hogskola, april 2006;
- [34] Walker, D.R.B. (1993) Ph.D. Thesis. The University of Texas at Austin: Texas, USA;
- [35] Wind, J.D., Paul, D.R., and Koros, W.J. "Natural gas permeation in polyimide membranes". *J. Membr. Sci.*, 228: 227–236, 2004;
- [36] Bickel, C.S. and Koros, W.J. "Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking". *J. Membr. Sci.*, 155: 145–154, 1999;
- [37] Lin, W.H. and Chung, T.S. "Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes". *J. Membr. Sci.*, 186: 183–193, 2001;
- [38] Fang, J., Kita, H., and Okamoto, K.I. "Gas permeation properties of hyperbranched polyimide membranes". *J. Membr. Sci.*, 182: 245–256, 2001;
- [39] Okamoto, K., Tanaka, K., Kita, H., Ishida, M., Kakimoto, M., and Imai, Y. "Gas permeability and permselectivity of polyimides prepared from 4,4-diaminotriphenylamine". *Polym. J.*, 24: 451–457, 1992;
- [40] Kim, J.-H., Lee, S.B., and Kim, S.Y. "Incorporation effects of fluorinated side groups into polyimide membranes on their physical and gas permeation properties". *J. Appl. Polym. Sci.*, 77: 2756–2767, 2000;
- [41] Xu, X. and Coleman, M.R. (1999) *Preliminary investigation of gas transport mechanism in a hp irradiated polyimide-ceramic composite membrane*. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 152: 325–334;
- [42] Wang, R., Chan, S.S., Liu, Y., and Chung, T.S. (2002) *Gas transport properties of poly(1,5-naphthalene-2,20 bis(3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6FDA- 1,5-NDA) dense membranes*. *J. Membr. Sci.*, 199: 191–202;
- [43] Hao, J., Rice, P.A., and Stern, S.A. (2002) *Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams*. *J. Membr. Sci.*, 209: 177–206;
- [44] Liu, Y., Chung, M.L., Chung, T.S., and Wang, R. (2003) *Effects of amidation on gas permeation properties of polyimide membranes*. *J. Membr. Sci.*, 214: 83–92;

- [45] Chan, S.S., Chung, T.S., Liu, Y., and Wang, R. (2003) *Gas and hydrocarbon (C₂ and C₃) transport properties of co-polyimides synthesized from 6FDA and 1,5-NDA (naphthalene)/durene diamines*. J. Membr. Sci., 218: 235–245;
- [46] Nakajima, K., Nagaoka, S., and Kawakami, H. (2003) *Effect of molecular weight on gas selectivity of oriented thin polyimide membrane*. Polym. Adv. Technol., 14: 433–437;
- [47] Burns, R.L. and Koros, W.J. (2003) *Structure-property relationships for poly(pyrrolone-imide) gas separation membranes*. Macromolecules, 36: 2374–2381;
- [48] Xu, J.W., Chung, M.L., Chung, T.S., He, C.B., and Wang, R. (2003) *Permeability of polyimides derived from non-coplanar diamines and 4,40-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride*. Polymer, 44: 4715–4721;
- [49] Xiao, Y., Chung, T.S., and Chung, M.L. (2004) *Surface characterization, modification chemistry and separation performance of polyimide and polyamidoamine dendrimer composite films*. Langmuir, 20: 8230–8238;
- [50] Boss, A., Punt, I., Strathmann, H., and Wessling, M. (2004) *Suppression of gas separation membrane plasticization by homogeneous polymer blending*. AIChE J., 47: 1088–1093;
- [51] Raymond, P.C., Koros, W.J., and Paul, D.R. (1993) *Comparison of mixed and pure gas permeation characteristics for CO₂ and CH₄ in copolymers and blends containing methyl methacrylate units*. J. Membr. Sci., 77: 49–57;
- [52] Kim, K.J., Park, S.H., So, W.W., Ahn, D.J., and Moon, S.J. (2003) *CO₂ separation performances of composite membranes of 6FDA-based polyimides with a polar group*. J. Membr. Sci., 211: 41–49. Polymeric Membranes to Separate CO₂ from Natural Gas 167;
- [53] Stern, S.A., Mi, Y., and Yamamoto, H. (1989) *Structure/permeability relationships of polyimide membranes: applications to the separation of gas mixtures*. J. Appl. Polym. Sci., 27: 1887–1909;
- [54] Kawakami, H., Mikawa, M., and Nagaoka, S. (1997) *Formation of surface skin layer of asymmetric polyimide membranes and their gas transport properties*. J. Membr. Sci., 137: 241–250;
- [55] Qin, J.J., Chung, T.S., Cao, C., and Vora, R.H. (2005) *Effect of temperature on intrinsic permeation properties of 6FDA-durene/1,3-phenylenediamine (mPDA) copolyimide and fabrication of its hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation*. J. Membr. Sci., 250: 95–103;
- [56] Cao, C., Wang, R., Chung, T.S., and Liu, Y. (2002) *Formation of high-performance 6FDA-2,6-DAT asymmetric composite hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation*. J. Membr. Sci., 209: 309–319;
- [57] Tin, P.S., Chung, T.S., and Hill, A.J. (2004) *Advanced fabrication of carbon molecular sieve membranes by nonsolvent pretreatment of precursor polymers*. Ind. Eng. Chem. Res., 43: 6476–6483;
- [58] Fuertes, A.B., Nevskaja, D.M., and Centeno, T.A. (1999) *Carbon composite membranes from matrimid and kapton polyimides for gas separation*. Micropor. Mesopor. Mat., 33: 115–125;
- [59] Syrtsova, D.A., Kharitonov, A.P., Teplyakov, A.P., and Koops, G.H. (2004) *Improving gas separation properties of polymeric membranes based on glassy polymers by gas phase fluorination*. Desalination, 163: 273–279;
- [60] Suzuki, T. and Yamada, Y. (2005) *Physical and gas transport properties of novel hyperbranched polyimide–silica hybrid membranes*. Polym. Bull., 53: 139–146;
- [61] Tin, P.S., Chung, T.S., Liu, Y., and Wang, R. (2004) *Separation of CO₂/CH₄ through carbon molecular sieve membranes derived from P84 polyimide*. Carbon, 42: 3123–3131;
- [62] Xu, Z.K., Wang, J.L., and Springer, J. (2002) *Gas separation properties of PMDA/ODA polyimide membranes filled with polymeric nanoparticles*. J. Membr. Sci., 202: 27–34;
- [63] Yong, H.H., Park, H.C., Kang, Y.S., Won, J., and Kim, W.N. (2001) *Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine*. J. Membr. Sci., 188: 151–163;
- [64] Liu, Y., Chung, T.S., Wang, R., Li, D.F., and Chung, M.L. (2003) *Chemical cross-linking modification of polyimide/polyethersulfone dual-layer hollowfiber membranes for gas separation*. Ind. Eng. Chem. Res., 42: 1190–1195;
- [65] Vu, D.Q., Koros, W.J., and Miller, S.J. (2003) *Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. preparation and experimental results*. J. Membr. Sci., 211: 311–334;

- [66] Feng, R.J., Shi, W.J., and Li, X. (2002) *Gas permeation properties of copolyetherimide based on 1,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy) benzene dianhydride*. Eur. Polym. J., 38: 339–343;
- [67] Lie, J.A. and Haegg, M.B. (2005) *Carbon membranes from cellulose and metal loaded cellulose*. Carbon, 43: 2600–2607;
- [68] Hamad, F., Khulbe, K.C., and Matsuura, T. (2005) *Comparison of gas separation performance and morphology of homogeneous and composite PPO membranes*. J. Membr. Sci., 256: 29–37;
- [69] Orme, C.J., Klaehn, J.R., and Stewart, F.F. (2004) *Gas permeability and ideal selectivity of poly [bis-(phenoxy)-phosphazene], poly[bis-(4-tert-butylphenoxy) phosphazene], and poly[bis-(3,5-di-tert-butylphenoxy)1.2 (chloro)0.8 phosphazene]*. J. Membr. Sci., 238: 47–55;
- [70] Hamad, F. and Matsuura, T. (2005) *Performance of gas separation membranes made from sulfonated brominated high molecular weight poly(2,4-dimethyl, 6-phenylene oxide)*. J. Membr. Sci., 253: 183–189;
- [71] Anson, M., Marchese, J., Garis, E., Ochoa, N., and Pagliero, C. (2004) *ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation*. J. Membr. Sci., 243: 19–28;
- [72] Golemme, G., Drioli, E., and Lufrano, F. (1994) *Gas-transport properties of high performance polymers*. Vysokomol Soedin, 360: 1945;
- [73] Banerjee, S., Maier, G., Dannenberg, C., and Springer, J. (2004) *Gas permeabilities of novel poly(arylene ether)s with terphenyl unit in the main chain*. J. Membr. Sci., 229: 63–71;
- [74] Orme, C.J. and Stewart, F.F. (2005) *Mixed gas hydrogen sulfide permeability and separation using supported polyphosphazene membranes*. J. Membr. Sci., 253: 243–249;
- [75] Lagunas-Fuentes, C. and Ruiz-Trevino, F.A. (2004) *Syntheses and permselectivity properties of polysulfones based on bisphenol a and 1,1 bi-2 naphthol*. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 42: 226–231;
- [76] Orlov, A.V., Kiseleva, S.G., Karpacheva, G.P., Teplyakov, V.V., Syrtsova, D.A., Starannikova, L.E., and Lebedeva, T.L. (2003) *Structure and gas separation properties of composite films based on polyaniline*. J. Appl. Polym. Sci., 89: 1379–1384;
- [77] Abdellah, L., Boutevin, B., Guida-Pietrasanta, F., and Smaihi, M. (2003) *Evaluation of photocrosslinkable fluorinated polydimethylsiloxanes as gas permeation membranes*. J. Membr. Sci., 217: 295–298;
- [78] Zhi Wang, Y.Z. and Wang, S. (2002) *Novel fixed-carrier membranes for CO₂ separation*. J. Appl. Polym. Sci., 86: 2222–2226;
- [79] Xu, Z., Dannenberg, C., Springer, J., Banerjee, S., and Maier, G. (2002) *Novel poly(arylene ether) as membranes for gas separation*. J. Membr. Sci., 205: 23–31;
- [80] Xu, Z. (2002) *Gas separation properties of polymers containing fluorine moieties*. Chem. Mater., 14: 3271–3276;
- [81] Sanchez, J., Charmette, C., and Gramain, P. (2002) *Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin) membranes for carbon dioxide separation*. J. Membr. Sci., 205: 259–263;
- [82] Garc'ya, C., Tiemblo, P., Lozano, A.E., de Abajo, J., and de la Campa, J.G. (2002); *Gas separation properties of new poly(aryl ether ketone)s with pendant groups*. J. Membr. Sci., 205: 73–81;
- [83] Tanaka, K., Osada, Y., Kita, H., and Okamoto, K.I. (1995) *Gas permeability and permselectivity of polyimides with large aromatic rings*. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 33: 1907–1915;
- [84] Reid, B.D., Ebron, V.H.M., Musselman, I.H., Ferraris, J.P., and Balkus, K.J. (2002) *Enhanced gas selectivity in thin film composite membranes of poly(3-(2-acetoxyethyl) thiophene)*. J. Membr. Sci., 195: 181–192;
- [85] Lehermeier, H.J., Dorgan, J.R., and Way, J.D. (2001) *Gas permeation properties of poly(lactic acid)*. J. Membr. Sci., 190: 243–251;
- [86] Shieh, J., Chung, T.S., Wang, R., Srinivasan, M.P., and Paul, M.R. (2001) *Gas separation performance of poly(4-vinylpyridine)/polyetherimide composite hollow fibers*. J. Membr. Sci., 182: 111–123;
- [87] Wang, Z., Chen, T., and Xu, J. (2002) *Gas transport properties of a series of polyarylethers*. J. Appl. Polym. Sci., 83: 791–801. Polymeric Membranes to Separate CO₂ from Natural Gas 169;
- [88] Rhim, J.W., Chowdhury, G., and Matsuura, T. (2000) *Development of thin-film composite membranes for carbon dioxide and methane separation using sulfonated poly(phenylene oxide)*. J. Appl. Polym. Sci., 76: 735–742;
- [89] Centeno, T.A. and Fuertes, A.B. (2000) *Carbon molecular sieve gas separation membranes based on poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride)*. Carbon, 38: 1067–1073;

- [90] Zimmerman, C.M. and Koros, W.J. (1999) *Comparison of gas transport and sorption in the ladder polymer BBL and some semi-ladder polymers*. *Polymer*, 140: 5655–5664;
- [91] Zhang, J., Lu, J., Liu, W., and Xue, Q. (1999) *Separation of CO₂ and CH₄ through two types of polyimide membranes*. *Thin Solid Films*, 340: 106–109;
- [92] Hamad, E., Chiwdhury, G., and Matsuura, T. (2002) *Effect of metal cations on the gas separation performance of sulfonated poly(phenylene oxid) membranes*. *Desalination*, 145: 365-370;
- [93] Shao, L., Chung, T.S., Gohb, S.H., and Pramoda, K.P. (2005) *Polyimide modification by a linear aliphatic diamine to enhance transport performance and plasticization resistance*. *J. Membr. Sci.*, 256: 46–56;
- [94] Prabhakar, R.S., Freeman, B.D., and Roman, I. (2004) *Gas and vapor sorption and permeation in poly (2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene)*. *Macromolecules*, 37: 7688–7697;
- [95] Jiang, L., Chung, T.S., Li, D.F., Cao, C., and Kulprathipanja, S. (2004) *Fabrication of matrimid/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for gas separation*. *J. Membr. Sci.*, 240 (1–2): 91–103;
- [96] Tin, P.S., Chung, T.S., Liu, Y., Wang, R., Liu, S.L., and Pramoda, K.P. (2003) *Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes*. *J. Membr. Sci.*, 225 (1–2): 77–90;
- [97] Vu, D.Q., Koros, W.J., and Miller, S.J. (2003) *Effect of condensable impurity in CO₂/CH₄ gas feeds on performance of mixed matrix membranes using carbon molecular sieves*. *J. Membr. Sci.*, 221 (1–2): 233–239;
- [98] Marchese, J., Garis, E., Anson, M., Ochoa, N.A., and Pagliero, C. (2003) *Gas Adsorption, permeation and separation of ABS copolymer membrane*. *J. Membr. Sci.*, 221 (1–2): 185–197;
- [99] Zhang, Y., Wang, Z., and Wang, S.C. (2002) *selective permeation of CO₂ through new facilitated transport membranes*. *Desalination*, 145: 385–388;
- [100] Hamad, F.A., Chowdhury, G., and Matsuura, T. (2001) *Sulfonated polyphenylene oxide—polyethersulfone thin-film composite membranes: Effect of counterions on the gas transport*. *J. Membr. Sci.*, 191: 71–83;
- [101] Lokhandwala, K.A., Baker, R.W., Lora, G.T., and Karl, D.A. (1995) *Sour gas treatment process including dehydration of the gas stream*. US Patent 5,401,300;
- [102] Nishiyama, N., Momose, W., Egashira, Y., and Ueyama, K. (2003) *Partially carbonized polyimide membranes with high permeability for air separation*. *J. Chem. Eng. Japan*, 36 (5): 603–608;
- [103] Cao, C., Chung, T.S., Liu, Y., Wang, R., and Pramoda, K.P. (2003) *Chemical cross-linking modification of 6FDA-2,6-DAT hollow fiber membranes for natural gas separation*. *J. Membr. Sci.*, 216 (1–2): 257–268;
- [104] Available online at www.membrane.nl/serve/theses/alie/chapter01.pdf. (Oct. 2006).