



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi dello stato dell'arte dei processi di rimozione  
della CO<sub>2</sub> da biogas

*Stefania Baccaro, Cristina Amelio, Enrica Ghisolfi*



Report RdS/2011/97

ANALISI DELLO STATO DELL'ARTE DEI PROCESSI DI RIMOZIONE DELLA CO<sub>2</sub> DA BIOGAS

Stefania Baccaro, Cristina Amelio, Enrica Ghisolfi (FN)

Settembre 2011

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: Angelo Moreno, ENEA

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI		UNITÁ ORGANIZZATIVA <b>LAB</b>	SOTTOCOMMESSA / CENTRO <b>023</b>	TIPO <b>R</b>	N° PROGRESSIVO <b>333</b>					
CLASSE DI PROGETTAZIONE <b>RC</b>	CLASSE DI RISERVATEZZA <b>II</b>	CAT. DI ARCHIVIAZIONE <b>CII</b>	UNITÁ DI PREPARAZIONE <b>LAB</b>	PAG. : <b>1</b> DI : <b>66</b>						
<b>Accordo di Programma sulla Ricerca di Sistema Elettrico          PAR 2008-09 Progetto 2.1.2          Accordo di Collaborazione ENEA-FN          TITOLO :          Att. A - Analisi dello stato dell'arte dei processi di rimozione          della CO<sub>2</sub> da biogas</b>										
LISTA DI DISTRIBUZIONE INTERNA  AD Dr.ssa S. Baccaro LAB Dott.ssa C. Amelio Dott.ssa S.Fassina			LISTA DI DISTRIBUZIONE ESTERNA  ENEA C.R. Casaccia Ing. A. Moreno							
	DESCRIZIONE	REDAZIONE			APPROVAZIONE			AUTORIZZAZIONE		
<input type="checkbox"/>										
<input type="checkbox"/>										
<input type="checkbox"/>	EMISSIONE	23	03	11	24	03	11	24	03	11
		S. Fassina			C. Amelio			S. Baccaro 		
Il presente documento è RISERVATO ed è proprietà di FN Esso non sarà mostrato a terzi né sarà utilizzato per scopi diversi da quelli per i quali è stato trasmesso.										

 <b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b>	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <b>LAB 023 R 333</b>	Rev. 0  Pag. 2 di 66
--	---	----------------------------

## INDICE

<b>1</b>	<b>Premessa</b>	<b>Pag. 3</b>
	1.1 Dal Protocollo di Kyoto a oggi: legislazione comunitaria	Pag. 8
<b>2</b>	<b>Biomassa</b>	<b>Pag. 11</b>
	2.1 Atlante delle Biomasse	Pag. 14
	2.2 Energia da biomassa	Pag. 17
<b>3</b>	<b>Biogas</b>	<b>Pag. 19</b>
	3.1 Biogas in Europa e in Italia	Pag. 19
	3.2 Tipologie di substrati per la produzione del biogas	Pag. 22
	3.3 La digestione anaerobica	Pag. 29
	3.4 Utilizzo reale e potenziale del biogas da digestione anaerobica	Pag. 33
	3.5 Normative di riferimento per la digestione anaerobica	Pag. 35
<b>4</b>	<b>Impianti di purificazione e riqualificazione del biogas</b>	<b>Pag. 36</b>
<b>5</b>	<b>Tecnologie di purificazione e riqualificazione</b>	<b>Pag. 39</b>
	5.1 Pulitura del biogas	Pag. 39
	5.1.1 Rimozione del solfuro di idrogeno	Pag. 40
	5.1.2 Rimozione dei gas in traccia	Pag. 42
	5.2 Riqualificazione (upgrading CO <sub>2</sub> )	Pag. 45
	5.2.1 Lavaggio in acqua	Pag. 46
	5.2.2 Solventi organici	Pag. 48
	5.2.3 PSA (Partial Swing Adsorption)	Pag. 48
	5.2.4 Distillazione criogenica	Pag. 49
	5.2.5 Tecnologie a membrane	Pag. 50
	5.3 Le diverse tipologie di membrana	Pag. 53
	5.3.1 Membrane polimeriche	Pag. 53
	5.3.2 Membrane inorganiche	Pag. 54
	5.3.2.1 Membrane di allumina	Pag. 55
	5.3.2.2 Membrane al carbonio	Pag. 55
	5.3.2.3 Membrane a zeolite	Pag. 55
<b>6</b>	<b>Contenuto energetico del biometano</b>	<b>Pag. 56</b>
<b>7</b>	<b>Dati comparativi dei costi dei sistemi di riqualifica</b>	<b>Pag. 57</b>
<b>8</b>	<b>Bibliografia</b>	<b>Pag. 60</b>

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 3 di 66</p>
--	--	-----------------------------------

## **1 PREMESSA**

Il presente rapporto contiene il rendiconto tecnico delle attività svolte da FN nel periodo ottobre 2010– marzo 2011, nell’ambito dell’Accordo di Collaborazione con ENEA afferente al III Anno dell’Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2008-09 e più in particolare al Progetto 2.1.2 “*Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti*”, per l’Attività A “*Analisi dello stato dell’arte dei processi di rimozione della CO<sub>2</sub> da biogas*”.

Questa attività prevede l’effettuazione di un’analisi tecnica ed economica dei sistemi per la separazione della CO<sub>2</sub> dal biogas, sia quelli attualmente impiegati, che quelli in via di sviluppo, al fine di acquisire un quadro completo che consenta, da un lato di individuare le aree critiche e le linee di sviluppo più promettenti per il superamento delle stesse.

L’ attività del presente Accordo di Collaborazione ENEA e FN SpA Nuove Tecnologie e Servizi Avanzati riguarderà pertanto un’analisi dello stato dell’arte su materiali e processi attualmente esistenti.

Il problema ambientale generato dall’emissione in atmosfera di inquinanti (gas effetto serra, GHG) generati dalla combustione di combustibili fossili, è un problema globale. L’aumento del livello dei gas serra (GHG) in atmosfera è la causa del cambiamento climatico in corso, e il biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) è stato identificato come il maggiore responsabile (Olajire 2010, Moller et al. 2006, Yamasaki 2003).

Secondo quanto afferma l’Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) circa il 30-40% dell’aumento della CO<sub>2</sub> in atmosfera è da imputare all’uso di combustibili fossili per la produzione energetica e i trasporti.

Nel Protocollo di Kyoto si richiede che i paesi industrializzati attuino una riduzione dell’emissione di CO<sub>2</sub> dell’8% rispetto ai livelli del 1990 entro il 2010.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 4 di 66</p>
--	--	-----------------------------------

Tabella 1- Livelli di emissione di GHG (gas effetto serra) prodotte dall'uso di combustibili fossili (pounds/billion BTU of Energy input)

<b>Pollutant</b>	<b>Natural gas</b>	<b>Oil</b>	<b>Coal</b>
Carbon dioxide	117,000	164,000	208,000
Carbon monoxide	40	33	208
Nitrogen oxides	92	448	457
Sulphur dioxide	1	1122	2591
Particulates	7	84	2744
Mercury	0,00	0,007	0.016
Total	117,140	165,687.007	214,000.016

Fonte: Oljiare 2010, EIA 2006

La Tabella 1 mostra gli inquinanti dannosi che vengono rilasciati in atmosfera dalla combustione di combustibili fossili; se il carbonio immagazzinato nei combustibili fossili fosse immesso in atmosfera, la concentrazione di carbonio supererebbe di 5 volte i livelli dell'era pre-industriale (O'Neill e Oppenheimer, 2002).

Il petrolio è al primo posto come contributo al soddisfacimento della domanda di energia primaria mondiale, con una quota pari al 33% nel 2008 (Renewable Energy Information 2010). Il carbone è, dopo il petrolio, il combustibile più importante nella domanda di energia primaria mondiale, con una quota pari al 27% nel 2008 a questo segue il gas naturale con una percentuale del 21% nel 2008.

L'IEA (International Energy Agency) da tempo sottolinea come sia necessaria una rivoluzione energetica, basata sulla diffusione su scala mondiale di tecnologie a basso contenuto di carbonio.

Le fonti di energia rinnovabile (FER) a livello mondiale sono cresciute dal 1990 ad oggi ad un tasso medio annuo (1,9%) pari a quello dell'offerta mondiale di energia primaria alla quale hanno contribuito nel 2008 per una quota pari al 12,8% del totale, essenzialmente attraverso la biomassa solida (9,1%). L'apporto delle rinnovabili alla produzione elettrica mondiale nel 2008 corrisponde invece al 18,5% del totale di cui la gran parte proveniente dall'idroelettrico (15,9%).

Nell'Unione Europea i consumi di energia primaria da FER nel 2008 sono arrivati a quota 8,2% del totale con la biomassa solida che anche in questo caso è la fonte principale (66,1% totale FER),

mentre nel settore elettrico le rinnovabili incidono per una quota pari al 16,4% del consumo lordo, soprattutto grazie all'idroelettrico (59,5%).

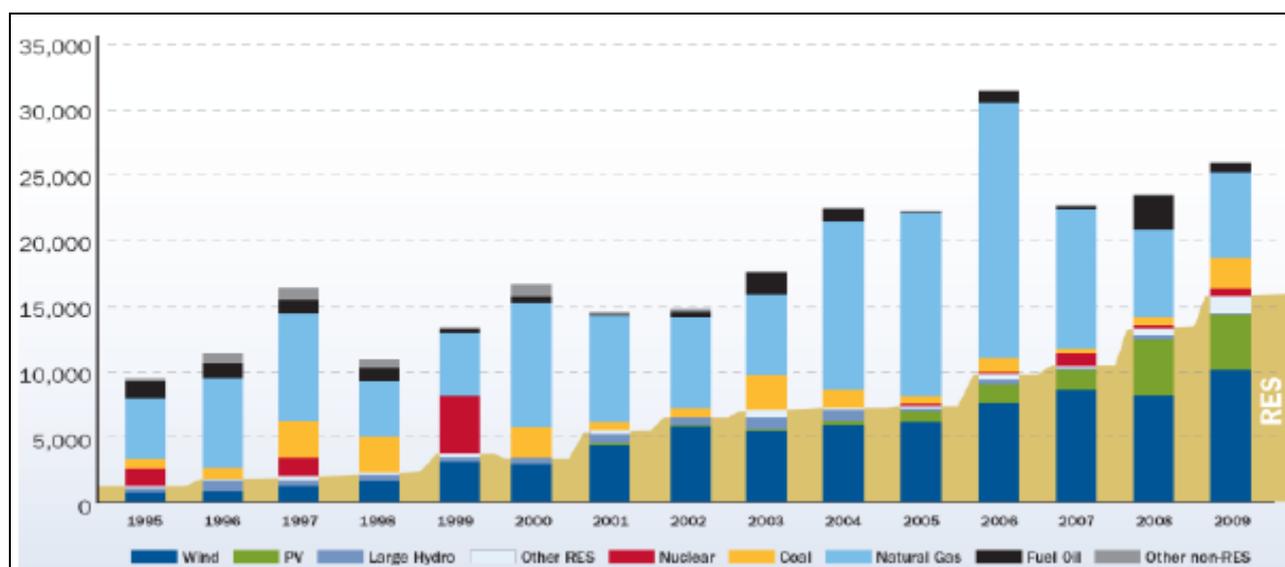


Figura 1 – Nuova capacità installata per anno in UE (MW) dal 1995 al 2009. RES: Renewable Energy Sources (fonte EWEA)

Il bisogno di fonti di energia rinnovabile pertanto sta diventando sempre più urgente: solare, eolico, idroelettrico e le biomasse rappresentano una promessa energetica nonostante siano sito-specifiche, intermittenti e non stabili (Ni et al., 2007)

Secondo quanto predetto dall'IPCC, nel 2100 l'atmosfera potrebbe contenere più di 570 ppm di CO<sub>2</sub>, e questo causerebbe un aumento della temperatura globale di 1,9 °C e un aumento del livello del mare di 3,8 m (Stewart e Hessami, 2005). Sempre secondo i ricercatori dell'IPCC il contenuto in atmosfera della CO<sub>2</sub> è di circa il 31 % superiore a quello del 1750 agli albori dell'era dei combustibili fossili, una concentrazione mai raggiunta negli ultimi ventimila anni. Quasi il 75% dell'aumento della anidride carbonica negli ultimi venti anni è da attribuire all'uso dei combustibili fossili, il restante 25% è il risultato della deforestazione e dei cambiamenti d'uso del territorio, con il conseguente rilascio della CO<sub>2</sub> in atmosfera. Una metà di questo incremento viene assorbito dalla terra e dai mari, il resto migra in atmosfera.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 6 di 66</p>
--	--	-----------------------------------

Da una semplice espressione proposta dal Professor Yoichi Kaya dell'Università di Tokyo, l'aumento della CO<sub>2</sub> è dovuto principalmente a 4 fattori (Olajire, 2010):

- l'aumento della popolazione;
- la produzione pro-capite (prodotto interno lordo) e il tenore di vita;
- l'energia consumata pro capite;
- la quantità di anidride carbonica immessa in atmosfera per unità di energia consumata.

A questi quattro fattori va sottratta la quantità di CO<sub>2</sub> che sequestrata o immagazzinata.

Quindi per ridurre la concentrazione totale di CO<sub>2</sub> emessa in atmosfera quello che si deve e si può fare è essenzialmente (Moller et al., 2006; Yang et al., 2008; Olajire, 2010):

- ridurre il consumo energetico, con un uso efficiente dello stesso;
- ridurre la quantità di carbonio emessa in atmosfera passando all'uso di combustibili non fossili e/o privi di emissioni, come idrogeno e fonti rinnovabili (eolico, solare, biomasse e idroelettrico);
- migliorare il sequestro e separazione della CO<sub>2</sub> prodotta dalle centrali sviluppando nuove tecnologie.

La regolamentazione delle emissioni di biossido di carbonio comporta lo sviluppo di specifiche tecnologie di cattura di CO<sub>2</sub> che possono essere adattate alle centrali elettriche esistenti e progettate in nuovi impianti con l'obiettivo di raggiungere il 90% di cattura della CO<sub>2</sub> limitando l'aumento del costo dell'elettricità per non più del 35% (Brunetti et al., 2010).

Sulla necessità di ridurre l'emissione di gas serra entro il 2010, così come stabilito dal Protocollo di Kyoto, si basa la riforma della politica ambientale dell'Unione Europea, concretizzata con l'emanazione del Libro bianco sulle energie rinnovabili, della delibera Cipe n. 137/98 sulle politiche nazionali per la riduzione delle emissioni di gas serra, del Libro bianco sulle energie rinnovabili elaborato dall'Enea e approvato nel 1999 dal Cipe, del D.Lgs. 387/2003 (attuazione della direttiva CE n. 77/2001 sulle energie rinnovabili poi modificata e successivamente abrogata)

L'applicazione di tecniche di digestione anaerobica (siano semplici coperture degli stoccaggi o reattori anaerobici veri e propri), oltre a ridurre le emissioni di metano porta anche ad una diminuzione delle emissioni di ammoniaca e di altri gas serra, come pure di composti organici

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 7 di 66</p>
--	--	-----------------------------------

volatili non metanici e di composti odorigeni, principali cause dei cattivi odori associati agli impianti di trattamento e delle discariche.

Non da ultimo, la captazione del biogas permette di sostituire i combustibili fossili con combustibili da fonti rinnovabili. In questo contesto si inserisce anche la riforma della Politica Agricola Comunitaria (PAC) e dell'Organizzazione Comune di Mercato (OCM) per lo zucchero, che tagliando il sostegno a seminativi e barbabietola da zucchero e introducendo l'aiuto disaccoppiato, ha creato le premesse per un utilizzo diverso dei terreni, o quantomeno delle produzioni, favorendo la coltivazione di colture energetiche.

Per tutti questi motivi il biogas dovrebbe essere considerato una risorsa ed essere incentivato con adeguati interventi economici.

Il biogas può essere considerato una fonte di energia rinnovabile da utilizzare in sostituzione del gas naturale per la produzione energetica (elettricità, calore) e può essere usato inoltre come carburante nell'autotrasporto.

Il biometano derivato da biogas può sostituire il gas naturale come materia prima per le produzioni chimiche e dei materiali.

Secondo diversi studi, il biogas prodotto da digestione anaerobica è una delle più favorevoli forme di bioenergia principalmente per il fattore di resa per superficie coltivata e la maggiore flessibilità del substrato. (Makaruk et al., 2010; Holm-Nielsen et al., 2009)

La produzione di biogas attraverso digestione anaerobica, offrendo vantaggi significativi rispetto ad altre forme di produzione bioenergetica (Weiland, 2010), può drasticamente ridurre le emissioni di Gas effetto serra se confrontato coi combustibili fossili utilizzando le risorse recuperabili localmente.

La produzione energetica del biogas in Europa ha raggiunto, nel 2007, 6 milioni di tonnellate di olio equivalente (Mtoe) con un aumento del 20% annuo (EurObserv'er 2008).

Poiché l'interesse principale del presente documento ha lo scopo di fornire un quadro generale sull'applicazione delle tecniche di cattura e separazione della CO<sub>2</sub> (CCS, Carbon Capture Sequestration) da biogas, si è scelto di introdurre nei capitoli seguenti una parte relativa alle biomasse e ai processi di produzione da questi derivati, in modo tale da dare un prospetto esaustivo delle tecniche e tecnologie ad oggi esistenti nonché di quelle in via di sviluppo.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 8 di 66</p>
--	--	-----------------------------------

### **1.1 Dal protocollo di Kyoto a oggi: legislazione comunitaria**

Il protocollo di Kyoto, che fa seguito alla convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici adottata a New York il 9 maggio 1992, è uno dei più importanti strumenti giuridici internazionali volti a combattere i cambiamenti climatici. Esso contiene gli impegni dei paesi industrializzati a ridurre le emissioni di alcuni gas ad effetto serra, responsabili del riscaldamento del pianeta.

La convenzione quadro, ratificata dalla Comunità europea con decisione 94/96/CE del 15 dicembre 1993 ed entrata in vigore il 21 marzo 1994, ha contribuito notevolmente alla definizione di principi chiave in materia di lotta internazionale ai cambiamenti climatici; tuttavia non contiene gli impegni quantificati e dettagliati di ciascun Paese in termini di riduzione delle emissioni di gas a effetto serra.

Nella prima Conferenza delle Parti (COP), svoltasi a Berlino nel marzo 1995, le Parti contraenti della Convenzione hanno deciso di negoziare un protocollo contenente misure atte a ridurre le emissioni nei paesi industrializzati per il periodo successivo all'anno 2000. Dopo lunghi lavori preparatori, l'11 dicembre 1997 è stato adottato a Kyoto il "Protocollo di Kyoto".

La Comunità Europea ha firmato il protocollo il 29 aprile 1998 e con la Decisione 2002/358/CE del Consiglio, del 25 aprile 2002, lo approva.

Globalmente, gli Stati inclusi nell'allegato I della convenzione quadro (ovvero i paesi industrializzati), si impegnano collettivamente a ridurre le loro emissioni di gas ad effetto serra, nel periodo 2008-2012.

Il protocollo di Kyoto concerne le emissioni di sei gas ad effetto serra:

biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>);

metano (CH<sub>4</sub>);

protossido di azoto (N<sub>2</sub>O);

idrofluorocarburi (HFC);

perfluorocarburi (PFC);

esafluoro di zolfo (SF<sub>6</sub>).

Esso rappresenta un importante passo avanti nella lotta contro il riscaldamento planetario perché contiene obiettivi vincolanti e quantificati di limitazione e riduzione dei gas ad effetto serra. Globalmente, gli Stati inclusi nell'allegato I della convenzione quadro (ovvero i paesi

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 9 di 66</p>
--	--	-----------------------------------

industrializzati) si impegnano collettivamente a ridurre le loro emissioni di gas ad effetto serra, nel periodo 2008-2012, per una riduzione delle emissioni totali dei paesi sviluppati di almeno il 5% rispetto ai livelli del 1990.

L'ultima Conferenza delle Parti (COP) tenutasi a Copenaghen nel dicembre 2009 non ha fatto registrare alcun cambio di marcia, risultando anzi secondo un giudizio unanime piuttosto deludente nei risultati concreti che ne sono scaturiti.

Lo scopo fondamentale della Conferenza sarebbe dovuto essere il superamento e l'aggiornamento, il più possibile condiviso del Protocollo di Kyoto in scadenza nel 2012, in un quadro di riferimento individuato nella cosiddetta "road map di Bali" che, per la prima volta, cominciasse ad "attualizzare" anche gli ultimi obiettivi di lungo termine (quello al 2050 della UNFCCC, la Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici) ponendone fin da ora in modo concreto i presupposti di fattibilità: riaffermazione o ridefinizione degli obiettivi intermedi al 2020 e/o altra data da stabilire; strategie di azione (mitigazione e adattamento); strumenti di cooperazione (trasferimenti tecnologici; risorse finanziarie).

Nell'ambito del Protocollo di Kyoto, l'Unione Europea si è assunta l'impegno di ridurre entro il 2010 le proprie emissioni di gas serra per una quota pari all'8% rispetto alle emissioni del 1990.

L'attenzione dei Governi è rivolta principalmente alle emissioni di CO<sub>2</sub>, che costituiscono nell'ambito dei Paesi dell'Annesso 1, più dell'80% delle emissioni di tutti i gas serra.

Il Parlamento europeo con la decisione 406/2009/CE ha inoltre approvato il "pacchetto clima-energia", volto a conseguire gli obiettivi che l'Ue si è prefissata per il 2020: ridurre del 20% le emissioni di gas a effetto serra, portare al 20% il risparmio energetico e aumentare al 20% il consumo di fonti rinnovabili.

Con il Piano Nazionale di Azione per le Energie Rinnovabili (PAN) l'Italia ha tracciato le linee strategiche di intervento per raggiungere l'obiettivo vincolante della UE del 17 % di energie rinnovabili entro il 2020.

Al fine di contenere il surriscaldamento globale medio tra i 2 °C e i 2,4 °C, il Comitato Intergovernativo delle Nazioni Unite sul Cambiamento Climatico (IPCC) prospetta la necessità

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 10 di 66</p>
--	--	------------------------------------

entro il 2050 di una riduzione delle emissioni globali di CO<sub>2</sub> di almeno il 50% rispetto ai livelli del 2000, valore suscettibile di variazioni a seconda dell'andamento cumulato delle emissioni e della loro concentrazione.

Un recente studio realizzato per la Commissione Europea da autorevoli istituti di ricerca mostra che, per conseguire gli impegni assunti all'orizzonte del 2020, sarebbe necessario triplicare i risultati finora conseguiti attraverso le politiche e misure finora adottate.

Il Consiglio europeo del marzo 2007 ha invitato la Commissione a presentare proposte per una direttiva di vasta portata sull'uso di tutte le fonti energetiche rinnovabili, contenente criteri e disposizioni per assicurare l'approvvigionamento e l'uso sostenibile della bioenergia.

Con la Direttiva 2009/28/CE, *“sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE”* stabilisce obiettivi nazionali obbligatori (17% per l'Italia) per garantire che, nel 2020, il 20% di energia provenga da fonti rinnovabili.

La direttiva fissa inoltre al 10% la quota di “energia verde” nei trasporti e i criteri di sostenibilità ambientale per i biocarburanti.

La direttiva 2009/28/CE, ribadisce e sottolinea che un aumento della domanda mondiale di biocarburanti, bioliquidi e degli incentivi per il loro uso previsti dalla presente direttiva non dovrebbero avere l'effetto di incoraggiare la distruzione di terreni ricchi di biodiversità, nell'Articolo 17 paragrafo da 2 a 6 delimita i criteri di sostenibilità da rispettare.

La Comunità Europea, con la Comunicazione della Commissione “Strategie dell'UE per i biocarburanti” del 2006 ne mette in evidenza i limiti e le potenzialità.

Il 17 Novembre 2010 (COM2010, 667) la Commissione Europea ha adottato la Comunicazione “Priorità dell'infrastruttura energetica per il 2020 e oltre – Progetto per una rete energetica europea integrata”. Il testo si basa sulla recentemente approvata Comunicazione “Energy 2020”, che chiede un “cambio di passo nel modo in cui si pianificano, costruiscono e rendono operative le reti ed infrastrutture energetiche”.

La comunicazione individua i corridori prioritari dell'Unione europea per il trasporto di energia elettrica, gas e petrolio. Propone inoltre l'utilizzo di strumenti che consentano la tempestiva implementazione di queste infrastrutture.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 11 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Più in particolare il ruolo dell'idrogeno nel futuro europeo dell'energia è sintetizzato nel brano riportato qui sotto:

“Le reti elettriche devono essere modernizzate per soddisfare la crescente domanda di energia elettrica imputabile ad un cambiamento importante nella catena del valore e nel mix energetico, ma anche al moltiplicarsi delle applicazioni e tecnologie che utilizzano elettricità come fonte energetica (pompe di calore, veicoli elettrici, veicoli a idrogeno e celle a combustibile, dispositivi di comunicazione, ecc.) ”...“necessità di integrare la ricerca e sviluppo in corso, in particolare nell'ambito dell'European Electricity Grid Initiative (EEGI – iniziativa europea per le reti elettriche) e dell'European Industrial Wind Initiative previste dal SET plan, di sviluppare nuove tecnologie per la trasmissione, stoccaggio e smart grid e adattare quelle esistenti. E' inoltre necessario “integrare le potenzialità per il trasporto e lo stoccaggio di idrogeno su larga scala. [...] La commercializzazione per le applicazioni residenziali è attesa a partire dal 2015, mentre per i veicoli a idrogeno intorno al 2020.”

## **2 BIOMASSA**

Con il termine **biomassa** si intende ogni materiale di origine organica animale o vegetale (escluso quello fossile) che può essere utilizzato a scopi energetici.

Nel Dlgs 387/2003, che recepisce la direttiva 2001/77/CE, la biomassa è definita come ‘la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali) e dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani’.

A livello mondiale, le biomasse costituiscono la quarta fonte di energia dopo petrolio, carbone e gas naturale, contribuendo al 14% del fabbisogno energetico del pianeta.

In tale categoria sono compresi i prodotti e i residui agricoli e forestali, i residui agroindustriali, i rifiuti organici e i reflui zootecnici.

Una distinzione tra le tipologie di biomassa si può fare tra residui primari, secondari e terziari (compresi i rifiuti), che sono recuperati come sottoprodotti di altre attività e biomassa specificatamente prodotta per produzioni energetiche (Hoogwijk at al., 2003).

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 12 di 66</p>
--	--	------------------------------------

- I residui primari sono quelli originati dalla produzione di colture alimentari e forestali (paglie e diradamenti forestali). Tali biomasse devono essere raccolte in situ per poter essere destinate ad altri usi.
- I prodotti secondari sono quelli che si ottengono dopo la lavorazione della biomassa stessa a scopo alimentare o materiali da questa originati; sono i prodotti “di scarto” dell’industria alimentare, delle bevande e delle cartiere per esempio.
- I prodotti terziari sono quelli invece che rimangono dopo che la biomassa derivata è stata utilizzata e pertanto sono quelli che rimangono come rifiuti (frazione organica dei rifiuti urbani FORSU, residui di piantagioni, fanghi e deiezioni zootecniche).

Ai residui e prodotti sopra elencati si aggiungono le biomasse che sono dette “produzioni dedicate a fini energetici (produzioni energetiche)”.

Più in generale, è ragionevole sostenere che vi sia la necessità, a livello politico-gestionale, di comprendere meglio i seguenti fattori critici per un corretto utilizzo delle biomasse: la base di risorsa della biomassa, la sua misurazione, la concorrenza potenziale per il suo utilizzo per fini non energetici, i vincoli di uso del suolo e la captazione dell’acqua, il riciclo dei nutrienti e la sostituzione, i vantaggi e gli svantaggi dello sfruttamento della biomassa su una base sostenibile.

Fino ad oggi la produzione agricola ha avuto pressoché esclusivamente la missione di soddisfare la domanda alimentare, ora invece ci troviamo davanti ad uno spostamento dell’attività verso altre destinazioni più attente alla tutela delle risorse naturali e ambientali, alla fornitura di servizi turistici nonché di filiere bioenergetiche che possono rappresentare una nuova occasione per differenziare la tradizionale attività aziendale.

Una barriera significativa per l’utilizzo della biomassa è la preoccupazione pubblica che la sua produzione non sia sostenibile. Non è sempre facile se si parla di biomassa definire ciò che si intende per “biomassa sostenibile”; esistono effettivamente delle fonti di biomassa che per loro caratteristiche (biodiversità, gestione del ciclo dell’acqua, quantità di carbonio immagazzinato, valore estetico e ricreativo), non sono idonee all’uso a scopi energetici.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 13 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Ad esempio alcune coltivazioni annuali (come la produzione di cereali e colza) sono presenti in Europa come colture dedicate alla produzione di biocarburanti, ma allo stesso tempo sono mescolate con l'agricoltura tradizionale.

Residui di piantagioni forestali, che altrimenti sarebbero lasciati decadere, e residui di lavorazione del legno che altrimenti andrebbero smaltiti in discarica, probabilmente sono altre forme sostenibili di biomassa. Inoltre la coltivazione dedicata di un prodotto specifico è da ritenersi sostenibile fino a quando il suolo conserva ancora buoni livelli di sostanze nutritive durante il ciclo di produzione e raccolta.

Tuttavia, poiché la produzione intensiva richiede l'uso di energia (da combustibili fossili) fertilizzanti azotati e agro chimici, può non essere compatibile con il concetto di sostenibilità.

Nei casi in cui viene scelta la soluzione del "digestato", è stato dimostrato determina una forte riduzione delle putrescibilità della frazione organica; la stabilità biologica raggiunta è efficace nel contenimento degli odori molesti dei liquami zootecnici.

Aspetti positivi si riscontrano poi sul fronte igienico-sanitario, con valori di carica batterica inferiori rispetto agli effluenti zootecnici non trattati. Ancora, l'utilizzo del digestato in agricoltura, oltre alla potenziale riduzione del rilascio dei nitrati verso le acque, è efficace nella mitigazione degli impatti dell'attività agricola sull'atmosfera attraverso la riduzione:

- delle emissioni di ammoniaca, poiché la digestione anaerobica determina una minore viscosità del liquame e conseguentemente una sua più rapida infiltrabilità nel suolo;
- delle emissioni di protossido di azoto (N<sub>2</sub>O), in quanto il digestato contiene un materiale organico fortemente stabilizzato, con effetto mitigante sulle emissioni di questo pericoloso gas a effetto serra;
- delle emissioni indirette di gas acidificanti e "clima alteranti", grazie alla sostituzione parziale dei fertilizzanti di sintesi.

Per finire anche il bilancio tra energia consumata per produrre biomassa e quella ottenuta dalla successiva trasformazione in biogas come fonte energetica deve essere sostenibile non solo da un punto di vista dell'impresa privata (in letteratura l'indice è definito Eorei - Energy return on Energy investment – e deve essere perlomeno superiore a 1).

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 14 di 66</p>
--	--	------------------------------------

## 2.1 Atlante delle Biomasse

Il censimento del potenziale energetico italiano delle biomasse svolto da ENEA, in collaborazione con alcune Università italiane (Napoli, Perugia, Firenze, Bologna, Viterbo) e centri di ricerca (CRPA, Planetek, Itabia) e finanziato dal Ministero dello Sviluppo Economico (MSE), nasce con l'obiettivo di censire le biomasse di derivazione agricola come potature, paglia, vinacce, sanse, lolla, gusci di frutta, andando a definire non solo i quantitativi annui potenzialmente disponibili in Italia, ma soprattutto individuare come le singole tipologie di biomassa siano distribuite sul territorio nazionale, al fine di razionalizzare la filiera energetica ([www.atlantebiomasse.it](http://www.atlantebiomasse.it)).

La creazione del WEBGIS delle biomasse s'ispira alla Direttiva Europea 2007/12 (Inspire) recepita dal Consiglio dei Ministri come Decreto Legislativo e alla Direttiva 2009/28/CE sulle Energie rinnovabili.

Il progetto Atlante delle Biomasse, sfrutta uno strumento molto sofisticato, potente e intuitivo: un software GIS (Geographical Information System), che permette vari gradi di elaborazione e grazie al quale si riesce a visualizzare e contemporaneamente consultare i database e le informazioni sempre nuove e maggiori che i sistemi satellitari possono offrire.

L'atlante è costituito da sette geo-database della biomassa annua potenziale disponibile a livello provinciale su tutto il territorio italiano, suddiviso per categorie e tipologie (Motola V., 2010; ENEA, 2010a; ENEA, 2009):

- biomassa agricola (paglie, potature, lolla di riso, gusci di frutta, vinacce e sanse);
- biomassa forestale (legno latifoglie, conifere, arboricoltura);
- colture energetiche (sorgo, miscanto, cardo, panico, arundo),
- biogas allevamenti suini;
- biogas allevamenti bovini;
- biogas da FORSU (frazione organica rifiuti solidi urbani);
- biogas da scarti di macellazione.

L'atlante contiene tutti gli elementi della moderna cartografia elettronica, come vie di comunicazione, aree protette, zone urbane, immagini satellitari.

La stima delle biomasse residuali è un'importante operazione alla base della pianificazione energetica dell'impiego della risorsa stessa. È importante comprendere quali siano le potenzialità

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 15 di 66</p>
--	--	------------------------------------

delle biomasse a scopo energetico e se queste possano incidere significativamente sul bilancio energetico di un territorio, in maniera sostenibile e rinnovabile. È importante, al fine di definire questi fattori, prendere in considerazione il fatto che i valori di una coltura sono influenzati dall'ambiente ovvero da fattori come le condizioni climatiche, le caratteristiche pedologiche, il sistema produttivo e le tecnologie. Un utile strumento è la carta ecopedologica del Ministero dell'ambiente che riunisce informazioni geologiche, geomorfologiche, del suolo, vegetazionali, e climatiche e da questa si sono ottenute le rese potenziali delle colture energetiche considerate con un ulteriore approfondimento di raccolta dati e materiale sulla base di studi di settore specifici e su rilievi diretti (banca dati agricola, ISTAT; territori di competenza Università coinvolte).

La caratteristica dell'Atlante è che essendo uno strumento dinamico può essere aggiornato con facilità e pertanto risultare annualmente attendibile. Questo è uno strumento che dovrebbe essere indispensabile per le Amministrazioni Locali come supporto alle decisioni per le scelte agronomiche, per l'installazione e la logistica degli impianti a biomassa, come pure uno strumento di pianificazione e monitoraggio degli obiettivi Europei e nazionali di politica energetica.

Per l'Atlante sono state considerate 5 "colture energetiche" che rispetto al mais, per le loro caratteristiche ecologiche, dovrebbero avere resa nettamente superiore anche in condizioni ambientali sfavorevoli.

Secondo Motola 2010, in Italia il limite più rilevante al raggiungimento di elevate produzioni è la disponibilità idrica che diminuisce da nord a sud.

I dati sono espressi in ktep ovvero in migliaia di tonnellate equivalenti di petrolio: ogni ktep rappresenta la quantità di energia rilasciata dalla combustione di 1 tonnellata di petrolio.

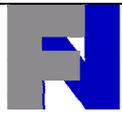
Sono dati potenziali in quanto realizzati sulla base di modelli statistici poiché come ribadito più volte dagli autori del progetto Atlante (ENEA,2010a) i dati distribuiti sul territorio Italiano non sono omogenei e dettagliati; i dati sono stati raccolti a livello provinciale e poi trasformati regionalmente(Tabella 2).

	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>	Rev. 0
	<b>LAB 023 R 333</b>	Pag. 16 di 66

Tabella 2 – Distribuzione regionale della quantità potenziale di biomassa utile espressa in ktep

<b>REGIONI</b>	<b>Paglie</b>	<b>Potature</b>	<b>Sanse+Vinaccia</b>	<b>Foreste</b>
Piemonte	949,67	47,71	26,93	111,07
Valle d'Aosta	0,08	0,74	0,17	0,47
Lombardia	1.385,77	17,32	9,43	104,82
Veneto	668,48	157,91	41,52	39,39
Trentino A. Adige	0,58	27,98	7,19	15,15
F.V. Giulia	227,13	24,41	6,20	28,19
Liguria	1,62	8,38	2,99	41,76
Emilia Romagna	596,38	172,49	34,79	102,40
Toscana	277,43	102,89	35,42	158,04
Marche	206,60	25,05	9,42	13,99
Lazio	167,36	107,29	31,50	48,63
Umbria	164,79	44,11	7,63	29,07
Abruzzo	87,83	122,69	30,55	26,03
Molise	62,62	13,63	16,13	18,94
Campania	121,41	124,06	36,59	51,87
Basilicata	173,22	21,63	6,43	28,26
Puglia	467,21	352,33	205,36	20,10
Calabria	81,27	438,19	105,51	66,58
Sicilia	280,45	258,84	103,53	11,07
Sardegna	99,62	52,34	15,99	28,14
<b>TOTALE</b>	<b>6.016,50</b>	<b>2.123,98</b>	<b>733,28</b>	<b>943,97</b>

In Piemonte il consumo attuale delle biomasse ligno-cellulosiche per il funzionamento degli impianti è stimato nell'ordine di 250-300.000 tonnellate all'anno, dato in forte crescita. Il cippato di legno utilizzato da questi impianti proviene per il 60% da scarti di lavorazione e per il restante 40% da bosco e pioppeti. Come si evince dalla tabella il Piemonte per le sue caratteristiche morfopedologiche e colturali presenta una potenzialità di biomassa elevata rispetto ad altre regioni italiane. La potenzialità di approvvigionamento legnoso di provenienza forestale potrebbe soddisfare una domanda di 2,5 milioni di m<sup>3</sup>/anno, ma, a causa della sfavorevole morfologia del territorio boscato, dell'elevata frammentazione della proprietà e della difficile accessibilità dei boschi, si possono a malapena raggiungere 400-500.000 m<sup>3</sup>/anno, metà dei quali forniti dai pioppeti (CRA, sito web)



## 2.2 Energie da biomassa

Le biomasse rappresentano un “vettore energetico” in quanto immagazzinano l’energia solare sotto forma di legame chimico. Come è noto infatti, le piante (biomassa vegetale) utilizzano l’energia solare per trasformare la  $CO_2$  in glucosio ( $C_6H_{12}O_6$ ), molecola utilizzata per la formazione di polimeri complessi che vanno a costituire parti delle piante (cellulosa, emicellulosa e lignina) attraverso la fotosintesi clorofilliana.

Esiste una vasta gamma di tecnologie per la produzione di energia da biomassa. La produzione di calore (domestico o industriale), di energia (o energia e calore combinati-CHP) o di carburante per i trasporti è possibile ottenerlo attraverso una vasta gamma di tecnologie. (Figura 2).

La figura sottostante è una rappresentazione schematica di tutte le tecniche di trasformazione attualmente esistenti e la TABELLA riporta una panoramica del rendimento attuale e futuro di molte delle tecnologie tratte da dati presenti in letteratura. (Makaruk 2010; Weiland 2010; Faaij, 2006).

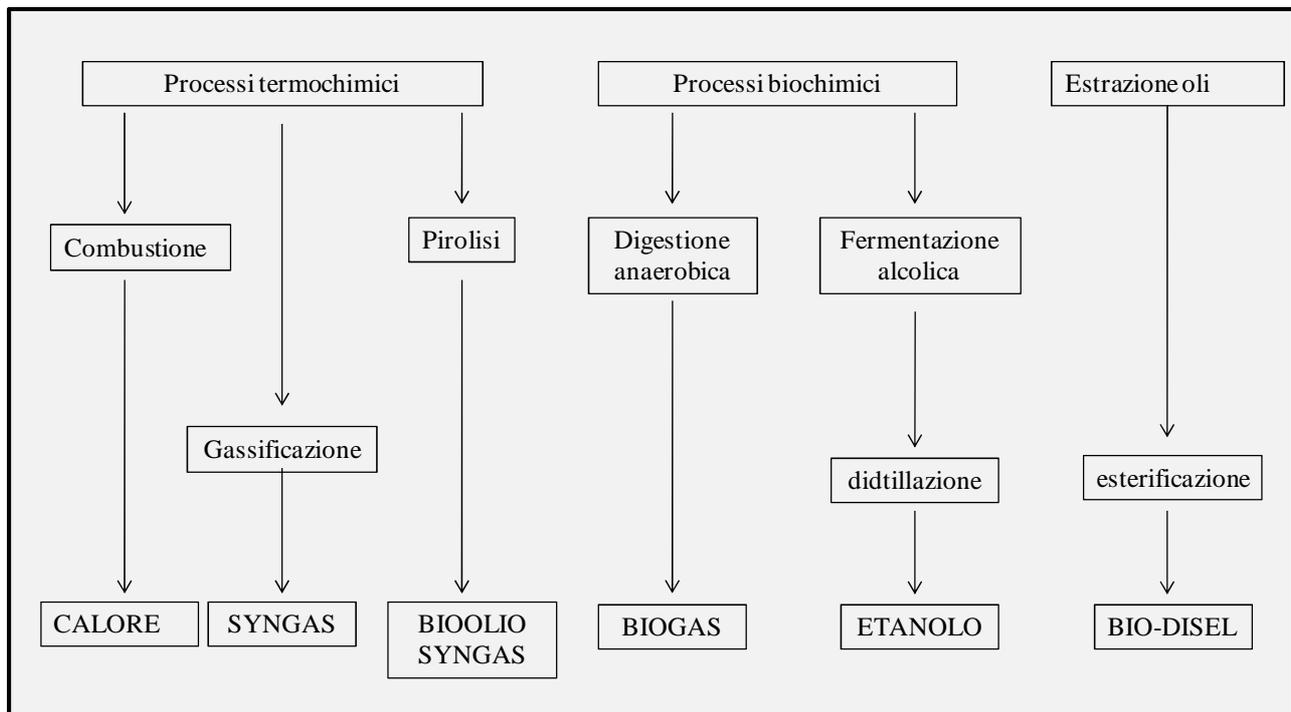


Figura 2 - Maggiori tecniche di conversione della biomassa in prodotti secondari.

	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>	Rev. 0
	<b>LAB 023 R 333</b>	Pag. 18 di 66

Tabella 3 – Tabella riassuntiva delle caratteristiche relative alle diverse tecniche di conversione della biomassa .

Tecnologia di conversione		Intervallo di capacità	Efficienza netta (LHV)	Costi di investimento (€/kW)	Stato e sviluppi in Europa
Produzione del biogas	Digestione anaerobica	Fino a diversi MW <sub>e</sub>	10-15% (elettrical)		Tecnologia ben stabilizzata, ampiamente utilizzata per rifiuti organici e reflui zootecnici. Una vera azione di mitigazione dei GHG, in Europa molto utilizzata.
	Gas da discarica	Generalmente 100s kW <sub>e</sub>	Gas engine (motori a gas)		Ampiamente utilizzata in Europa
Combustione	Calore	Domestic 1-5 MW <sub>th</sub>	Da molto poco (bruciatore) a 70-90% fornaci moderne		In Europa sta diminuendo sebbene ancora largamente usata la classica tecnica del bruciare , sostituita da tecnologie più avanzate come pellets, flusso di gas.
	CHP	0,1-1 MW <sub>e</sub>	60-90%		Largamente sviluppato in Scandinavia, Germania, e Austria. In generale vi è un incremento.
		1-10 MW <sub>e</sub>	80-100%		
	Co-combustione	tipicamente 5-20 MW <sub>e</sub> , per le classiche stazioni, più alto per quelle di nuova generazione	30-40%	250 + costo della centrale	
	A se stante	20-100s MW <sub>e</sub>	20-40%	1600-2500	
Gassificazione	calore				
	CHP gas engine				
	BIG/CC				
Pirolisi	Bio-oil				

Il presente documento è focalizzato sulla produzione del biogas e sulle tecniche di pulitura e riqualificazione di tale gas.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 19 di 66</p>
--	--	------------------------------------

## **3 BIOGAS**

### **3.1 Il biogas in Europa e in Italia**

In Europa la diffusione della digestione anaerobica è cominciata nel settore dei depuratori civili per la stabilizzazione dei fanghi di supero e attualmente si stima siano oltre 1.600 i digestori operativi. Allo stato attuale tale tecnologia è considerata una delle migliori per il trattamento delle acque reflue agro-industriali ad alto carico organico, e già nel 1994 erano attivi circa 400 impianti di biogas aziendali e consortili, mentre sono oltre 4000 i digestori anaerobici operanti su effluenti zootecnici nei Paesi dell'Unione Europea, specie in Germania seguita da Danimarca, Austria, Svezia e Italia (CRPA, 2009).

A questo tipo di trattamento si sta aggiungendo, negli ultimi anni in maniera crescente, quello della frazione organica derivante dalla raccolta differenziata dei rifiuti urbani (FORSU) in codigestione con altri scarti organici industriali e con liquami zootecnici.

Secondo un recente censimento in Europa, allo stato attuale sarebbero circa 130 gli impianti di digestione anaerobica che trattano la frazione organica di rifiuti urbani provenienti dalla raccolta differenziata, o dalla selezione meccanica a valle della stessa raccolta, e/o i residui organici industriali (Piccinini et al 2008).

Secondo quanto predetto dall'EurObserv'ER nel 2010 la produzione di biogas nei Paesi Europei dovrebbe avere raggiunto le 8600 kteq (1 kteq= 1000 t equivalenti di petrolio).

L'Italia, sempre secondo l' EurObserv'ER, ha una produzione del biogas che risulta pari a 406,2 kteq pari a 4,7 TWh (dati 2007 censimento CRPA, Centro Ricerche Produzioni Animali), mentre il GSE sempre per il 2007 riporta una produzione lorda di EE (Energia Elettrica) da biogas per l'Italia di 1,45 TWh (di questa circa l'80% ottenuta dal recupero di biogas dalle discariche per rifiuti urbani). La richiesta per lo stesso anno di EE dell'Italia è stata pari a 339,9 TWh.

Nell'ambito di un progetto finanziato dalla Regione Emilia-Romagna, il CRPA (Centro Ricerche Produzioni Animali) ha svolto un censimento degli impianti di digestione anaerobica operativi su tutto il territorio nazionale nel settore zootecnico ed agro-industriale, al fine di creare un archivio

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 20 di 66</p>
--	--	------------------------------------

capace di fornire un quadro completo della dimensione del settore in Italia e delle principali caratteristiche degli impianti.

Il settore è in forte espansione, sia dal punto di vista della costruzione di nuovi impianti che della costituzione di nuove ditte o nuovi ambiti di impresa interessati alla realizzazione di impianti completi e/o di componentistica.

Al Settembre 2009 sono stati rilevati 280 impianti di biogas che operano con effluenti zootecnici, colture energetiche, residui organici, reflui dell'agro-industria e la frazione organica dei rifiuti urbani. In questo numero sono compresi anche 61 impianti in costruzione. La maggior parte degli impianti censiti, ovvero 235 (Tabella), opera con effluenti zootecnici, scarti agricoli, residui agroindustriali e colture energetiche. Gli impianti in attività e in costruzione che utilizzano effluenti zootecnici, da soli o in miscela con altre biomasse, sono 205. Rispetto ad un precedente censimento del 1999, questo numero è aumentato di 133 unità.

Questo conferma il forte impulso che la digestione anaerobica sta avendo nel nostro Paese. Dall'indagine è risultato che gli impianti sono realizzati per la quasi totalità nelle regioni del Nord; la quantità di impianti presente in Provincia di Bolzano è sicuramente influenzata dalla vicinanza con l'Austria e la Germania, oltre che dalla forte politica di incentivazione dell'amministrazione provinciale. Il numero di impianti risulta invece decisamente più contenuto nel Centro e nel Sud dell'Italia.

Per quanto riguarda l'utilizzo del biogas, negli impianti per effluenti zootecnici prevale la cogenerazione; solo in alcuni impianti, in genere annessi a caseifici per la produzione di Grana Padano o Parmigiano-Reggiano, il biogas viene bruciato direttamente in caldaia per la sola produzione di calore. Inoltre, sono stati rilevati 14 impianti di trattamento della frazione organica pre-selezionata da raccolta differenziata (Forsu), da sola o in miscela con fanghi di depurazione.

Per quanto concerne gli impianti di digestione anaerobica per la stabilizzazione dei fanghi di depurazione civile e industriale (realizzati per lo più all'interno di grossi impianti urbani di depurazione delle acque reflue civili e industriali), sulla base di un precedente censimento si stimano più di 120 impianti di grandi dimensioni.

Notevole pure il recupero dalle discariche per rifiuti urbani, che grazie a circa 141 impianti operativi circa 210 MWe installati (dati GSE al 30/06/2008) rappresenta, per ora, la principale fonte di biogas da biomasse.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 21 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Le discariche pertanto risultano essere una specifica fonte di biogas in quanto esse producono una notevole quantità di metano che contribuisce fortemente alle emissioni dello stesso in atmosfera e pertanto l'utilizzo di questo gas per la produzione di energia è da considerarsi un passo avanti per la mitigazione dei gas effetto serra (GHG) (Faaij et al., 2006).

Riguardo alle quantità in gioco rifiuti organici prodotti annualmente nei Paesi dell'UE ammontano a circa 2,5 miliardi di tonnellate, dei quali circa il 40% è costituito da effluenti zootecnici e residui agricoli e il resto da rifiuti organici urbani e industriali, fanghi di depurazione e scarti lignocellulosici forestali, gli unici non ancora utilizzabili in digestione anaerobica con le tecnologie in questo momento in uso (fonte IEA).

Tabella 4 - Numero di impianti in Italia per tipologia di substrato (dati CRPA 2009)

<b>Tipologia di substrato trattato</b>	<b>Impianti (n.)</b>
Solo effluenti zootecnici (liquame suino e/o bovino)	93
Effluenti zootecnici + scarti organici + colture energetiche	24
Effluenti zootecnici + colture energetiche	69
Effluenti zootecnici + scarti organici	19
Colture energetiche e/o scarti organici	14
Dato non disponibile	16

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 22 di 66</p>
--	--	------------------------------------

### 3.2 Tipologie di substrati per la produzione del biogas

I substrati utilizzabili per la trasformazione in biogas sono vari e non necessariamente di produzione zootecnica e/o agricola:

- **Liquame suino.** Il contenuto di sostanza secca di questo effluente zootecnico varia dall'1 al 6%, a seconda della tipologia di allevamento di origine.
- **Liquame bovino.** Il contenuto di solidi totali oscilla tra l'8 e il 15% e varia oltre che in funzione del tipo di allevamento anche in base alla quantità di paglia aggiunta nelle stalle.
- **Residui colturali.** Si tratta di residui provenienti dai raccolti agricoli quali foraggi, frutta e vegetali di scarsa qualità, percolati da silos e paglia che possono essere addizionati come co-substrati alle deiezioni animali.
- **Culture non alimentari ad uso energetico.** La coltivazione di piante specifiche da avviare alla digestione anaerobica per la produzione di biogas può essere, in Europa, una soluzione per ridurre la sovrapproduzione agricola, ma anche una valida alternativa per l'utilizzo di aree incolte e a riposo (*set aside*) o di aree irrigate con acque recuperate dai depuratori urbani.

Per sviluppare le colture energetiche la nuova PAC prevede uno specifico incentivo di 45 euro/ha. Nel corso degli ultimi anni molti studi sono stati effettuati su mais, sorgo, foraggi (ma anche altre colture hanno dimostrato di possedere un buon potenziale di produzione di biogas) per valutarne le caratteristiche ai fini del loro utilizzo energetico e la resa in biogas. Anche le tecnologie impiantistiche attualmente in via di sviluppo sono orientate all'introduzione di tali substrati, sia liquidi che solidi, nel digestore. L'uso delle colture energetiche come co-substrato, infatti, permette di ottimizzare la produzione di biogas e il riciclo dei nutrienti.

Questo perché possono essere prodotte in azienda ed essere addizionate come co-substrati agli effluenti zootecnici direttamente o dopo insilamento e il digestato ottenuto a seguito del trattamento anaerobico può essere utilizzato per fertilizzare le aree agricole in cui le stesse vengono coltivate.

Le ricerche condotte negli ultimi venti anni hanno permesso di restringere la scelta delle specie a quelle che per adattabilità, facilità di gestione e produttività sono più adatte ai nostri ambienti

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 23 di 66</p>
--	--	------------------------------------

pedoclimatici: tra le specie lignee erbacee sono il sorgo da fibra, canna comune, miscanto, cui si aggiungono anche cardo e panico.

Riguardo alle tecniche di coltivazione con il termine Short Rotation Forestry (SRF) o coppice si intende la coltivazione di specie arboree a rapida crescita sui terreni agricoli con elevata densità d'impianto (1000-15000 piante) per ettaro con ceduzioni ripetute a periodi brevi, con l'obiettivo di produzione di grandi quantità a prezzi contenuti. Questa tecnica di coltivazione si divide in modello rado (modello americano) con densità di impianto di circa 1000-2000 piante per ettaro con turni lunghi 5-7 anni e modello fitto (modello svedese) con 6000-10000 piante per ettaro con turni di ceduzione piuttosto brevi (2-3 anni) (Facciotto, 2010)

Tra i risvolti ecologici della Srf ha rilevanza l'effetto di fitodepurazione e inoltre un effetto positivo sulla biodiversità: se gestite correttamente queste colture si avvicinano più al bosco che alle colture agrarie e se ben programmate nel territorio potrebbero costituire corridoi ecologici.

Di seguito (tabella 5) vengono riportate le caratteristiche delle specie maggiormente studiate a livello di ricerca sulle piante dedicate.

Tabella 5- caratterizzazione delle specie erbacee-legnose di maggior uso come biomassa in co-generazione

<b>SPECIE</b>	<b>PUNTI DI FORZA</b>	<b>PUNTI DI DEBOLEZZA</b>
<p><b>Sorgo da fibra</b> <i>Sorgum bicolor</i></p>	<p>Facile inserimento negli avvicendamenti Semplicità delle operazioni colturali Ciclo annuale Buona produttività (25-28 t/ha di s.s.)</p>	<p>Qualità della biomassa Alto contenuto in ceneri (5-6%) ed in silice (&gt;30% della s.s.) Alta umidità alla raccolta</p>
<p><b>Canna comune</b> <i>Arundo donax</i></p>	<p>Molto produttiva (34-35 t/ha di s.s.) Specie assai longeva (12-14 anni) Tipica del nostro paesaggio rurale Protegge il terreno dall'erosione Grande adattabilità (terreno disponibilità idriche)</p>	<p>Costo elevato all'impianto Specie assai invasiva Biomassa con elevato contenuto in ceneri (5%) e in silice</p>
<p><b>Miscanto</b> <i>Miscanthus sinensis</i></p>	<p>Elevata resa annua (25-28 t/ha di s.s.) Poliennale assai longeva</p>	<p>Esigente in termini di disponibilità idriche Meccanizzazioni delle operazioni di trapianto Ripristino del terreno dopo la coltura Biomassa caratterizzata da un elevato tenore in silice (minore in ceneri)</p>

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 24 di 66</p>
--	--	------------------------------------

- **Scarti organici e acque reflue dell'agro-industria.** Le ingenti quantità di prodotti agricoli lavorati dall'industria alimentare producono reflui spesso avviabili alla digestione anaerobica.

Si tratta, ad esempio, del siero di latte proveniente dall'industria casearia, di reflui liquidi dell'industria che processa succhi di frutta o che distilla alcool, ma anche degli scarti organici liquidi e/o semisolidi dell'industria della carne (macellazione e lavorazione della carne), quali grassi, sangue, contenuto stomacale, budella (vedi regolamento CE 1774/2002 "Norme sanitarie relative ai sottoprodotti di origine animale non destinati al consumo umano"). Questi ultimi possono essere addizionati come co-substrati nella digestione di liquami zootecnici e/o fanghi di depurazione. Il digestato risultante può essere utilizzato come ammendante sui terreni agricoli.

- **Fanghi di depurazione.** Costituiti da biomassa batterica e da sostanza inerte organica ed inorganica, sono il residuo del processo di depurazione delle acque reflue urbane e industriali. In questo caso la digestione anaerobica permette la stabilizzazione della sostanza organica e la distruzione di eventuali microorganismi patogeni, facilitando lo smaltimento finale. Viste le problematiche insite nelle attuali normative di riferimento, non è consigliabile l'utilizzo dei fanghi di depurazione negli impianti di biogas aziendali per liquami zootecnici.

- **Frazioni organiche di rifiuti urbani.** Nei rifiuti urbani domestici la frazione organica umida si trova in percentuale variabile tra il 25 e il 35% in peso. La composizione media di questa frazione se derivante da raccolta differenziata secco-umido non differisce in modo sostanziale dall'organico raccogliabile da utenze selezionate, quali mercati all'ingrosso dell'ortofrutta e dei fiori, mercati ittici e rionali, esercizi commerciali di generi alimentari, punti di ristoro (pizzerie, ristoranti, ristorazione collettiva); la presenza di piccole quantità di plastica e vetro è in genere inferiore al 5% sul totale.

Queste frazioni organiche presentano un elevato grado di putrescibilità ed umidità (> 65%) che le rendono adatte alla digestione anaerobica

	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>	Rev. 0
	<b>LAB 023 R 333</b>	Pag. 25 di 66

Tabella 6 - Biomasse e rifiuti organici per la digestione anaerobica e loro resa indicativa in biogas (m<sup>3</sup> per tonnellata di solidi volatili SV). Da CRPA, 2008

<b>Materiali</b>	<b>m<sup>3</sup> biogas/t SV</b>
Deiezioni animali	200-500
Residui colturali	350-400
Scarti organici agro-industriale	400-800
Scarti organici macellazione	550 -1000
Fanghi di depurazione	250-350
Frazione organica rifiuti urbani	400-600
Colture energetiche dedicate	550-750

Per ciascuna regione italiana è Interessante riportare quanto è stato fatto dall'ENEA per il progetto Atlante (ENAE, 2009 e2010a), la Tabella 7 riprende il potenziale annuo del biogas nelle regioni espresso in ktep.

Tabella 7 – Potenziale annuo Biogas nelle regioni, in ktep (da ENEA, 2010a)

<b>REGIONI</b>	<b> BIOGAS FORSU</b>	<b> BIOGAS REFLUI</b>	<b> BIOGAS MACELLI</b>	<b> TOTALI da BIOGAS</b>
Piemonte	40.378	120.393	2.290	<b>163.062</b>
Valle d' Aosta	1.070	4.827	18	<b>5.914</b>
Lombardia	78.545	262.894	8.568	<b>305.006</b>
Veneto	43.087	85.214	97	<b>128.398</b>
Trentino A. Adige	8.394	24.209	1.905	<b>34.508</b>
F.V. Giulia	9.124	13.990	189	<b>23.304</b>
Liguria	18.044	2.025	17	<b>20.086</b>
Emilia Romagna	46.485	99.622	6.438	<b>152.545</b>
Toscana	46.372	11.987	541	<b>58.901</b>
Marche	16.665	9.346	600	<b>26.611</b>
Lazio	65.042	41.452	373	<b>106.867</b>
Umbria	10.883	9.210	1.077	<b>21.121</b>
Abruzzo	14.527	10.704	669	<b>25.900</b>
Molise	2.708	6.269	80	<b>9.057</b>
Campania	62.246	59.818	855	<b>122.918</b>
Basilicata	4.761	12.471	339	<b>17.570</b>
Puglia	41.032	22.589	110	<b>63.731</b>
Calabria	18.863	21.257	282	<b>40401</b>
Sicilia	55.812	42.711	446	<b>98.969</b>
Sardegna	19.502	38.703	569	<b>58.773</b>
<b>TOTALE</b>	<b>603.491</b>	<b>899.689</b>	<b>25.463</b>	<b>1.528.643</b>

Il Piemonte presenta insieme a altre 2 regioni (Lombardia e Emilia Romagna) una potenzialità marcata di produzione del biogas dalle tre fonti prese in considerazione nella tabella soprastante.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 26 di 66</p>
---	--	------------------------------------

La produttività delle biomasse in termini di biogas e metano, dipende strettamente dal loro contenuto in sostanza organica o solidi volatili e dalla loro composizione. I solidi volatili sono costituiti da composti con diverso livello di degradabilità in ambiente anaerobico e con differente potenzialità produttiva, in termini di biogas e metano (Tabella 7).

Tabella 8 – Produzione teorica di biogas di alcuni composti organici (dati pubblicati su VDI 4630, 2006).  
S.V. = solidi volatili

<b>Componente organica</b>	<b>Produzione teorica di biogas (NL/kg S.V.)</b>
Carboidrati	750
Grassi	1390
Proteine	800

I composti organici caratterizzati da legami deboli e catene corte, come i mono e disaccaridi, sono semplici e rapidi da degradare, i composti complessi con legami forti e catene lunghe richiedono più tempo ed energia per essere degradati. Queste ultime possono rendere molto lento l'avvio del processo di degradazione anaerobico (fase idrolitica) e altre come la lignina, la cui degradabilità da parte di microorganismi è praticamente nulla, addirittura inibirlo.

La lignina è un complesso polimerico organico composto principalmente da composti fenolici che lo rendono estremamente affine alla parte fibrosa (emicellulosa e cellulosa) a cui tende a legarsi attraverso legami ligno-cellulosici decisamente stabili e a disporsi intorno ad esse ricoprendole quasi interamente. Tale struttura ligno cellulosa rende pressoché inaccessibili e non degradabili le fibre.

Matrici ricche di legami ligno-cellulosici sono le paglie, gli stocchi di mais, i raspi d'uva, ma anche gli effluenti zootecnici.

Tali biomasse, che risultano scarsamente sfruttabili in termini di biogas, proprio a causa della scarsa digeribilità della sostanza organica, possono però essere sottoposte a pretrattamenti in grado di incrementarne la produttività energetica (Menardo e Balsari, 2010a).

Secondo quanto emerge dalle attività svolte per il Progetto Eu-AgriBiogas ([www.eu-agrobiogas.net](http://www.eu-agrobiogas.net)) nell'ambito del VI Programma Quadro della CE e sviluppato da 14 enti di ricerca pubblici e privati appartenenti ad 8 Nazioni europee (per l'Italia unico partecipante è stata Sezione di meccanica del Dipartimento di economia e ingegneria agraria, forestale e ambientale dell'Università di Torino, Deiafa) che ha visto il coinvolgimento di più di 100 ricercatori (Balsari

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 27 di 66</p>
---	--	------------------------------------

et al. 2009), la biomassa ligno-cellulosica e zootecnica deve essere precedentemente trattata prima di immetterla nel digestore anaerobico al fine di ottenere una percentuale di biogas sufficiente.

Nello studio condotto per il progetto Eu-AgroBiogas ([www.eu-agrobiogas.net](http://www.eu-agrobiogas.net)) le biomasse ligno-cellulosiche e zootecniche sono state pre-trattate sia biologicamente (miscelate con enzimi idrolitici) sia con pretrattamenti fisici (triturazione meccanica o trinciatura e estrusione con un bioestrusore).

Sono stati anche effettuati pretrattamenti termici (con un'autoclave in grado di raggiungere temperature elevate in poco tempo e resistente a pressioni elevate, con una rapida discesa di questi parametri alla fine del trattamento) e chimici soprattutto su biomassa di origine zootecnica.

In tutti i casi si sono ottenuti risultati interessanti con un aumento della resa:

trattando la biomassa con enzimi idrolitici si riesce ad aumentare la resa in biogas fino al 93% nel caso di letame; attraverso la trinciatura si ottengono buoni risultati, con aumenti produttivi del 63% per la paglia di orzo. (Menardo e Balsari, 2010a).

Quando la biomassa è particolarmente umida con il pretrattamento termico a temperature tra 90 e 120°C la resa del biogas aumenta fino al 50% in base alla tipologia di biomassa trattata. Il trattamento chimico e termico insieme: biomassa è stata pretrattata a 150°C per 30 minuti con e senza aggiunta di CaOH (calce): la presenza della calce non ha inciso sulla produzione del biogas ma a accelerato la fase idrolitica (Menardo e Balsari, 2010b).

 <b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b>	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>	Rev. 0
	<b>LAB 023 R 333</b>	Pag. 28 di 66

Tabella 9- Ripartizione regionale degli impianti di biogas per categoria (non sono riportati gli impianti di recupero di biogas dalle discariche dei rifiuti urbani).(dati CRPA, 2009)

Regione	Effluenti zootecnici + scarti organici + colture energetiche <sup>(1)</sup>	Fanghi di depurazione civile <sup>(2)</sup>	Reflui agro-industriali	Forsu + fanghi di depurazione	Totale
Lombardia	85	12	4	3	104
Emilia-Romagna	30	21	7	1	59
Trentino AA	33	8	0	2	43
Veneto	30	11	10	5	56
Piemonte	26	21	0	1	48
Toscana	2	10	1	1	14
Puglia	1	11	1	0	13
Campania	2	5	3	0	10
Sardegna	7	0	0	1	8
Marche	2	7	0	0	9
Lazio	3	5	1	0	9
Liguria	0	5	0	0	5
Friuli-Venezia G.	3	3	0	0	6
Umbria	3	2	0	0	5
Basilicata	3	0	1	0	4
Abruzzo	1	0	1	0	2
Valle D'Aosta	1	0	0	0	1
Calabria	3	0	0	0	3
Sicilia	0	0	2	0	2
<b>TOTALE</b>	<b>235</b>	<b>121</b>	<b>31</b>	<b>14</b>	<b>401</b>

Il numero di impianti in Piemonte sono 48 secondo il censimento del 2009, ma risulta esserci una forte crescita in conformità con le politiche agricole e anche grazie alla presenza nel territorio di un forte impulso tecnologico verso questa forma energetica alternativa. Lo scenario per il 2020 proposto dalla regione Piemonte (Relazione Programmatica sull'Energia) è quello di promuovere l'utilizzo delle biomasse, in particolare quelle prodotte sul territorio piemontese per la produzione di energia termica o per cogenerazione. Questo al fine di permettere un miglior sfruttamento dell'energia immagazzinata all'interno delle biomasse e quindi rendere massimo il contributo che le stesse possono dare alla sostituzione delle fonti rinnovabili.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 29 di 66</p>
--	--	------------------------------------

La presenza in Piemonte del Parco Scientifico Tecnologico di Rivalta Scrivia, anche gestore del Polo Regionale d'Innovazione su "Energie Rinnovabili e Biocombustibili", risulta essere un forte incentivo per lo sviluppo di nuove tecniche e tecnologie in tutto il territorio piemontese.

### **3.3 La digestione anaerobica**

Il biogas è un gas prodotto dalla conversione (**digestione**) della sostanza organica ad opera di batteri in condizioni anaerobiche (assenza di ossigeno).

La digestione anaerobica di biomasse è stata applicata commercialmente con successo in una moltitudine di situazioni e per una varietà di materie prime come rifiuti organici domestici, rifiuti organici industriale letame, fanghi. Ultimamente è stata applicata anche a composti solidi cellulosici e lignocellulosici (vedi paragrafo precedente).

La digestione ha un basso rendimento elettrico globale (circa il 10-15%, varia fortemente a seconda della materia prima utilizzata) ed è una tecnologia particolarmente adatta per biomassa umida in quanto carica di materia organica digeribile.

I passaggi della degradazione sono effettuati da gruppi di microorganismi sintrofici e che prediligono ambienti differenti.

Molti batteri che intervengono nel processo di trasformazione sono strettamente anaerobi come *Bacteriocides*, *Clostridia*, *Bifidobacteria*; oltre a questi, prendono parte al processo anche batteri che sono anerobi facoltativi come *Streptococci* e *Enterobacteriaceae*.

Gli acidi grassi più volatili prodotti sono convertiti in acetato e idrogeno da batteri produttori di idrogeno-ossidanti acidi grassi. Questi sono organismi chiave nella conversione del materiale organico complesso in metano sono i batteri .

Questi microrganismi utilizzano acidi grassi o alcoli come fonti di energia, ma crescono poco o affatto su questi substrati in colture pure. Tuttavia, in associazione con microrganismi consumanti idrogeno, come metanogeni o solfato-riduttori, questi batteri si sviluppano abbondantemente.

Alla fine della catena di degradazione due gruppi di batteri metanogeni iniziano la trasformazione in metano partendo dall'acido acetico o dall'idrogeno e dal biossido di carbonio (prodotti intermedi).

I batteri interessati a tale processo sono "anaerobi obbligati" e richiedono un potenziale di ossidoriduzione basso rispetto ad altri. Solo pochi batteri sono in grado di degradare l'acetato in CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.



I batteri coinvolti hanno velocità di crescita e di reazione basse e pertanto è necessario mantenere le condizioni dell'ambiente di reazione ottimali. La digestione anaerobica si verifica in condizioni mesofile (35-45°C) o termofile (45-60°C), è importante che durante le reazioni si mantenga una temperatura costante. Variazioni di temperatura hanno sul processo di trasformazione effetti molto negativi. I processi portati avanti da batteri termofili sono molto più sensibili alla variazione di temperatura rispetto a quelli dovuti ai mesofili, che accettano variazioni di +/- 3°C, senza che la produzione di metano possa risentirne a livello di quantità prodotta.

Pertanto il reattore anaerobico, per consentire la crescita contemporanea di tutti i microrganismi, dovrà risultare da un compromesso tra le esigenze dei singoli. Viene mantenuto a condizioni ottimali che sono: pH compreso in un intervallo di valori tra 6.8 e 7.2 (spesso mantenuto per mezzo di barriere) e la temperatura circa 35°C o 55°C a seconda dei batteri usati (Weiland, 2010).

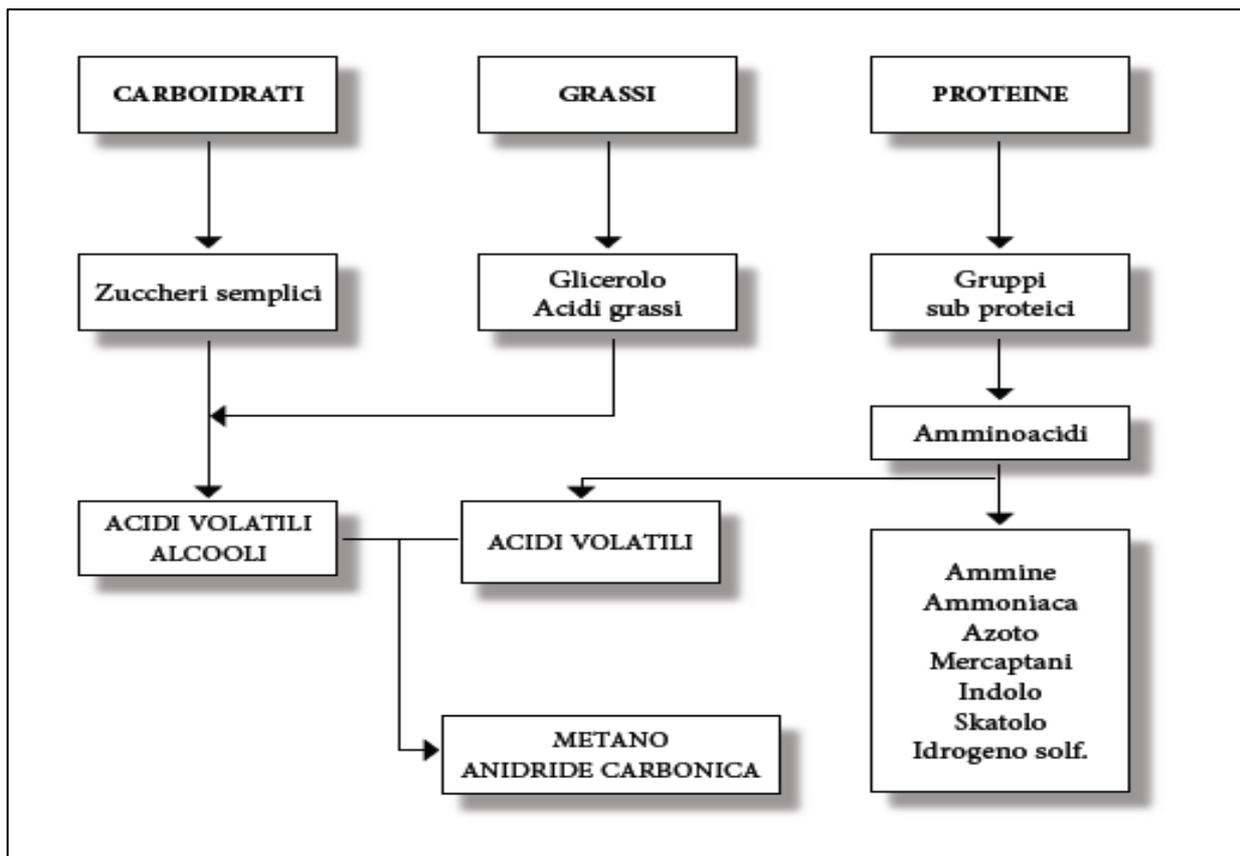


Figura 3 - Schema di decomposizione anaerobica delle sostanze organiche durante la digestione. Composti polimerici ad alto peso molecolare, carboidrati, grassi e proteine vengono frammentati in sostanze più semplici, quali zuccheri, glicerolo, acidi grassi e amminoacidi

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 31 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Il biogas prodotto allo stato grezzo è principalmente composto da metano (CH<sub>4</sub>), biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) con piccole quantità di solfuro di idrogeno (H<sub>2</sub>S) e ammoniaca (NH<sub>3</sub>). Sono presenti anche tracce di idrogeno (H<sub>2</sub>), azoto (N<sub>2</sub>), monossido di carbonio (CO) saturato o alogenato con ossigeno. Il tutto è saturato con vapore acqueo e solossani

Il LHV (Lower heating value) del biogas, che dipende soprattutto dal contenuto in metano dello stesso, varia tra i 14 e i 29 MJ/m<sup>3</sup> (Tippayawong e Thanompongchart 2010, Kaltschmitt et al., 2004).

Per molte applicazioni la qualità del biogas deve essere notevolmente migliorata: ciò vuole dire rimuovere H<sub>2</sub>S, acqua in forma di vapore, CO<sub>2</sub> e i composti alogenati. Questi composti rappresentano un limite per l'utilizzo del biogas: un fattore fondamentale affinché questo gas possa essere utilizzato in rete o come carburante è che il metano sia presente in percentuale elevata e che sia il più puro possibile. La CO<sub>2</sub> è presente in elevate quantità nel gas grezzo (30-45%) ed è inerte in termini di combustione, la sua presenza inoltre ne diminuisce il contenuto energetico.

Un contaminante molto comune del biogas è H<sub>2</sub>S e altri composti contenenti S provenienti da sostanze organiche. La concentrazione di H<sub>2</sub>S contenuto nel biogas è funzione del tipo di sostanza organica originaria e varia tra 100 e 10000 ppm. Questi contaminanti sono fortemente indesiderati nei sistemi di combustione, in virtù del loro alto potere corrosivo.

In Piemonte un lavoro svolto dall' Enviroment Park Spa di Torino, con lo sviluppo di un impianto pilota ha dimostrato che mediante accorgimenti è possibile ottenere idrogeno anziché metano dalla digestione anaerobica. Alcuni batteri, del genere *Clostridium*, sono stati selezionati, in quanto in grado di produrre gas ricco in idrogeno da substrati zuccherini; ma anche in popolazioni miste tale produzione è possibile con rese confrontabili. È un processo di fermentazione bi-stadio in cui si ha prima produzione di idrogeno e successivamente, a partire dalla biomassa in uscita dal primo fermentatore, un secondo stadio di digestione volto alla produzione di biogas ad alto tenore di metano. Il processo è descritto nel dettaglio in Zitella et al 2010 e Ruggeri et al 2008.

 <b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE  E SERVIZI AVANZATI</b>	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>	Rev. 0
	<b>LAB 023 R 333</b>	Pag. 32 di 66

Tabella 10 - Composizione e parametri del biogas proveniente da differenti fonti

Parametri	Unità	Gas da discarica	Biogas da DA	Gas naturale del mar del nord	Gas naturale tedesco
Potere calorifico inferiore	MJ/Nm <sup>3</sup>	16	23	40	31,6
	kWh/Nm <sup>3</sup>	4,4	6,5	11	8,8
	MJ/kg	12,3	20,2	47	38
Densità	kg/Nm <sup>3</sup>	1,3	1,2	0,84	0,8
Indice di Wobbe superiore	MJ/Nm <sup>3</sup>	18	27	55	43,7
Numero di ottani	-	>130	>135	70	-
Metano	Vol - %	45	63	87	81
Metano (range)	Vol - %	35-65	53-70	-	-
Idrocarburi superiori	Vol - %	0	0	12	3,5
Idrogeno	Vol - %	0-3	0	0	-
Monossido di Carbonio	Vol - %	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	Vol - %	40	47	1,2	1
CO <sub>2</sub> (range)	Vol - %	15-50	30-47	-	-
Azoto	Vol - %	15	0,2	0,3	14
Azoto (range)	Vol - %	5-40	-	-	-
Ossigeno	Vol - %	1	0	0	0
Ossigeno (range)	Vol - %	0-5	-	-	-
H <sub>2</sub> S	ppm	<100	<1000	1,5	-
H <sub>2</sub> S (range)	ppm	0-100	0-10000	1-2	-
Ammoniaca	ppm	5	<100	0	-
Cloro totale (Cl)	mg/Nm <sup>3</sup>	20-200	0-5	0	-

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 33 di 66</p>
--	--	------------------------------------

### 3.4 Utilizzo reale e potenziale del biogas da digestione anaerobica

Il biogas può essere utilizzato in sostituzione del gas naturale. Non tutti gli apparecchi a gas richiedono gli stessi standard; esiste una differenza di requisiti tra il gas da distribuire in rete e quello utilizzato come biocarburante.

Tabella 11 – In funzione dell'uso finale il biogas può presentare differenti requisiti, la tabella riporta un riassunto delle caratteristiche del biogas in termini di quantità di gas presenti per ciascun possibile uso (IEA, 2006).

<b>Applicazione</b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
Caldaia	<1000 ppm		
Cucina	assente		
CHP	<1000 ppm	Assente	
Autotrasporti	Assente	Assente	Assente
Rete gas naturale	Assente	Assente	Assente

Utilizzi del biogas:

A - il biogas può essere usato per combustione diretta in caldaia, con produzione di sola energia termica. Per questo utilizzo il biogas non deve essere di una qualità eccellente. Si richiede che la concentrazione di H<sub>2</sub>S che abbiamo visto essere uno dei composti presenti nel biogas, sia inferiore a 1000ppm che consente di mantenere il punto di rugiada intorno ai 150°C in quanto l'acido solfidrico può risultare altamente corrosivo. È anche necessario condensare il vapore acqueo perché questo risulterebbe corrosivo per gli ugelli. La rimozione del vapore acqueo porta anche ad una riduzione di H<sub>2</sub>S.

B - combustione in motori azionanti gruppi elettrogeni, per la produzione di energia elettrica;

C - per combustione in cogeneratori per la produzione combinata di energia elettrica e di energia termica (CHP). Con 1 m<sup>3</sup> di biogas è possibile produrre mediamente 1,8-2 kWh di energia elettrica e 2-3 kWh di energia termica; questo utilizzo del biogas è attualmente il più sviluppato.

D - per autotrazione; Per utilizzare il biogas come biocarburante è necessario che questo sia di qualità elevata e pertanto per il suo utilizzo deve essere trattato, ovvero CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>,

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 34 di 66</p>
--	--	------------------------------------

vapore acqueo e a volte altri composti in traccia, debbano essere rimossi, dopo essere stato purificato a metano al 95-98% vol.

E – distribuzione in rete (metano)

F – alimentazione di generatori a celle a combustibile (fuel cells, FC), che hanno la potenzialità di diventare le micro centrali elettriche del futuro.

Tipicamente le fasi di purificazione (upgrading) del biogas in biometano avvengono seguendo tre passaggi fondamentali: desolfurazione, essiccazione e rimozione della CO<sub>2</sub>. Le tecnologie in uso saranno dettagliatamente sviluppate nei paragrafi seguenti.

Concludendo, si può asserire che i ricavati dalla biomassa rappresentano il sostituto diretto dei combustibili fossili e possono rappresentare un combustibile alternativo al settore dei trasporti. Inoltre possono aprire la strada ad ulteriori sviluppi avanzati, come la tecnologia dell'idrogeno.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 35 di 66</p>
--	--	------------------------------------

### **3.5 Normative di riferimento per la digestione anaerobica**

Non esiste una disciplina specifica che regolamenti il trasporto e il trattamento delle biomasse agricole e agroindustriali destinate alla digestione anaerobica, per cui è necessario rifarsi a diversi corpi normativi che spesso si sovrappongono in un involuppo normativo non sempre facilmente districabile.

A seconda della provenienza dei materiali e della destinazione del digestato si deve fare riferimento a:

- D.Lgs. 152/06 e D.Lgs. 99/92 quando la digestione anaerobica è seguita da processi di trattamento finalizzati allo scarico in acque superficiali;
- normative regionali applicative del decreto del Ministero delle Politiche Agricole 7/4/2006, (a sua volta applicativo dell'art. 112 del D.Lgs. 152/06), e la Parte Quarta del D.Lgs. 152/06 (ex D.Lgs. 22/97 sui rifiuti) quando il digestato è destinato alla utilizzazione agronomica o alla valorizzazione come fertilizzante commerciale;
- regolamento CE 1774/2002, quando il materiale avviato alla digestione contiene sottoprodotti di origine animale non destinati al consumo umano, diversi dallo stallatico (effluente zootecnico) e dal contenuto dell'apparato digerente separato da quest'ultimo.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 36 di 66</p>
---	--	------------------------------------

#### **4 IMPIANTI DI PURIFICAZIONE E RIQUALIFICAZIONE DEL BIOGAS**

Nonostante i processi concernenti la digestione anaerobica, la riqualificazione del biogas e l'immissione in rete siano conosciuti, esistono pochi progetti che consentono di raggiungere la viabilità economica di commercializzazione del cosiddetto "biometano".

Attualmente, infatti, i prezzi dell'energia e i diversi aspetti ambientali e legislativi sono stati insufficienti per avviare, la produzione e il marketing del settore del biometano (Electrigaz Technologies Inc., 2008).

Secondo gli studi di Beil, al 2009 si contano circa 80 impianti di riqualificazione del biogas in Europa, distribuendo 200 MW in corrispondenza ai 170 milioni di metri cubi standard di gas naturale sostituito (Beil et al., 2009).

Il mercato di riqualificazione del biogas è ancora in fase di sviluppo, in Italia ancora in fase concettuale. Le tecnologie più ampiamente utilizzate per la riqualificazione sono principalmente quelle utilizzate per il trattamento del gas naturale. I sistemi tecnologici del mercato sono basati in Pressurised Water Scrubbing (acqua di lavaggio a pressione), Pressure Swing Adsorption (PSA, Adsorbimento in funzione del cambio/oscillazione di pressione), Amine Scrubbing (lavaggio con ammine), lavaggio con solventi e membrane permeabili.

La riqualificazione del biogas tratta come attività principale la separazione dell'anidride carbonica dal metano. La presenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S influenzano negativamente le prestazioni, pertanto la riduzione di questi due componenti significa aumento della qualità del gas e della resa. La separazione della CO<sub>2</sub> è un'attività necessaria anche per la tradizionale purificazione del gas naturale.

In tabella 12 vengono presentate le diverse tipologie di impianto esistenti e funzionanti a livello mondiale al fine di fornire una visione dello stato dell'arte sulle tecnologie esistenti.

 <b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b>	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <b>LAB 023 R 333</b>	Rev. 0
		Pag. 37 di 66

Tabella 12- Impianti di riqualificazione del biogas nel contesto mondiale

Paese	Impianto	Uso del Biometano	Fonte	Conc. minima di CH <sub>4</sub>	Tecnologia di Riqualificazione	Tecnica di rimozione H <sub>2</sub> S	Capacità biogas (m <sup>3</sup> /h)	Anno
Repubblica Ceca	Bystrica	Combustibile Veicoli	Digestore	95%	Lavaggio ad acqua (Scrubbing)	Lavaggio ad acqua (scrubbing)	186	1990
Francia	Lille	Combustibile Veicoli	Digestore	97%	Lavaggio ad acqua (Scrubbing)	Lavaggio ad acqua (Scrubbing)	1200	2007
Olanda	Gorredijk	Alimentazione alla rete nazionale	Discarica	88%	Membrane	Carboni attivi	400	1994
Nuova Zelanda	Christchurch	Combustibile Veicoli	Digestore	97%	----	-----		
Svezia	Goteborg	Alimentazione alla rete nazionale	Digestore	97%	Assorbimento chimico	Carboni attivi	1600	2006
	Helsingborg	Combustibile veicoli + alimentazione alla rete	Digestore	97%	PSA	Carboni attivi	350	2002
	Stoccolma	Combustibile Veicoli	Digestore	97%	Lavaggio ad acqua (Scrubbing)	Lavaggio ad acqua (Scrubbing)	800	2006
Svizzera	Hermschwan den	Combustibile veicoli + alimentazione rete	Digestore		PSA	Carboni attivi	350	2008
	Luzern	Combustibile veicoli + alimentazione rete	Digestore		PSA		140	2004

 <b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b>	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <b>LAB 023 R 333</b>	Rev. 0  Pag. 38 di 66
---	---	-----------------------------

Tabella 12 - Impianti di riqualificazione del biogas nel contesto mondiale

Paese	Impianto	Uso del Biometano	Fonte	Conc. minima di CH <sub>4</sub>	Tecnologia di Riqualificazione	Tecnica di rimozione H <sub>2</sub> S	Capacità biogas (m <sup>3</sup> /h)	Anno
USA	Scenic View	Alimentazione rete nazionale	Digestore	97%	PSA	Trattamento Sulfa	280	2007
Canada	Bertheville	Alimentazione rete nazionale	Discarica	83%	Membrane + assorbimento chimico	Carboni attivi	3300	2003
Austria	Pucking	Alimentazione rete nazionale	Digestore	97%	PSA	Filtro biologico	10	2005
Germania	Jameln	Combustibile veicoli	Digestore	96%	Selexol scrubbing	Selexol Scrubbing	100	2006
	Pliening	Alimentazione rete nazionale	digestore		PSA	Carboni attivi	1200	2006
	Ettlingen	Alimentazione rete nazionale	Digestore		PSA	Carboni attivi	600	In costruzione
Islanda	Reykjavik	Combustibile veicoli	Discarica		Lavaggio ad acqua (Scrubbing)	Lavaggio ad acqua (Scrubbing)	700	2005
Giappone	Kobe	Combustibile Veicoli	Digestore	97%	Lavaggio ad acqua (Scrubbing)	Lavaggio ad acqua (Scrubbing)	600	2007
Norvegia	Fredrikstad	Combustibile veicoli	Digestore	95%	PSA		150	2001
Spagna	Vcarisses	Combustibile veicoli	Discarica	85%	Assorbimento chimico	Carboni attivi	100	2005

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 39 di 66</p>
--	--	------------------------------------

## **5 TECNOLOGIE DI PULITURA E RIQUALIFICAZIONE DEL BIOGAS**

Esistono numerose tecnologie atte a convertire il biogas grezzo in biometano. Tali tecnologie, che sono spesso plurifase (*multi-staged*), includono la pulitura del biogas dai contaminanti e la riqualificazione dello stesso attraverso la rimozione di componenti inerti come la CO<sub>2</sub>, al fine di aumentare la resa del metano.

Di seguito si riportano come principali tecnologie quelle per la cosiddetta pulitura/purificazione e quelle per la riqualificazione del biogas in biometano.

Il biogas allo stato grezzo presenta un valore significativamente basso dell'indice di Wobbe (potere calorifico se confrontato con il gas naturale). La combustione diretta per la produzione di calore è energeticamente poco efficiente: la rimozione della CO<sub>2</sub> dal biogas per aumentare il livello di metano (>90%), serve non solo per aumentare l'indice di Wobbe, ma anche ridurre la corrosività dovuta agli acidi e inoltre per aumentare l'uso del biogas come energia rinnovabile. Purificando il biogas si ottiene una quantità di metano pari al 98%, questo può essere utilizzato una volta compresso e liquefatto direttamente come carburante oppure direttamente immesso in rete.

### **5.1 Pulitura del biogas**

La depurazione del biogas consiste nella rimozione dei contaminanti presenti nel biogas crudo.

Molti contaminanti presenti possono essere corrosivi, tossici, o possono diventare agenti di occlusione nei successivi processi di purificazione del biogas. (Electrigaz Technologies Inc., 2008).

Di seguito si riportano i contaminanti tipici e le tecniche di pulitura specifiche.

 <b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE  E SERVIZI AVANZATI</b>	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <b>LAB 023 R 333</b>	Rev. 0
		Pag. 40 di 66

### 5.1.1 Rimozione del Solfuro di Idrogeno (H<sub>2</sub>S)

Il solfuro di idrogeno si forma dalla digestione delle proteine e di altri composti contenenti zolfo e, data la sua elevata corrosività, è opportuno rimuoverlo prontamente. Esso può essere rimosso direttamente nei digestori, oppure in seguito nei processi di purificazione (tabella13).

Tabella 13 - Confronto tra le tecnologie di rimozione dell'H<sub>2</sub>S

	<b>Efficienza</b>	<b>Costo del Capitale</b>	<b>Costo di operazione</b>	<b>Complessità</b>
Fissazione Biologica	Media	Medio	Basso	Medio
Dosaggio di cloruro di ferro	Media	Basso	Medio	Basso
Acqua di lavaggio	Alta	Alto	Medio	Alto
Carboni attivi	Alta	Alto	Medio	Medio
Idrossido/Ossido di Ferro	Alta	Medio	Medio	Medio
Idrossido di sodio	Alta	Medio	Alto	Medio

#### Fissazione Biologica.

Questa tecnica consiste nell'ossidazione dello zolfo attraverso l'utilizzo di batteri (*Thiobacillus*) che si sviluppano sulle pareti del digestore, sulla superficie liquida o nel mezzo biologico filtrante. Il processo può essere svolto in digestori ove i batteri si trovano naturalmente oppure in torri di lavaggio (IEA 2006, 1999). Molti di questi micro-organismi sono autotrofi ovvero in grado di utilizzare la CO<sub>2</sub>.

La fissazione biologica richiede che venga introdotto ossigeno, in quantità stechiometrica, il livello necessario dipende dalla concentrazione di solfuro di idrogeno presente. Solitamente la percentuale di aria introdotta nel biogas varia tra 2 e 6%.

Con questa tecnica è possibile ridurre la concentrazione di H<sub>2</sub>S a meno di 50 ppm, riducendo altresì la concentrazione di ammoniaca. Quando si aggiunge aria bisogna tenere in considerazione misure di sicurezza per evitare sovradosaggi ossigeno (il metano è esplosivo nel range di 5-15% di aria).

Questa tecnica è usualmente implementata in serbatoi di stoccaggio del biogas collegando un sensore di H<sub>2</sub>S ad un ventilatore che inietta la quantità di aria necessaria da fornire ai batteri responsabili della fissazione aerobia. Nel processo la quantità di H<sub>2</sub>S viene ridotta da 3000 - 5000 ppm a 50-100 ppm.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 41 di 66</p>
---	--	------------------------------------

#### Dosaggio di cloruro di ferro.

Consiste nell'aggiunta del cloruro di ferro liquido ( $\text{FeCl}_2$ ) al digestore; il liquido diminuisce la concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  perché il  $\text{Fe}^{2+}$  reagisce con il solfuro ( $\text{S}^{2-}$ ) portando alla formazione di solfuro ferroso. Questo metodo è particolarmente utile per ridurre alti livelli di  $\text{H}_2\text{S}$  ad un valore medio. Il sistema è relativamente semplice ma i costi di operazione sono notevoli in quanto è elevato il prezzo del reagente.

I digestori che contengono materiali ricchi in proteine utilizzano questa tecnica. In Svezia, gli impianti utilizzano una media di 4 g per ogni litro di materia prima, riuscendo a ridurre la concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  al di sotto delle 100 -150 ppm.

#### Lavaggio ad acqua.

L' $\text{H}_2\text{S}$  può essere rimosso alimentando il biogas con un flusso di acqua in controcorrente. Questa tecnica può essere usata anche per la separazione della  $\text{CO}_2$ . Tuttavia, alte concentrazioni di  $\text{H}_2\text{S}$  possono corrodere i tubi di acqua

Questo processo è usualmente sviluppato separatamente per evitare l'inquinamento di tubi e del materiale di impacco nelle colonne. La concentrazione dell' $\text{H}_2\text{S}$  all'uscita delle colonne di separazione della  $\text{CO}_2$  è in genere inferiore a 1 ppm.

#### Carboni attivi impregnati.

Il carbone attivo impregnato con ioduro di potassio o acido solforico è impiegato per convertire cataliticamente l' $\text{H}_2\text{S}$  a zolfo elementare e acqua a monte del processo di riqualificazione. Come per la fissazione biologica l'ossigeno può venire aggiunto. Il carbonio contenente zolfo quando è saturo può essere rigenerato o sostituito con carbonio fresco.

#### Idrossido/Ossido di Ferro.

L' $\text{H}_2\text{S}$  reagisce con l'ossido o l'idrossido per formare solfuro di ferro. Il materiale può essere rigenerato o cambiato; nella rigenerazione il solfuro di ferro viene ossidato con aria e l'ossido o l'idrossido di ferro è recuperato come lo zolfo elementare. Il materiale impregnato con ossido/idrossido di ferro può essere lana d'acciaio, legno cippato o pellets di fanghi rossi (dalla produzione d'alluminio). Questo processo è altamente esotermico.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 42 di 66</p>
---	--	------------------------------------

### Idrossido di sodio.

Il biogas viene fatto gorgogliare in una soluzione di idrossido di sodio (NaOH) formando i relativi Sali.

Questa tecnica possiede un'alta capacità di assorbimento, più di che quella del lavaggio ad acqua, per cui sono necessari piccoli volumi di soluzione di NaOH. La rigenerazione non è possibile e lo smaltimento dell'acqua contaminata risulta essere problematico. Il NaOH reagisce anche con la CO<sub>2</sub> per formare carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), per questa ragione la soluzione, in questo processo, deve essere frequentemente rinnovata e pertanto l'operazione comporta costi elevati.

### **5.1.2 Rimozione dei gas in traccia**

Numerosi sono i gas che, in traccia, si trovano nel biogas stesso. Molti di questi possono danneggiare il sistema di distribuzione del gas: i danni possono essere causati ad esempio per corrosione, depositi e usura meccanica. Gli inquinanti possono anche dare pericolosi sottoprodotti indesiderati come SO<sub>x</sub>, HCl, HF, diossine e furani.

L'acqua, le particelle i silossani e gli idrocarburi alogenati sono componenti che dovrebbero essere eliminati per la maggior parte delle applicazioni sia per ragioni tecniche sia per ridurre i costi di manutenzione.

### Vapore acqueo

Di solito il processo di riqualificazione del biogas richiede la deumidificazione. Il biogas convertito in biometano deve essere secco prima di essere utilizzato .

L'abbattimento del vapore acqueo è particolarmente complicato nei passaggi da alte a basse pressioni, in quanto crea problemi di condensa che possono causare corrosione ed intasamenti dei regolatori di pressione del sistema di distribuzione.

Esistono diversi metodi per ridurre il vapore acqueo nel biogas, tra i più importanti:

- la refrigerazione è un metodo comune per l'essiccazione del biogas. Il gas viene raffreddato con uno scambiatore di calore utilizzato per raggiungere un punto di rugiada ove il vapore acqueo si condensa; il biogas può essere così pressurizzato e condensato. Il vapore viene rimosso e smaltito come acque reflue e viene poi utilizzato per il digestore.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 43 di 66</p>
---	--	------------------------------------

- l'assorbimento del vapore acqueo per mezzo di glicole o sali igroscopici. Nuovo sale deve essere aggiunto al fine di sostituire il sale saturi. Il mezzo di essiccazione può essere recuperato mediante essiccazione a temperature elevate.
- adsorbimento di acqua sulla superficie di un agente di essiccazione. È un metodo comunemente usato per raggiungere i punti di rugiada molto bassi necessari nelle applicazioni di biocarburante (ossia - 40 ° C o pressione inferiore a 4 bar).

L'agente essiccante può essere gel di silice o ossido di alluminio. Al fine di garantire il funzionamento continuo del sistema in genere sono presenti due serbatoi uno in cui avviene l'essiccazione e l'altro per la rigenerazione. Il serbatoio è pieno di agente di essiccazione e il gas umido è passato attraverso esso. L'essiccazione può essere fatto a pressione elevata o atmosferici.

### Ammoniaca

I motori a gas possono accettare un massimo di 100 mg/nm<sup>3</sup>. Solo in Svizzera esiste un valore standard per il contenuto di ammoniaca nel biometano per iniezione in rete: 20 mg/nm<sup>3</sup>. Secondo il criterio degli esperti in Svezia, il contenuto di ammoniaca nel biogas è usualmente inferiore a 1 ppm, di conseguenza i possibili problemi legati alla sua presenza sono minimi.

Inoltre, l'ammoniaca è solubile in acqua e quindi rimossa con il condensato o con le tecnologie di lavaggio ad acqua.

### Particolato

Varie particelle come polvere o particelle di olio dai compressori possono essere presenti nel gas, che quindi deve essere filtrato a circa 2-5micron. I filtri sono generalmente di carta o di tessuto.

### Silossani

Sono presenti principalmente nel biogas da discarica oppure dal trattamento di acque reflue. Il biogas generato da aziende agricole invece non presenta questa problematica.

I silossani sono abrasivi e possono ridurre velocemente la vita dei motori. Un metodo per rimuoverli consiste nell'utilizzo di carboni attivi e assorbimento in una miscela liquida di idrocarburi.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 44 di 66</p>
---	--	------------------------------------

Un altro metodo consiste nel raffreddare il gas e rimuovere il condensato; questo metodo presenta basse efficienze se il raffreddamento è pari a -25°C. Se il gas viene raffreddato fino a -70 °C si ha un'alta efficienza (99%) nell'eliminazione dei composti. Il raffreddamento del gas può essere associato alla tecnica dei carboni attivi.

#### Ossigeno e azoto

L'ossigeno è un contaminante comune nel biogas da discarica. Si può trovare ad alte concentrazioni nel biogas da digestione anaerobica, infatti la fissazione biologica che riduce l'H<sub>2</sub>S introduce ossigeno, la maggior parte del quale però viene utilizzato nel processo biologico rimanendo alla fine solo in tracce. A basse concentrazioni l'ossigeno non è un problema ma quando queste sono tra 6 e 12% di aria allora può diventare un agente esplosivo.

L'ossigeno e l'azoto possono essere eliminati parzialmente con metodi di riqualificazione del biogas con separazione a membrana e/o nel processo PSA (Pressure Swing Adsorption).

#### Idrocarburi alogenati

Gli idrocarburi alogenati e idrocarburi più pesanti sono presenti nel biogas di discarica e raramente in quello proveniente dal trattamento di acque reflue e rifiuti organici. Gli alogeni sono corrosivi e possono portare alla formazione di diossine e furani. Di solito viene utilizzato il carbone attivo per rimuoverli.

## 5.2 Riquilificazione del biogas (Upgrading CO<sub>2</sub>)

Numerose sono le tecniche per la separazione della CO<sub>2</sub> dal flusso gassoso, la figura 4 riassume le tecniche esistenti, sia commercialmente utilizzate sia in fase di sviluppo, e pertanto presenti solo su piccola scala per quanto concerne il gas naturale; non verranno trattate nel dettaglio tutte le tecnologie esistenti ma solamente quelle che possono essere applicate al biogas.

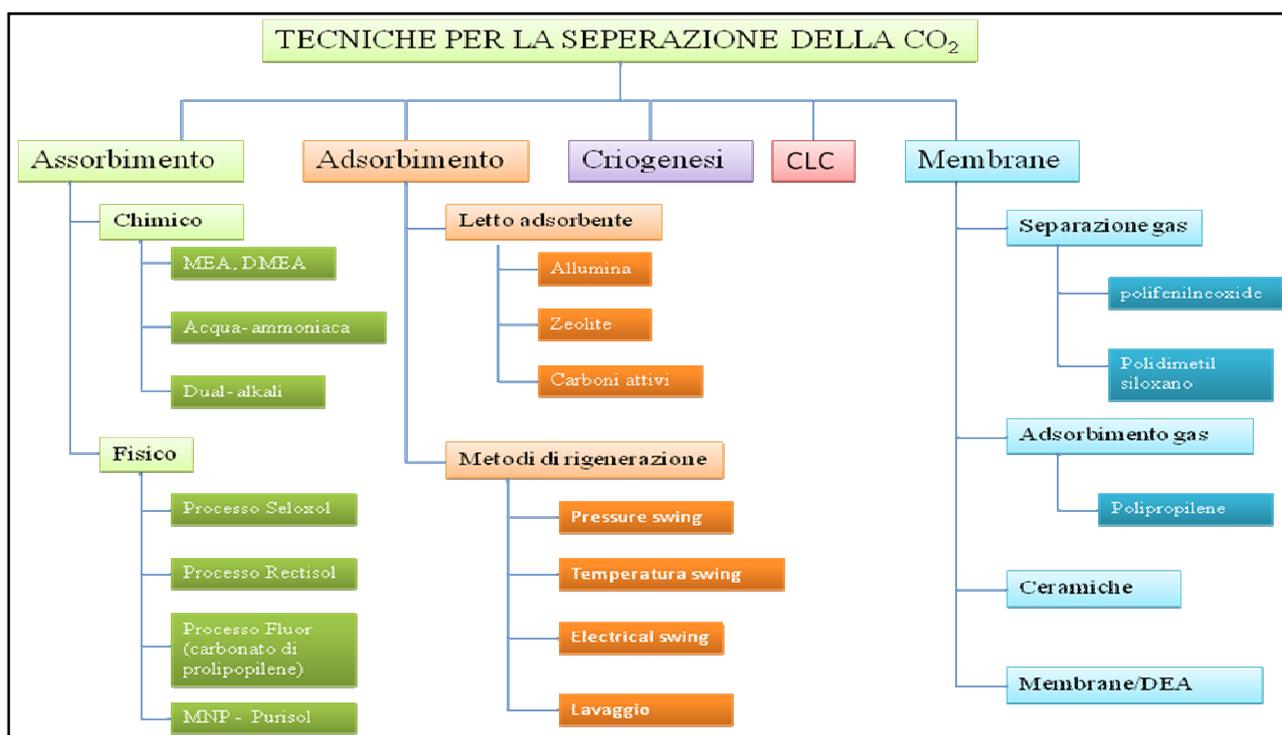


Figura 4 – Schema delle tecniche di separazione della CO<sub>2</sub> esistenti per il gas naturale, non tutte sono utilizzate per il biogas

Il metano puro ha un potere calorifico pari a 9100 kcal/m<sup>3</sup> a 15,5 °C e alla pressione di 1 atm; il potere calorifico del biogas varia tra 4800 e 6900 kcal/m<sup>3</sup>. Per ottenere una composizione standard e un potere calorifico di 5500 kcal/m<sup>3</sup> il biogas deve essere trattato in modo tale da portare la percentuale di metano al 95% almeno (Harasimowicz et al. 2007)

I sistemi tecnologici maggiormente presenti sul mercato per la purificazione del biogas sono basati su processi di adsorbimento e assorbimento; altre tecnologie utilizzate sono separazione criogenica e quella con membrane, di cui però si hanno studi a livello di ricerca.

La tabella 14 riporta schematicamente le caratteristiche delle tecniche pulitura/riqualificazione del biogas più utilizzate

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 46 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Tabella 14 - Confronto tra le tecnologie più utilizzate per la riqualificazione del biogas

	Water scrubbing	Amine scrubbing	PSA	Membrane
Energia consumata (kWh/m <sup>3</sup> biogas)	0.3	0.67	0.27	N/A
CH <sub>4</sub> ricovero	98.5%	99%	82-99%	90%
H <sub>2</sub> S co-rimozione	SI	Contaminante	Possibile	Possibile
H <sub>2</sub> O liquida Co-rimozione	SI	Contaminante	Contaminate	NO
H <sub>2</sub> O vapore co-rimozione	NO	SI	SI	NO
O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> Co-rimozione	NO	NO	Possibile	Parziale

### 5.2.1 Lavaggio in acqua (Water scrubbing)

L'acqua è il solvente più comune. Il biogas è compresso al fondo di una colonna che contiene al suo interno materiale impaccato per migliorare il contatto tra il gas e il liquido e dove incontra un flusso continuo d'acqua in senso opposto.

Data la maggiore solubilità della CO<sub>2</sub> in acqua rispetto al CH<sub>4</sub>, il flusso di acqua in controcorrente dissolve la CO<sub>2</sub>, lasciando passare il biometano alla parte alta della colonna. Il lavaggio in acqua serve anche per la rimozione dell'H<sub>2</sub>S anch'esso solubile in acqua.

L'acqua arricchita di CO<sub>2</sub> è portata ad una flash tank dove la pressione è minore e la maggior parte del carbonio è rilasciato.

Il gas che esce dalle torri di lavaggio è ricco di metano e di acqua e quindi dovrà essere essiccato. In un processo non rigenerativo, la CO<sub>2</sub> esce del sistema con le acque reflue, all'interno delle acque reflue ci sono anche metano e acido solfidrico (Antonini, 2009; IEA, 2006).

Questo processo non rigenerativo di lavaggio in acqua è principalmente usato per il biogas proveniente da impianti di depurazione.

Nel processo rigenerativo, la CO<sub>2</sub> rimane sciolta nell'acqua e viene poi rilasciata in atmosfera da un serbatoio di desorbimento che utilizza un flusso di aria per trattare l'acqua.

Tuttavia, il desorbimento permette la fuga di una parte del CH<sub>4</sub>. Il vuoto può essere usato per favorire lo stripping in aria dell'acqua (trasferimento dei componenti volatili dall'acqua all'aria). Inoltre, nel processo rigenerativo, l'acqua viene raffreddata (la CO<sub>2</sub> è più solubile in acqua



fredda) e inviata alla colonna di assorbimento. La presenza di H<sub>2</sub>S crea dei problemi di corrosione pertanto risulta opportuno eliminarla dal biogas prima di immetterlo nel sistema.

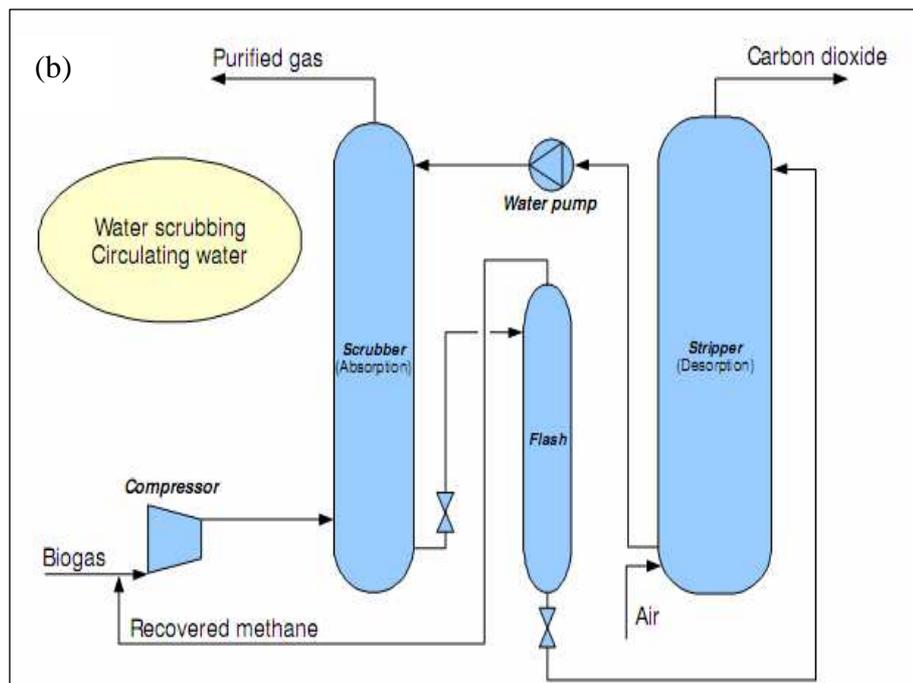
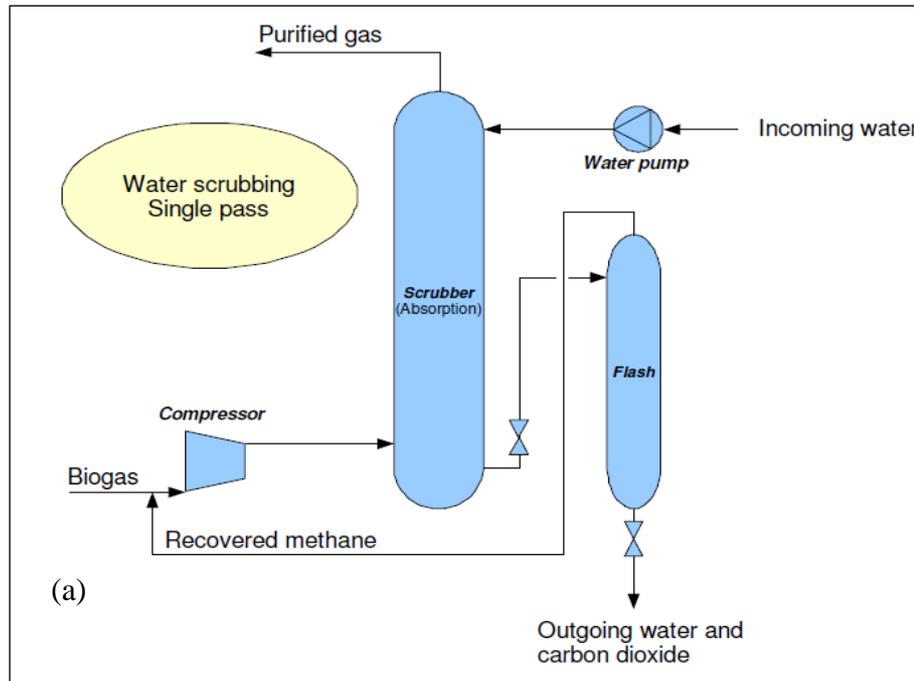


Figura 5 – Passaggi schematici del lavaggio in acqua (water stripping) non-rigenerativo (a) e rigenerativo (b)

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 48 di 66</p>
--	--	------------------------------------

### 5.2.2 Solventi organici

Al posto dell'acqua un solvente organico, come il glicole etilenico, può essere utilizzato per l'assorbimento del biossido di carbonio, (Seloxol® e Genosorb® sono i prodotti in commercio). In questi solventi il biossido di carbonio e l'acido solfidrico sono più solubili del metano ed infatti il processo è lo stesso del lavaggio in acqua rigenerativo, con la differenza che sia la CO<sub>2</sub> che l'H<sub>2</sub>S sono maggiormente solubili in questi solventi che non in acqua e questo porta ad un impianto di purificazione con dimensioni inferiori a parità di capacità produttiva.

Di contro questo processo richiede energia (calore, creazione di vuoto) per la rigenerazione del solvente.

Altri solventi organici che possono essere utilizzati al posto dell'acqua sono le ammine (monoetilamina, MEA e dimetilamina, DMEA) e il processo avviene a basse pressioni.

### 5.2.3 PSA (Pressure Swing Adsorption)

Il PSA è un sistema di purificazione per la rimozione del biossido di carbonio dal metano economico e altamente sicuro; tale processo si basa principalmente sull'adsorbimento fisico dei gas attraverso adsorbenti specifici.

Ad alte pressioni, le molecole selezionate sono intrappolate in un mezzo adsorbente e successivamente rilasciate a basse pressioni. Il biogas passa attraverso zeoliti (polimeri cristallini), setacci molecolari di carbonio o carboni attivi, man mano che la pressione aumenta. A seconda dell'adsorbente e della pressione di operazione, possono essere adsorbiti la CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e il N<sub>2</sub>. L'acqua liquida e il solfuro di idrogeno sono contaminanti per questo processo e devono essere rimossi a monte.

I processi PSA tipicamente generano CH<sub>4</sub> con il 97 % di purezza. Questo processo di riqualifica richiede 4 fasi: aumento della pressione, adsorbimento, depressurizzazione e rigenerazione.

L'aumento della pressione è ottenuto equilibrando la pressione con un recipiente che realizza una fase di depressurizzazione. L'aumento finale della pressione è causato per l'iniezione di biogas.

Durante l'adsorbimento, la CO<sub>2</sub>, e/o N<sub>2</sub> e/o O<sub>2</sub> sono assorbiti dal mezzo adsorbente e all'uscita dell'unità viene raccolto il CH<sub>4</sub>. Prima che avvenga la saturazione del mezzo, il biogas è inviato

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 49 di 66</p>
--	--	------------------------------------

ad un altro recipiente La depressurizzazione è fatta per equalizzazione con un secondo recipiente di pressurizzazione.

La rigenerazione invece viene fatta a pressione atmosferica, rilasciando un gas che contiene un'alta concentrazione di CH<sub>4</sub> per essere rimesso in circolo. Il vuoto è quindi applicato al recipiente per assorbire la maggior quantità di CO<sub>2</sub> e scaricarla in atmosfera. Questo gas di scarico contiene ancora una concentrazione importante di CH<sub>4</sub>, e può essere bruciato. A questo punto si ripete il ciclo con l'immissione di biogas fresco per essere riqualificato.

I processi PSA moderni sono stati sviluppati in processi più rapidi in cui è possibile trattare velocemente il gas ed è necessario solo 1/15 dell'unità convenzionale. Inoltre, questa nuova tecnologia è ritenuta vantaggiosa dal punto di vista dei costi, con un abbattimento alla metà dei costi rispetto, alla tecnologia convenzionale.

In pratica dai dati riportati di uno dei maggiori fornitori si ricava che un impianto PSA può operare al 40% della capacità nominale di produzione.

#### **5.2.4 Distillazione criogenica o separazione criogenica (Cryogenic Separation)**

A pressione atmosferica, il metano condensa a -161,6 °C e la CO<sub>2</sub> ghiaccia a -78,5 °C. Questo permette la separazione il biossido di carbonio dal biogas in fase liquida raffreddando il gas misto a pressioni elevate che assicurano alla CO<sub>2</sub> di condensare in fase liquida e non solida, si ha quindi separazione del gas in due fasi differenti. Quando anche il CH<sub>4</sub> è condensato, può essere rimosso anche l'azoto che ha un punto di congelamento più basso e questo è un vantaggio per il trattamento del biogas proveniente da discariche.

Tuttavia è più conveniente rimuovere prima l'H<sub>2</sub>S e il vapore acqueo per evitare l'intasamento di tutto il sistema. La distillazione criogenica è ancora una tecnologia allo stato di impianti pilota.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 50 di 66</p>
--	--	------------------------------------

### 5.2.5 Tecnologia a membrane

I processi di separazione della CO<sub>2</sub> con membrane polimeriche o inorganiche sono da ritenersi più efficienti rispetto ai processi precedentemente descritti (Damle and Dorchak, 2001; Xu et al., 2001).

Il metodo di separazione con membrane presenta numerosi vantaggi, incluso un costo inferiore rispetto alle altre tecniche utilizzate, una facilità di mantenimento (essendo flessibile) e inoltre non crea inquinamento. Secondo quanto presentato in Anon 2008, la maggior parte degli impianti di purificazione svedesi utilizza il lavaggio ad acqua basato su adsorbimento chimico, che produce una grande quantità di acque reflue, e richiede un elevato investimento di capitali e un elevato consumo energetico, mentre dimostra una bassa efficienza nella cattura della CO<sub>2</sub>. Altre industrie usano altri metodi come PSA o adsorbimento chimico, con lo scopo di aumentare la cattura del biossido di carbonio, ma questo comporta numerosi problemi relativi all'immissione di inquinanti e al consumo energetico.

D'altro canto, se si utilizzano le membrane per la separazione della CO<sub>2</sub>, è necessario un pretrattamento per rimuovere le impurezze come vapore acqueo e H<sub>2</sub>S, fattore che purtroppo aumenta il costo del processo.

In generale la tecnica, relativamente nuova, utilizza membrane selettive per separare alcuni componenti dal flusso gassoso, come la CO<sub>2</sub> dai fumi (post-combustione), CO<sub>2</sub> dal gas naturale e dall'idrogeno (pre - combustione) oppure l'ossigeno dall'azoto.

Le membrane sono barriere semipermeabili che separano le sostanze attraverso vari meccanismi a seconda dei materiali con cui sono prodotte che possono essere organici (membrane polimeriche) o inorganici (carbonio zeolite ceraminciche o metalliche). Possono essere porose o non porose (dense).

Le principali caratteristiche delle membrane:

- permeabilità al flusso di uno specifico gas
- selettività verso un determinato gas

Una membrana con una elevata selettività è inevitabilmente poco permeabile e viceversa. Per esempio le membrane soluzione-diffusione in acetato di cellulosa (CA), che sono le più comuni in commercio, presentano una selettività CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> di 12-15 in condizioni operative che è troppo bassa e non competitiva con il PSA in accordo con la simulazione di Baker, 2002.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 51 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Baker afferma inoltre che la tecnologia a membrane è vantaggiosa su piccola (meno di 6000 Nm<sup>3</sup>/h) o media scala (6000–50,000 Nm<sup>3</sup>/h) se la purezza del prodotto ottenuto non risulta essere limitante.

Le membrane con un miglior compromesso tra selettività e permeabilità sono desiderabili, per minimizzare la perdita di metano e ottenere una elevata qualità del gas. Alle membrane è anche richiesto di operare a elevate pressioni e in presenza di vapore acqueo.

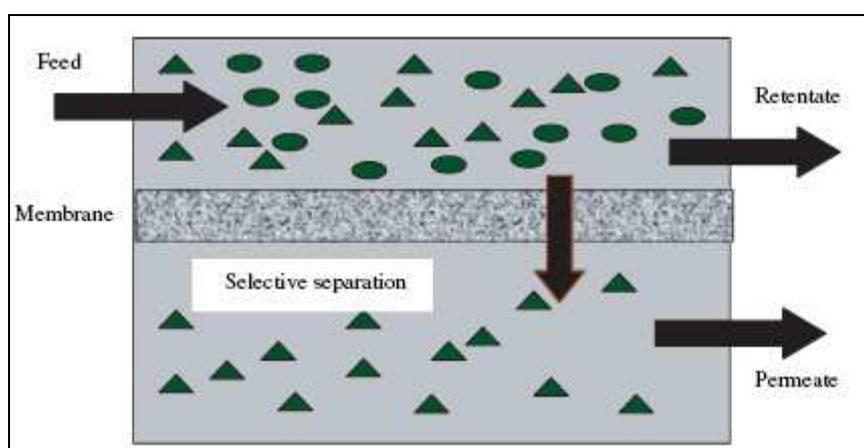


Figura 6 – Schema di una membrana (Olajire, 2010)

La tecnologia a membrane, diffusasi negli ultimi venti anni, si sta sviluppando velocemente. Le applicazioni industriali attuali sono dominate dalle membrane polimeriche (organiche). Ricerche recenti sono indirizzate allo sviluppo di membrane inorganiche vista la loro applicabilità in nuovi campi di sviluppo tecnologico.

Il meccanismo della separazione dei gas con membrane è legata al concetto che molecole di taglia differente hanno una diversa permeabilità attraverso le membrane. Altri fattori importanti che permettono la separazione sono la differenza di pressione tra i due lati della membrana e la temperatura dei gas presenti. Il biossido di carbonio e l'acido solfidrico attraversano la membrana, mentre il metano è ritenuto dalla parte interna.

Le alte perdite di metano generate dal sistema di membrane potrebbero contribuire ad aumentare i costi di questo processo: tuttavia le perdite di metano inerenti ai sistemi di membrane potrebbero non considerarsi uno svantaggio nel campo della purificazione del biogas considerando la possibilità di utilizzare i reflui (permeato) per fornire energia all'impianto di digestione anaerobica.

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 52 di 66</p>
---	--	------------------------------------

Ci sono due processi fondamentali differenti per la separazione della CO<sub>2</sub> con le membrane: il primo consiste nella separazione dei gas ad alta pressione con fase gassosa da entrambi lati della membrana (membrane a secco), un secondo processo a bassa pressione (prossima a quella atmosferica), con una fase liquida e una gassosa dove liquido assorbe le molecole che diffondono attraverso la membrana, questo processo si è sviluppato solo recentemente e non vi sono ancora dati (Persson et al., 2006; IEA Bioenergy, 1999).

Numerosi autori negli ultimi anni hanno dimostrato la potenzialità nell'uso delle membrane:

Schell and Houston (1983) hanno riportato nel processo di trattamento del biogas l'uso di membrane commerciali di acetato di cellulosa a spirale. I test di permeazione sono stati condotti per 18 mesi su un impianto capace di processare 60 m<sup>3</sup>/h di biogas a pressioni di 17-30 bar. Tre configurazioni diverse sono state proposte per ottenere metano al 96.5 % (v/v)

Roehr e Wimmerstedt (1990) hanno sperimentato due membrane commerciali in acetato di cellulosa e polisulfone rivestito di silicone. Solo un processo di deumidificazione è stato usato per il pre-trattamento del gas. L'impianto pilota da loro utilizzato ha operato con una portata di gas di 15 m<sup>3</sup>/h e ad una pressione di 10-35 bar.

Stern et al. (1993) hanno realizzato una serie di test di corta e lunga durata (1000 ore) su biogas proveniente da un impianto di trattamento dei reflui. L'impianto processava 3.4 m<sup>3</sup>/h di biogas e operava ad una pressione di 55 bar. Durante i test si è scoperto che i componenti secondari hanno danneggiato le fibre creando considerevoli problemi di deterioramento nella performance di separazione.

Diversi studi hanno riportato che i polimeri vetrosi (glassy polymers), principalmente poliammidi e acetato di cellulosa possono essere altamente selettivi, tuttavia il fatto che il biogas sia composto di altre sostanze può avere effetti negativi sui processi di separazione della CO<sub>2</sub> e nella stabilità della membrana. Inoltre queste membrane non possono essere usate a temperature sopra i 100°C e a temperature vicine o superiori a quella di transizione vetrosa (T<sub>g</sub>) si ha una maggiore mobilità della catena e conseguente diminuzione della selettività. Molti strumenti sono adatti a lavorare a temperature intorno ai 800°C e pochi sono i materiali atti a sopportare tali temperature

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 53 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Polimeri aromatici interconnessi con anelli eterociclici, come polibenzossiazoli (PBO) e polibenzotiazoli (PBT), hanno tale per cui la membrana potrebbe portare a grandi differenze nella mobilità di penetranti a seconda della loro dimensione, e, quindi, ad alta selettività. Sono in fase sperimentale e studiate dal gruppo della Hanyang University di Seul. Queste membrane preparate con “riarrangiamento termico” (TR) hanno dimostrato eccellenti prestazioni.

Deng e Hagg nel 2010 hanno cercato di dimostrare e ottimizzare l’uso di membrane utilizzando una miscela di polivinilamine/polivinilalcol (PVAm/PVA), risultata altamente selettiva e permeabile. La CO<sub>2</sub> reagendo con il vapore acqueo attraversa la membrana sotto forma di ione HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (trasporto facilitato). L’umidità relativa dell’ambiente di separazione è un fattore importante, così come la pressione di inizio.

### **5.3 Le diverse tipologie di membrana**

#### **5.3.1 Membrane polimeriche**

Il trasporto delle molecole gassose attraverso una membrana polimerica avviene attraverso un meccanismo di soluzione-diffusione.

Le membrane polimeriche sono suddivise in plastiche o vetrose, sulla base della temperatura a cui lavorano in relazione alla temperatura di transizione vetrosa (T<sub>g</sub>) che è quella temperatura al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso.

Le membrane plastiche operano sopra la T<sub>g</sub> e sono in grado di riorganizzarsi su una scala di tempo significativo e di solito sono in equilibrio termodinamico; di contro le membrane vetrose lavorando al di sotto del T<sub>g</sub>, hanno un tempo di riarrangiamento molto lungo e non raggiungono mai le condizioni di equilibrio termodinamico.

Quello che è richiesto alla membrana è di essere selettiva e permeabile allo stesso tempo, mentre solitamente una membrana altamente permeabile tende ad essere poco selettiva e viceversa. Questo limite è quello che ha portato la ricerca scientifica verso continui sviluppi di nuove tipologie di membrane polimeriche sempre più selettive e permeabili (Powell and Qiao, 2006; Olajire, 2010).

	<p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p>	<p>Rev. 0</p>
		<p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Pag. 54 di 66</p>

### 5.3.2 Membrane inorganiche

Vi sono due categorie di membrane inorganiche sulla base della struttura: porose e non porose (o dense). Le membrane non porose sono costituite da un sottile foglio di metallo (palladio e sue leghe) o elettroliti solidi come lo zirconio e sono altamente selettive per idrogeno o ossigeno. Il passaggio del gas avviene attraverso il meccanismo di soluzione-diffusione o sulla carica delle particelle. Nelle membrane inorganiche porose un sottile strato poroso è fuso su un metallo poroso o su un supporto ceramico, che offre rigidità ma di contro una bassa resistenza al passaggio. Sono economiche ma poco selettive. Allumina, carbonio, vetro, titanio, zeolite e zirconio sono le membrane porose maggiormente usate supportate da differenti substrati ( $\alpha$ -allumina,  $\gamma$ -allumina, acciaio inossidabile, zirconio, zeolite). Modificare la struttura dei pori può incrementare e migliorare la permeazione, questo attraverso la modificazione funzionale dei legami covalenti di uno strato con composti funzionali aventi affinità chimica alta con la  $CO_2$ . Queste modifiche possono incrementare le prestazioni cambiando le dimensioni dei pori e promuovendo una eventuale interazione specifica tra la superficie della membrana e la molecola da separare.

La bassa permeabilità delle membrane dense rispetto a quelle porose limita la loro applicazione alla separazione di molecole molto piccole (idrogeno tipicamente)

I meccanismi di diffusione che si possono attuare sono mostrati in figura sottostante tratta da Shekhawat *et al.*, 2003.

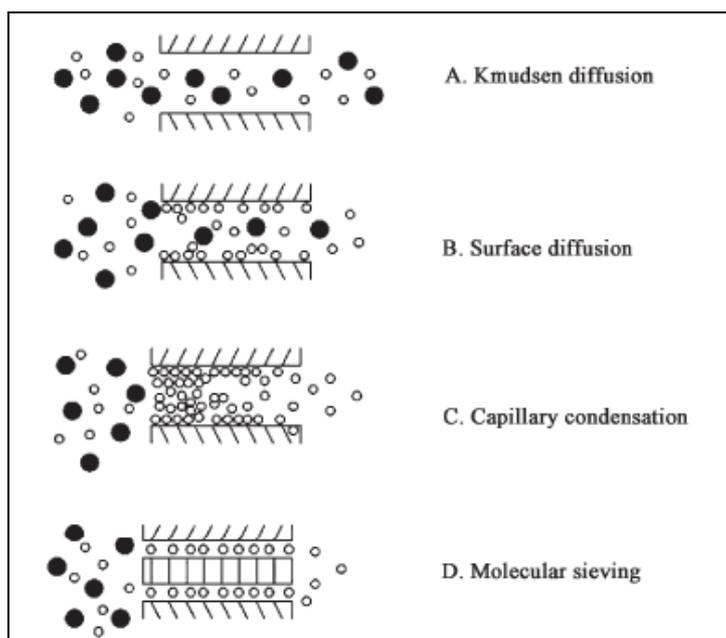


Figura 7 – Schema dei meccanismi di diffusione delle molecole attraverso una membrana

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 55 di 66</p>
--	--	------------------------------------

### 5.3.2.1 Membrane di allumina

La struttura generale mesoporosa dell'allumina impone che il trasporto all'interno delle membrane avvenga con il meccanismo di diffusione di Knudsen (Figura 7, A). L'allumina è un buon supporto quando si lavora ad alte temperature fino a 1000°C in virtù delle sue caratteristiche strutturali, chimiche e termiche. In letteratura poco è riportato in merito alle membrane appartenenti a tale tipologia per la separazione della CO<sub>2</sub> dal metano, a differenza di quanto accade per le membrane a zeolite che attualmente sono quelle maggiormente studiate.

Queste membrane sono invece molto trattate per quanto riguarda altri tipi di selezione, come nel caso infatti della separazione dell'idrogeno.

Alcuni tentativi sono stati compiuti per modificare la selettività dell'allumina verso la CO<sub>2</sub> ma con poco successo.

### 5.3.2.2 Membrane al carbonio

Sono prodotte per pirolisi di polimeri, la temperatura varia tra i 500 e i 1000°C in funzione del tipo di materiale precursore e della performance di separazione richiesta (Shekhawat, 2003; Yang et al., 2008). La pirolisi di composti polimerici porta alla formazione di carbonati con pori di dimensioni molto piccoli che rendono possibile la separazione di molecole con dimensioni simili. Il meccanismo di trasporto è quello del setaccio (molecular sieves). Le prestazioni di sono influenzate dai polimeri iniziali utilizzati, dal metodo di preparazione e dal processo di pirolisi.

La stabilità meccanica può essere implementata dall'uso di un supporto poroso (come la  $\alpha$ -allumina) o da un foglio di carbonio.

### 5.3.2.3 Membrane a zeolite

La zeolite è un alluminosilicato cristallino che presenta porosità uniforme (tra 0.3 e 1 nm). La presenza di questi pori o cavità la rende materiale eccellente, con un' elevata abilità nella selezione delle molecole adsorbite sulla base della taglia e della polarità. La separazione avviene sia per diffusione superficiale sia per setacciamento molecolare (Figura 7, B,C).

Membrane di zeolite, come ZSM-5 (Kusakabe et al., 1996), Y type (Kusakabe et al., 1997), silicalite (Lin et al., 2000), A type (Aoki et al., 2000), P type (Dong and Lin, 1998), modernite (Bernal et al., 2000), e silicoalluminofosfato (Poshusta *et al.*, 2000) sono state sintetizzate su

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 56 di 66</p>
--	--	------------------------------------

supporti porosi. Tipicamente il potere di adsorbimento dei diversi gas aumenta in questo ordine: H<sub>2</sub> < CH<sub>4</sub> < N<sub>2</sub> < CO<sub>2</sub> (Poshusta *et al.*, 2000).

## 6 CONTENUTO ENERGETICO DEL BIOMETANO

Il contenuto energetico del biometano deve essere al di sopra di un determinato punto specifico può essere espresso come il contenuto di metano, l'indice di Wobbe, il potere calorifico superiore (PCS) o potere calorifico inferiore (PCI).

L'indice di Wobbe è una misura della densità energetica utilizzata in genere per valutare l'interscambiabilità dei gas combustibili. Il valore calorifico superiore è definito come la quantità totale di energia per la combustione presente nel gas, e il valore calorifico inferiore è la quantità di energia utilizzabile di un gas. Quest'ultimo è l'energia rilasciata per la combustione dei gas senza considerare l'energia del vapore acqueo nei gas esausti. In tabella 15 si presentano le densità energetiche minime per l'iniezione in rete.

Tabella 15- Minimo contenuto energetico nel biometano per iniezione in rete

<b>Locazione</b>	<b>Contenuto minimo di energia</b>
Svizzera	96 % metano
Francia	34.2 MJ/nm <sup>3</sup> PCS
Svezia	11 kWh/nm <sup>3</sup> PCI
Germania	87 % metano
British-Columbia	36MJ/nm <sup>3</sup> PCS (95.5% metano)
Michigan	93.5 % metano

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 57 di 66</p>
--	--	------------------------------------

## **7 DATI COMPARATIVI DEI COSTI DEI SISTEMI DI RIQUALIFICA**

Da uno studio condotto nel 2008 per Electrigaz Technologies Inc., sono stati confrontati diversi impianti installati a livello mondiale (principalmente U.S.A. e diversi paesi europei) per il trattamento di riqualifica del biogas ed è stata effettuata una stima del prezzo.

Lo studio è stato fatto attraverso diverse interviste, preventivi e revisioni bibliografiche dei più recenti studi svolti in quest'area.

Per assicurare un confronto più adeguato i costi di riqualifica includono:

- Efficienza dell'estrazione del metano
- Sistema energetico di utilizzo
- Costo di capitale: pulizia, riqualifica, controllo, condizionamento del gas, opere civili, ingegneria, connessione in rete, odorizzazione.
- Operazione e manutenzione: mano d'opera, uso energetico, manutenzione, solventi o sostanze chimiche, disposizione dei chimici, e
- Costi di lavaggio per il H<sub>2</sub>S

In questo studio non sono stati inclusi i costi di fattori esterni come: consumo d'acqua, inquinamento dell'aria e altri possibili danni all'ambiente. Dato che gli impatti variano ampiamente a seconda del tipo di tecnologia sarebbe difficile confrontare l'effetto monetario di questi aspetti per i diversi impianti di riqualifica del biogas.

La media di 6.76 \$/GJ è stata calcolata per default dagli impianti con una portata di flusso di biogas nell'intervallo da 200 a 400 nm<sup>3</sup>/h con una composizione di H<sub>2</sub>S composta tra 1500-2500 ppm e con poca distanza ai punti di collegamento della rete di gas (figura).

È importante sottolineare che un'importante frazione dei costi (>20%) è corrispondente a specifici costi di tasse della parte di ingegneria. Si presume che questi costi si ridurranno con il progresso delle tecnologie in questo settore.

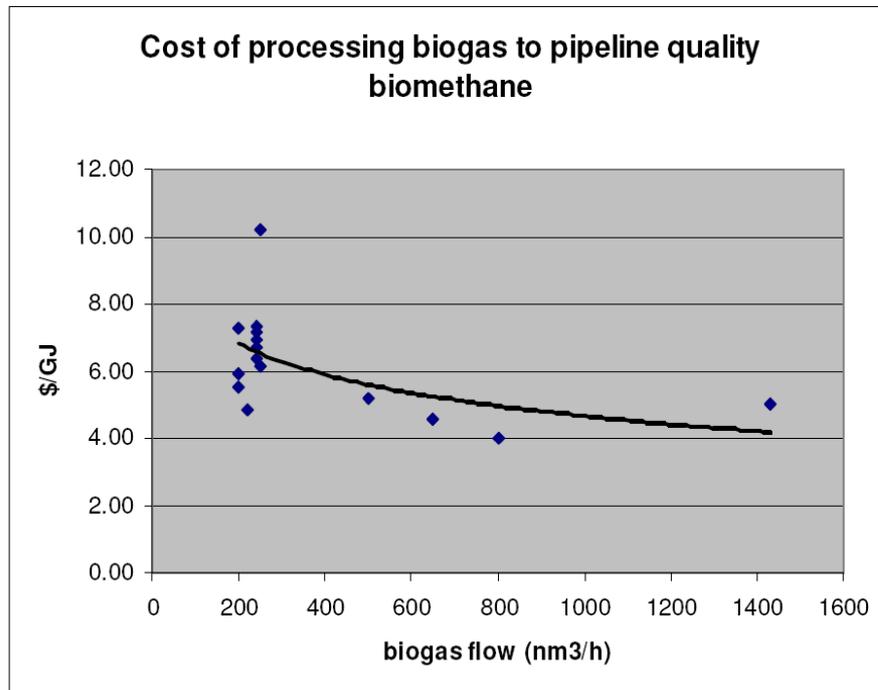


Figura 8. Costo di riqualificazione del biogas

La tabella seguente presenta un riassunto del costo medio della produzione di biometano in quei paesi europei che presentano standard e che usano questa fonte di energia rinnovabile da molti anni.

 <b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE</b> <b>E SERVIZI AVANZATI</b>	<b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b>  <b>LAB 023 R 333</b>	Rev. 0
		Pag. 59 di 66

Tabella 16 - Stima costo medio di riqualifica (240 Nm<sup>3</sup>/h)

Progetto	Paese	Portata di Biogas (m <sup>3</sup> /h)	Anno	Costo (\$/GJ)	Tipo	Tecnologia
Uppsala	Svezia	200	2000	5.52	Impianto	Lavaggio ad acqua
Scenic View	USA	280	2007	4.84	Impianto	RPSA
gromma	Svezia	800	2001	3.97	Impianto	PSA
King Country wwtp	USA	1429	1987	5.04	Impianto	Lavaggio ad acqua
NSR Helsinborg	Svezia	650	2008	4.57	Impianto	Lavaggio ad acqua
Wrans						
Gunnarstorp		500	2006	5.20	Impianto	PSA
Helsinborg WWTP	Svezia	250	2008	6.12	Impianto	Lavaggio ad acqua
Kalmar	Svezia	200	2008	7.25	Impianto	Assorbimento chimico
SGC142		240	2003	6.95	Studio	--
Biomil	Svezia	240	2008	7.32	Studio	--
Metener		200	2006	5.90	Fornitore	Lavaggio ad acqua
Molecular Gate		240	2008	6.72	Fornitore	PSA
Carbotech		250	2008	10.18	Fornitore	PSA
QuestAir 1 stage		240	2008	6.38	Fornitore	RPSA
QuestAir 2 stages		240	2008	7.15	Fornitore	RPSA
	Stima del costo medio di riqualifica : \$ 6.21/ GJ Stima del costo inferiore a 400 m <sup>3</sup> /h : \$ 6.76/ GJ					

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 60 di 66</p>
--	--	------------------------------------

## 8 BIBLIOGRAFIA

Alonso-Vicario A., Ochoa-Gómez j.R., Gil-Río S., Gómez-Jiménez-Aberasturi O., Ramírez-López C.A., Torrecilla-Soria J. and Domínguez A., (2010). Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 134: 100–107

Anderson M., Lin Y.S. (2010). Carbonatic-ceramic dual phase membrane for carbon dioxide separation. *Journal of Membrane Science* 357:122 – 129

Antonini E. (2009). Il biogas diventerà biometano. *Energia Rinnovabile: Supplemento all'Informatore agrario* 40: 15-19

Baker R.W., (2002). Future directions of membrane gas separation technology, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41: 1393–1411

Balsari P., Dinuccio E., Gioelli F. (2009). Valutazione energetica e ambientale di impianti di digestione anaerobica: primi risultati emersi dal progetto Eu-AgroBiogas. Atti del IX Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Ingegneria Agraria. (In press). Also online: [www.aiia2009.it/CD/pdf/10-17](http://www.aiia2009.it/CD/pdf/10-17)

Balsari P., Menardo S., Gioelli F., Dinuccio E. (2009). Lo sviluppo del biogas in alcuni paesi europei. *L'informatore Agrario* 33: 32-34

Beil M., Hoffstede U., Klaas U. (2009). Biogasaufbereitung in Deutschland und Europa-ein Blick ueber den Tellerrand, *energie | wasser praxis* 1: 44–49.

Berndes G., Hoogwijk M., van den Broek R. (2003). The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy* 25: 1 – 28

Biogas Barometer (2008). *Le Journal des Energies Renouvelables*. 186: 45–59

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 61 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Brunetti A., Scura F., Barbieri G., Drioli E., (2010). Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*. 359: 115-125

Colonna N., Alfano V., (2010). Quanto biogas si può produrre in Italia. *Energia Rinnovabile, Supplemento a L'Informatore Agrario* 11:13-17

CRA (Unità di Ricerca per le Produzioni Legnose Fuori Foresta) sito web: <http://www.populus.it>

CRPA (2008). *Energia da Biogas. Prodotto da effluenti zootecnici, colture dedicate e di scarto*. AIEL eds. 104 pp. Also On line: [www.crpa.it](http://www.crpa.it)

CRPA (2009). *Studio di fattibilità della filiera del biometano da effluenti zootecnici e/o da discarica per autotrazione/immissione in rete*. Regione Piemonte

CRPA (2008). *Energia dal biogas. Prodotto da effluenti zootecnici, biomasse dedicate e di scarto*. Manuale pratico. AIEL 1- 103 pp.

Damle A. S., Dorchak T. P., 2001. Recovery of carbon dioxide in advanced fossil energy conversion processes using a membrane reactor. *Journal of Energy and Environment Research*, 1(1): 77–89.

Deng L., Hagg M.B., (2010). Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO<sub>2</sub> facilitated transport membrane. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4 (4): 638-646

Direttiva 2007/2/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 14 marzo 2007 che istituisce un'Infrastruttura per l'informazione territoriale nella Comunità europea (Inspire).

Direttiva 2009/28/CE del Parlamento europeo e del consiglio del 23 aprile 2009 sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE

EurObserv'ER 2008. *Le baromètre du biogas - Systèmes solaires*, n. 186, Luglio 2008

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 62 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Faaij A.P.C. (2006). *Bio-energy in Europe changing technology choices*. Energy policy 34: 322-342

Electrigaz Technologies Inc., (2007) Feasibility study – Anaerobic digester and gas processing facility in the Fraser Valley, British Columbia.

Electrigaz Technologies Inc., (2008). Feasibility Study – Biogas upgrading and grid injection in the Fraser Valley, British Columbia. Final Report

ENEA (2009). Ricerca sistema elettrico- Censimento potenziale biomasse, metodo di indagine, atlante biomasse su WEB-GIS. Report RSE/2009/167.

ENEA (2010a). Accordo di Programma MSE-ENEA – Ricerca di sistema elettrico. Risultati del primo anno di attività. ENEA

ENEA (2010b). Rapporto Energia Ambiente – Analisi e Scenari 2009. ENEA

Facciotto G., (2010). Biomasse: Prospettive di sviluppo delle colture dedicate alla valorizzazione energetica. Atti del Seminario Agroenergia. Rivalta Scrivia 3/12/2010.

Favre E., Bounaceur R., Roizard D. (2009). Biogas, membranes, and carbon dioxide capture. Journal of Membrane Science 328: 11-14.

Gioelli F., Balsari P., Dinuccio E. (2009). Recupero del biogas dalla vasca di stoccaggio del liquame digerito per mezzo di una copertura flottante Atti del IX Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Ingegneria Agraria. (In press). Also online: [www.aiia2009.it/CD/pdf/10-8](http://www.aiia2009.it/CD/pdf/10-8)

Harasimowicz M., Orluk P., Zakrzewska-Trznadel G., Chmielewski A.G. (2007). Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. Journal of Hazardous Materials 144: 698 – 702

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 63 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Holm-Nielsen J., Seadi T.A., Oleskowicz-Popiel P., (2009). The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology* 100 (22): 5478–5484

Hoogwijk M., Faaij A., van den Broek R., Berndes G., Gielen D., Turkenburg W., (2003). Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. *Biomass and Bioenergy* 25 (2): 119–133.

IEA Good Practice Guideline (2007). Bioenergy Project Development and Biomass Supply. Also On line at <http://www.iea.org>

IEA (2006) World Energy Outlook. International Energy Agency, Paris

IEA Bioenergy (1999). Biogas upgrading and utilization. Task 24-Energy from biological conversion of organic wastes. Also Online at <http://www.iea-biogas.net/Dokumente/Biogas%20upgrading.pdf>

IPCC. Climate Change 2007: mitigation of climate change (2007). Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report. Cambridge University Press. Also online: [www.ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/wg3/en/contents.html](http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg3/en/contents.html)

Kaltschmitt M., Thran D., Smith K. R. (2004). Renewable Energy from Biomass Encyclopedia of Physical Science and Technology. 203-228

Lücke W., Nelles M. (2006) Life-cycle-assessment of industrial scale biogas plants.

Makaruk A., Miltner M., Harasek M., (2010). Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology* 74 : 83–92

Menardo S., Balsari P., (2010) a. Con trattamenti biologici o fisici la biomassa produce più biogas. *Supplemento a L'Informatore Agrario* 11: 19-22

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 64 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Menardo S., Balsari P., (2010)b. I trattamenti per aumentare la resa in biogas delle biomasse. Supplemento a L'Informatore Agrario 17: 28-31

Moller B.F., Assadi M., Potts I., (2006). CO<sub>2</sub>-free power generation in combined cycles- Integration of post-combustion separation of carbon dioxide in the steam cycle. Energy 31: 1520 – 1532

Motola V., (2010a). Atlante delle biomasse, un database a portata di click. Energia Rinnovabile, Supplemento a L'Informatore Agrario 11:28-30

Motola V., (2010b). Il database della biomassa disponibile in Italia. Energia Rinnovabile, Supplemento a L'Informatore Agrario 28: 49-51

NESDIS, (2009) Global Warming. On line at: <http://lwf.ncdc.noaa.gov>.

Neubarth, J., and Kaltschmitt, M., (2000). “Renewables in Austria — Systemtechnology, Potentials, Economics, Environmental Aspects,” Springer, Vienna, Austria. (In German.)

Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H. (2007) A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy 32: 3238 – 3247

Parka H.B., Hana S.H., Junga C.H., Leea Y.M., Hill A.J., (2010) Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO<sub>2</sub> separation. Journal of Membrane Science 359: 11–24.

Olajire A.A. (2010). CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications -A review. Energy 35: 2610-2628

O'Neill BC, Oppenheimer M. (2002). Climate change: dangerous climate impacts and the kyoto protocol. Science 296 (5575):1971- 2.

Osorio J, Torres J.C., (2009). Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. Renewable Energy 34: 2164-71

 <p><b>FN S.p.A.</b>  <b>NUOVE TECNOLOGIE  E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 65 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Persson M., Jonsson O., Wellinger A., (2006). Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. IEA Bioenergy, Task 37-Energy from Biogas and Landfill Gas.

Persson M (2007) Biogas upgrading and utilization as a vehicle fuel. European biogas workshop: The future of biogas in Europe III. PDF accessed on 02/27/2008 at [http://www.ramiran.net/doc07/Biogas%20III/Margareta\\_Persson.pdf](http://www.ramiran.net/doc07/Biogas%20III/Margareta_Persson.pdf).

Piccinini S. (2008). Il biogas in agricoltura: la situazione in Italia. Mondo Macchina 9: 18-20

Powell C.E., Qiao G. G. (2006) Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases Journal of Membrane Science 279: 1–49

Rootzen J.M., Berndes G., Ravindranath N.H., Somashekar H.I., Murthy I.K., Sudha P., Ostwald M. (2010). Carbon sequestration versus bioenergy: A case study from South India exploring the relative land-use efficiency of two options for climate change mitigation. Biomass e Bioenergy 34:116-123

Ruggeri B., Zitella P., Goretti M., Scaletta A. (2008) H<sub>2</sub> da fermentazione di biomasse con popolazioni batteriche miste. Prima parte. LA tecnologica 49-55

Shekhawat D, Luebke D R, Pennline HW, 2003. A review of carbon dioxide selective membranes—A topical report. National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy.

Shen J., Wu L., Wang D., Gao C., (2008). Sorption behavior and separation performance of novel facilitated transport membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. Desalination 223: 425–437

Stewart C., Hessami Mir-Akbar (2005) A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. Energy Conversion and Management 46: 403–420

 <p><b>FN S.p.A.</b> <b>NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI</b></p>	<p><b>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</b></p> <p><b>LAB 023 R 333</b></p>	<p>Rev. 0</p> <p>Pag. 66 di 66</p>
--	--	------------------------------------

Tippayawong N., Thanompongchart P. (2010). Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in a packed column reactor. *Energy* 34 (12): 4531-4535

Weiland P. (2010). Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiological Biotechnology* 85:849-860

Xu Z., Wang J., Chen W., Xu Y., 2001. Separation and fixation of carbon dioxide using polymeric membrane. In *Proceedings of 1st National Conference on Carbon Sequestration*, Washington, DC, 2001.

Yamasaki A. (2003). An overview of CO<sub>2</sub> mitigation options for global warming e emphasizing CO<sub>2</sub> sequestration options. *J Chem Eng Jpn.* 36(4):361-75.

Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: a review. *J Environ Sci* 20:14-277

Zitella P., Sagnelli F., La Licata B., Boulanger A. (2010) Da biomasse non solo metano, nel futuro c'è anche l'idrogeno. *Energia Rinnovabile Supplemento all'Informatore Agrario*11: 37--40