



RegioneLombardia

Fondo Europeo Agricolo per lo Sviluppo Rurale: l'Europa investe nelle zone rurali
PSR 2007-2013 Direzione Generale Agricoltura

Biometano

Tecnologie di upgrade,
norme e valutazioni economiche

Autori

Viola **Corbellini**

Gabriele **Insabato**

Francesca **Malpei**



POLITECNICO DI MILANO



POLO TERRITORIALE
DI CREMONA

Dip.Ing. Civile e Ambientale
DICA - Sez. Ambientale

Codice ISBN 978-88-97962-42-7

Attività cofinanziata dal PIANO DI SVILUPPO RURALE

Autori

Viola **Corbellini**

Gabriele **Insabato**

Francesca **Malpei**

La Fabbrica della Bioenergia

Politecnico di Milano - Polo Territoriale di Cremona

Via Sesto, 41 – 26100 Cremona

Tel +39 0372 567767 - Fax +39 0372 567701

Mail info@fabbricabioenergia.it

Web www.fabbricabioenergia.it

Tutti i diritti sono riservati.

Copia non destinata alla vendita.

Chiuso in redazione a Febbraio 2015

Grafica esterna: Andrea Ghidetti

Sommario

1. Introduzione.....	5
2. Requisiti del biometano per vari utilizzi: standard tecnici e normativi	9
Situazione Europea.....	9
Situazione Italiana.....	13
La situazione in altri Paesi	18
3. Caratteristiche qualitative del biogas.....	22
3.1 La digestione anaerobica	22
3.2 Produzione e composizione del biogas – Generalità.....	24
3.2.1 Metano e anidride carbonica	24
3.2.2 Contenuto energetico del biogas	27
3.2.3 Tenore di vapor acqueo.....	28
3.2.4 Tenore di H ₂ S	30
3.2.5 Tenore di NH ₃	30
3.2.6 Tenore di O ₂ ed N ₂	31
3.2.7 Tenore di silossani.....	31
3.2.8 Tenore di VOC.....	31
3.3 Biogas da discarica - Caratteristiche.....	32
3.4 Biogas da digestione fanghi e FORSU - Caratteristiche.....	33
3.5 Biogas da digestione agro-zootecnica e agro-industriale	34
4. Le tecnologie per l'upgrade del biogas.....	36
4.1 Tecnologie di rimozione di H ₂ O, H ₂ S ed altre componenti in traccia	37
4.1.1 Rimozione dell'umidità.....	37
4.1.2 Rimozione H ₂ S	37
4.1.2 Rimozione silossani.....	39
4.1.3 Rimozione idrocarburi alogenati	39
4.1.4 Rimozione aria/ossigeno	39
4.1.5 Rimozione ammoniacca	39
4.2 Tecnologie per la rimozione dell'anidride carbonica	40
4.2.1 Lavaggio ad acqua	40
4.2.2 Lavaggio chimico con ammine	45
4.2.3 Lavaggio fisico con solventi organici	46
4.2.4 PSA - Adsorbimento ad alta pressione.....	48
4.2.5 Separazione con Membrane.....	50
4.2.6 Separazione criogenica	53
4.3 Trattamento dell'Off-Gas.....	56
4.4 Considerazioni comparative.....	57
5. Casi di specie	60
5.1 Biometano da biogas da discarica: discarica di Malagrotta, Roma, Italia.....	60
5.2 Biometano da fanghi di depurazione: ZalavizWaterworks Company, Ungheria.....	61

5.3	Biometano da co-digestione scarti agro-alimentari: Bruck/Leitha Biogas plant, Austria	65
6.	<i>Incentivazione per la promozione dell'utilizzo del biometano</i>	67
6.1	Modalità di incentivazione per il biometano in Italia	67
6.1.1	Biometano immesso in rete	68
6.1.2	Biometano utilizzato nei trasporti	69
6.1.3	Biometano utilizzato nella cogenerazione ad alto rendimento	71
6.1.4	Riconversione di impianti biogas esistenti	71
7.	<i>Valutazioni di convenienza economica di impianti a biometano</i>	73
	<i>Glossario</i>	77
	<i>Bibliografia</i>	79

1. Introduzione

Ci sono diverse possibilità di utilizzare il biogas come risorsa di energia, le principali sono: combustione in caldaia, combustione in motori co-generativi con produzione di elettricità, raffinazione (o upgrade) a **biometano**, ovvero a sostituto del gas naturale (SNG) o del gas naturale compresso (CNG), di cui alla presente pubblicazione. Sono inoltre possibili altre trasformazioni chimiche del biogas, quali il reforming, per ottenere idrogeno (H₂) o syn-gas (Lau et al., 2011).

L'adozione di una modalità, o di un loro insieme bilanciato, dipende da fattori tecnici ed economici e, non di secondaria importanza, da aspetti ambientali, logistico - territoriali, sociali e culturali¹.

Tutti questi elementi sono, o dovrebbero essere, alla base dei piani e programmi energetici di medio lungo termine, opportunamente modulati e declinati ai diversi livelli amministrativi e delle conseguenti disposizioni legislative, di indirizzo, supporto e controllo delle realizzazioni ed obiettivi posti nei suddetti piani.

Il biometano, come il biogas, ha una storia di quasi 100 anni (Beil&Beyrich, 2013), infatti alcuni impianti di trattamento delle acque reflue, in Germania e Svizzera, operavano impianti di upgrade del biogas prodotto dalla digestione fanghi già tra gli anni '30 e gli anni '60, poi dismessi per motivi economici e fiscali.

Negli anni '80 furono realizzati diversi impianti, in Germania (Moenchengladbach, Stuttgart) Olanda (Tilburg, Wijster, Collendoorn), Nord America (Staten Island, Renton, Cincinnati e Houston) e Nuova Zelanda (Christchurch), per l'upgrade di biogas da discarica o digestione fanghi, di potenzialità comprese tra 60 e diverse centinaia di metri cubi di biometano all'ora.

A partire dagli anni '90, con esperienze quali quella delle aree di Linköping e Lille, si sviluppano progetti integrati, a marcato carattere territoriale, che utilizzano biogas da diverse fonti, per alimentare reti gas, veicoli e anche treni.

E' significativo sottolineare come queste due esperienze, sviluppatasi e consolidatesi su orizzonti temporali di 10 - 20 anni, siano state avviate per motivazioni principalmente legate al miglioramento della qualità ambientale delle aree (grazie alla sostituzione di bus a diesel pesantemente inquinanti con bus a biometano), con una precisa visione territoriale e strategica, evoluta verso un impiego razionale ed integrato del biogas, inizialmente prodotto principalmente da scarti di origine municipale e via incrementato con quello prodotto da altri soggetti (agricoli ed industriali) presenti nelle aree circostanti. Maggiori elementi su queste esperienze possono essere trovati in: <http://www.biogasmax.it/> o <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:275703/FULLTEXT02.pdf>.

L'aumento del numero di impianti e della capacità di upgrading a livello europeo (Figura 1.1) è stato significativo, a partire dal 2000 e ancor più dal 2007-2010, per effetto della progressiva introduzione di incentivi, fino al 2010 nella maggior parte dei Paesi principalmente indirizzati alla produzione di energia elettrica "verde".

In accordo ai dati pubblicati nell'ambito del progetto Green Gas Grids, supportato dal programma Intelligent Energy Europe (www.greengasgrids.eu e EBA, 2013), a metà del 2013 il biometano veniva prodotto in 14 Paesi europei, in oltre 230 impianti, per una capacità complessiva di $0,8 \times 10^{12} \text{ m}^3/\text{anno}$, a partire da biogas prodotto da discariche, digestori fanghi, digestori di rifiuti organici e FORSU, digestori agricoli/co-digestione e digestori di reflui industriali.

Delle due alternative di impiego, immissione in rete di gas naturale oppure impiego come combustibile per veicoli, la prima era in uso in 11 Paesi (AT, CH, DE, DK, FI, FR, LX, NL, NO, SE, UK) e la seconda in 12 (AT, CH, DE, DK, FI, FR, HU, IS, IT, NL, SE, UK), come prodotto puro o in miscela con gas naturale.

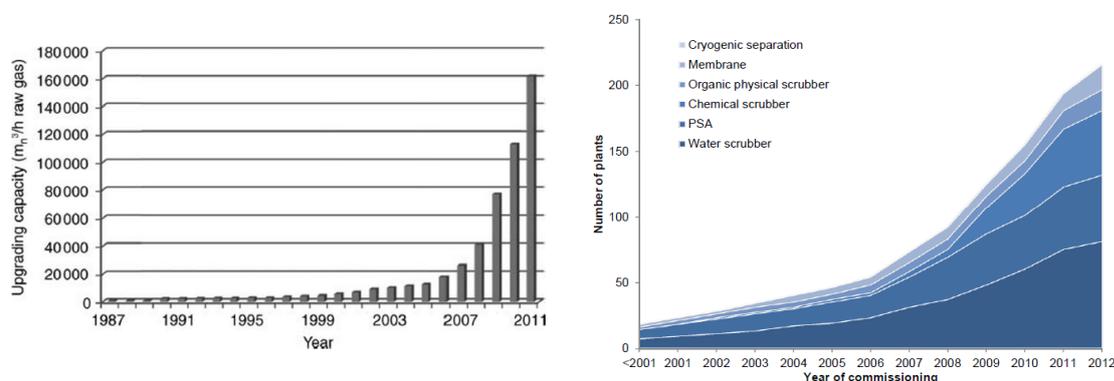


Figura 1.1: Capacità di upgrade in Europa [a] Beil&Beyrich, 2013]; numero e tipologia impianti [b] SCG, 2012].

¹ Ad esempio, nel caso dell'uso di gas naturale/biometano nei veicoli, riserve da parte degli utilizzatori in relazione ad aspetti di sicurezza, durata del rifornimento o, ove esistenti, presenza di limitazioni al parcheggio in luoghi.

Sempre secondo la European Biomass Association, il potenziale sviluppo del biometano all'orizzonte temporale 2020-2030 è secondo le seguenti ipotesi:

- il potenziale tecnico di produzione di biometano (da digestione anaerobica e syngas e contabilizzato come somma di quanto presente in forma grezza e purificata) dei 27 Paesi europei, a quell'orizzonte temporale, è compreso nell'intervallo 151 - 246·10¹² m³_n/anno, la differenza essendo costituita da un maggior o minor contributo delle coltivazioni energetiche (Energy crop);
- con adeguato supporto e impegno da parte istituzionale, si ipotizza che il 32-33% del potenziale minimo potrebbe essere conseguito in pratica, valore pari quindi a 48-50·10¹² m³_n/anno;
- di questo, un 40% (pari dunque a 18·10¹² m³_n/anno) si ipotizza venga destinato alla produzione di biometano e il restante 60% impiegato direttamente, senza purificazione, per riscaldamento e generazione di elettricità;
- non viene esplicitamente indicata la ripartizione di questo quantitativo sulla base all'origine (biogas e syngas). Tenendo conto delle percentuali relative delle biomasse che concorrerebbero ai suddetti valori (43,7% biomasse legnose; 7,3 % biomasse erbacee; 17,2% biomasse umide residue e 31,8 % Energy crop) si può però dedurre che il biometano da biogas ne rappresenti almeno il 40%². Ciò rappresenterebbe un incremento, in poco più di 15 anni, di circa un ordine di grandezza rispetto alla attuale situazione.

In Italia, con un generale ritardo rispetto ad altri Paesi europei o extraeuropei, nonostante diversi studi ed interventi in proposito (inter alia Piccinini, 2009; Regione Lombardia, 2011; Rota & Malpei, 2010) ed esperienze pioneristiche come quella dell'utilizzo del biogas della discarica di Malagrotta, Roma (Piccinno, 2006), si sta ora aprendo la strada dell'impiego di biometano per autotrazione o in rete, ai sensi del D.M. 5/12/2013.

Si noti che l'Italia gode di una situazione potenzialmente molto interessante per quanto riguarda il possibile utilizzo di Biometano come carburante per autotrazione, dal momento che il nostro Paese occupa la quarta posizione mondiale in termini di numero di automezzi alimentati a CH₄ (400.000 veicoli concentrati soprattutto in Emilia-Romagna, Marche e Veneto). Inoltre l'Italia, ed in particolar modo la Pianura Padana, è caratterizzata da una delle più estese ed articolate reti di gasdotti d'Europa.

Per l'Italia, il già citato progetto Green Gas Grids dell'EBA, stima, secondo propria metodologia una potenziale evoluzione del biometano complessivo come riportata in Figura 1.2:

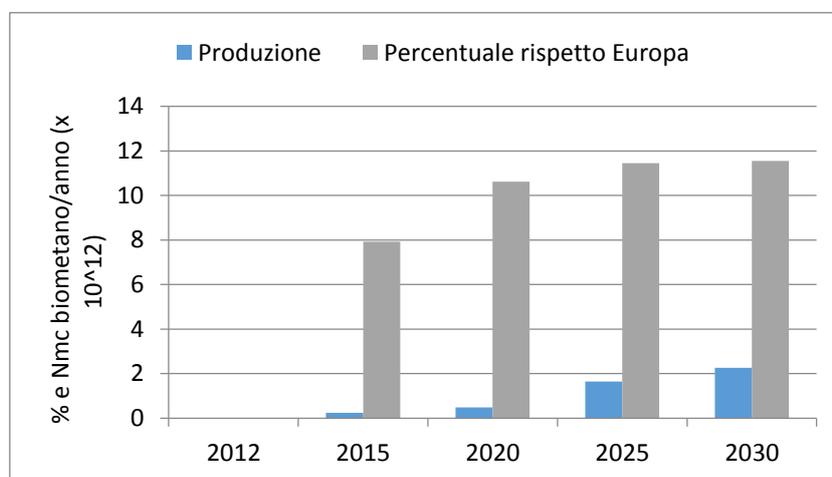


Figura 1.2: Previsione della produzione di biometano in Italia, secondo metodologia elaborata nel progetto Green Gas Grid (EBA, 2013) e relativa percentuale rispetto al totale dei 27 paesi EU.

Si tratta quindi, tanto a livello nazionale che europeo, di obiettivi molto ambiziosi che, se da una parte indicano rilevanti margini di espansione commerciale e sviluppo di questa applicazione, necessitano per contro di un quadro istituzionale e pianificatorio molto ben strutturato, che fissi e governi gli obiettivi da raggiungere a diversi intervalli temporali, in considerazione di tutti gli elementi citati ad inizio capitolo.

Al momento, per i nuovi impianti, il quadro normativo italiano, in attesa della entrata in vigore delle norme europee da emanarsi da parte del CEN (art.8, comma 9 D.M. 5/12/2013, vedi Capitolo 2) consente "le immissioni in rete al solo biogas derivante da digestione anaerobica di prodotti biologici e sottoprodotti ...", ma esclude "... le immissioni del

² Somma della % delle biomasse umide ed erbacee e del 50% della percentuale di energy crop.

biometano derivante da biogas prodotto per via termochimica, quali i processi di gassificazione delle biomasse, da gas di discarica e da gas residuati da processi di depurazione, da fanghi, da rifiuti urbani e non urbani indifferenziati e dalla frazione organica ottenuta dal trattamento di rifiuti urbani e non urbani indifferenziati”.

Ne deriva un vincolo molto restrittivo, in particolare per quelle tipologie (fanghi, depurazione anaerobica di reflui industriali e discariche) per le quali esistono numerose e consolidate esperienze europee che le impiegano; da riconsiderarsi, auspicabilmente, all'entrata in vigore delle suddette norme.

La digestione fanghi e la depurazione anaerobica di reflui, infatti, non solo assolvono pienamente il compito di recuperare energia da residui biodegradabili delle attività umane, ma si svolgono spesso in ambiti caratterizzati da condizioni al contorno favorevoli dal punto di vista tecnico all'upgrade e all'impiego del biometano (localizzazione urbana, vicinanza a reti del gas naturale, strutture tecniche e personale formato già presente, disponibilità di strutture di trattamento e possibilità d'impiego degli effluenti, trattamento di reflui già caldi e non necessità del calore da co-generatore per il riscaldamento del digestore, ecc.).

Dal punto di vista tecnico generale, considerazioni a favore dell'impiego del biometano sono:

- Maggiore efficienza energetica, rispetto alla produzione di energia elettrica con motori co-generativi, stante che l'energia termica generata dal co-generatore è raramente impiegata. Con l'immissione in rete, il metano può, infatti, essere impiegato in impianti centralizzati di produzione di energia termica o calore con rese maggiori e miglior controllo complessivo delle emissioni. Nell'impiego come carburante in veicoli fino a una certa potenza, l'efficienza energetica all'albero motore è superiore a quella elettrica di co-generatori a biogas di pari potenza (http://en.wikipedia.org/wiki/Brake_specific_fuel_consumption), divario che si riduce al crescere della potenza dei motori;
- La produzione di energia elettrica è possibile mediante diverse altre vie “rinnovabili”, per alcune delle quali ci si attende che il costo di produzione tenderà negli anni futuri a ridursi, per effetto di continui avanzamenti tecnici;
- La filiera di produzione del biometano risulta ad oggi competitiva rispetto ad altri biocombustibili liquidi, tanto in termini economici (a parità d'incentivi su base energetica unitaria) che ambientali, fatto salvo il controllo tanto nel processo di digestione che di upgrade, delle fughe e perdite in ambiente di metano (methane slip e methane fugitive emission) (EBA, 2013).

Per contro, nel passaggio da impiego del biogas in motori co-generativi a utilizzo come biometano si devono considerare, tra gli altri, i seguenti elementi tecnici:

- La necessità di calore per condurre il processo di digestione rende opportuno valutare schemi duali nei quali permanga, a fianco dell'impianto di purificazione del biogas a biometano, l'impianto di cogenerazione o caldaia, modulando opportunamente dimensione e potenzialità dei due impianti;
- Esiste in alcuni casi la possibilità tecnica di aumentare la produzione di biogas ottenibile da un impianto di digestione, ottimizzandone il funzionamento, aggiungendo nuove biomasse, effettuando pre o post trattamenti. Le possibili alternative vanno però analizzate e valutate caso per caso, in considerazione di diversi elementi (modifiche di carichi in alimento e HRT, caratteristiche costruttive del digestore, dei sistemi di miscelazione e di riscaldamento e degli impianti di trattamento del digestato, ecc.). L'entità dell'incremento raggiungibile non è generalizzabile, ma potrebbe arrivare e superare il 50%.

Obiettivo di questa pubblicazione è quello di fornire un quadro degli elementi tecnici da conoscere e considerare in relazione ai trattamenti di purificazione o upgrade del biogas (Capitoli 2-4)³, completato da esempi di casi di specie (Capitolo 5), dal panorama degli incentivi (Capitolo 6) e da valutazioni economiche di alcuni scenari, particolarmente significativi alla luce dell'attuale quadro di incentivi (Capitolo 7).

Non vengono invece considerati i diversi aspetti tecnici, economici ed autorizzativi legati al tipo e modalità di utilizzo del biometano, né le valutazioni ambientali e di sostenibilità necessarie ai sensi della Renewable Energy Directive (RED) (2009/28/EC), che precisa gli obiettivi di sostenibilità che i biocarburanti dovranno conseguire a diversi orizzonti temporali (in termini di riduzione del GHG, biodiversità, uso del suolo, ..), per essere incentivabili e contabilizzabili. Tali obiettivi non modificabili dai singoli Stati Membri. Per tutti questi elementi si rimanda ad altri testi.

Il biometano, bioCH₄, o "green gas", secondo le più recenti definizioni della comunità internazionale, costituisce un gas combustibile con proprietà molto simili a quelle del gas naturale, avente tre possibili origini:

- *Il processo biochimico di digestione anaerobica, processo ampiamente consolidato e diffuso, caratterizzato dall'impiego di biomasse umide, con taglie impiantistiche comprese generalmente tra 0,1 ed alcuni MWel.;*
- *Processi termochimici di gassificazione di biomasse secche e successiva reazione di metanazione delle componenti del syngas, in presenza di vapore: $\text{CO} + 3 \text{H}_2 > \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 > \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Tale processo, caratterizzato da potenze superiori al caso a), ha per ora applicazioni molto limitate, ma è in fase di intenso sviluppo e studio in diversi Paesi europei, che ne prevedono per i prossimi anni una applicazione ed espansione significativa;*
- *Da reazione (biochimica o chimica) di idrogeno, generato per elettrolisi dell'acqua, con anidride carbonica, processo denominato "power to gas".*

³ I capitoli 2-5 sono a cura di Viola Corbellini e Francesca Malpei, i capitoli 6 e 7 sono a cura di Gabriele Insabato. L'introduzione, a cura di Francesca Malpei, è stata rivista e approvata dai tre autori.

2. Requisiti del biometano per vari utilizzi: standard tecnici e normativi

Il presente capitolo è dedicato alla ricognizione delle principali norme in vigore o in fase di realizzazione per quel che concerne le specifiche tecniche richieste per l'utilizzo del biometano, sia questo utilizzato per l'immissione nella rete del gas naturale, sia per l'utilizzo come combustibile per autotrazione. L'approfondimento è sviluppato a partire dal quadro europeo e prosegue con un focus sul del percorso normativo in Italia e in altri Paesi nei quali il biometano risulta essere una realtà più o meno consolidata.

Situazione Europea

A livello europeo si è stabilito un quadro comune per la promozione dell'energia da fonti rinnovabili nei tre settori principali (elettrico, riscaldamento/raffreddamento e trasporti). Attraverso la Direttiva 2009/28/CE, l'Unione Europea ha dato mandato agli Stati membri di definire gli obiettivi ed i principi secondo cui perseguirli, indicando due traguardi vincolanti al 2020: il primo mira a soddisfare, per mezzo di fonti rinnovabili, il 20% del fabbisogno comunitario di energia negli usi finali (nel caso italiano pari al 17%); il secondo riguarda il raggiungimento del 10% del consumo di energia nei trasporti coperto da fonte rinnovabile. Anche se in molti Paesi europei, quali Germania, Svezia e Paesi Bassi, la produzione e l'utilizzo del biometano è ormai pratica diffusa, non esiste ancora a livello comunitario una norma unificata.

La procedura di normazione europea prevede, su input di un mandato ufficiale della Commissione, una serie di passaggi procedurali:

- affidamento all'European Committee for Standardization (CEN) dell'incarico di elaborazione di una bozza del documento normativo (standard draft);
- sottomissione della bozza ad inchiesta pubblica (public enquiry), per la durata di sei mesi;
- fase di voto formale (formal vote), presi in considerazione i commenti pervenuti nella fase di inchiesta della durata di due mesi.

Nel 2011 si era in procinto di sottoporre ad inchiesta pubblica uno standard draft (CEN/TC 234) riguardo all'"Immissione di gas non convenzionali nella rete del gas naturale" ("Injection of non-conventional gases into the natural gas network") redatto ad opera del WG 9 (Working Group 9), ma la procedura di normazione è stata arrestata nel luglio dello stesso anno. Ciò a causa di uno specifico mandato (M/475) al Comitato Europeo di Normazione (CEN) da parte della Direzione Generale per l'Energia della Commissione Europea, per l'elaborazione di una specifica norma in materia di biometano, avendolo riconosciuto come potenziale ed utile strumento per la riduzione delle emissioni dei Green House Gas (GHG) e come fonte di sicurezza per l'approvvigionamento energetico. Tale mandato prevedeva la stesura di due diversi documenti:

- Part 1: Specifications for biomethane for injection in the natural gas network;
- Part 2: Automotive fuel specifications.

Il primo riguarda le specifiche tecniche per l'immissione del biometano nelle reti del gas naturale, il secondo le specifiche tecniche del biometano per uso autotrazione. La predisposizione della norma è stata attribuita al Technical Committee CEN TC 408 (Biomethane for use in transport and injection in the natural gas grid), al quale in rappresentanza dell'Italia ha partecipato il CIG (Comitato Italiano Gas). Tale standard draft è stato sottoposto ad inchiesta pubblica con scadenza 27 agosto 2014, ed il voto formale è previsto per il mese di aprile 2015. In attesa della conclusione del processo di definizione della normativa europea fin qui descritto, vige la regola di "standstill" (Direttiva 98/34/CE del 22 giugno 1998), la quale prevede che, con il fine di facilitare l'adozione di misure comunitarie, gli Stati Membri non possano pubblicare una norma nazionale nuova o riveduta, che non sia conforme a una norma europea già esistente. Pertanto, le eventuali specifiche definite dai gestori di rete per l'immissione di biometano dovranno per ora far riferimento alle disposizioni ad oggi vigenti ed essere successivamente eventualmente adeguate in esito all'evoluzione della normativa a livello europeo.

In attesa del completamento della procedura riguardante il mandato 475, lo standard draft CEN/TC 234 può essere utilizzato come traccia degli orientamenti normativi per la norma tecnica europea sul biometano. In esso sono riportate le misure che il comitato tecnico ha individuato dovrebbero adottarsi per l'immissione in rete dei gas derivanti da fonti non convenzionali. Tali gas, definiti NCS (Non-conventional source gas), sono:

- gas ad alto contenuto di metano da processi di gassificazione o fermentazione;

⁴http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:22:0:::FSP_ORG_ID,FSP_LANG_ID:853454,25&cs=1A6E2885FFA69ED2A8C4FA137A6CEF3DA

- gas naturale di carbone;
- gas ricchi in idrogeno da processi di gassificazione o altri processi chimici;
- idrogeno prodotto attraverso elettrolisi (utilizzando energia rinnovabile).

In base poi al processo di produzione che determina la tipologia di NCS, nel documento vi è una classificazione dei requisiti richiesti per l'immissione. In particolare per quel che riguarda il biometano, ovvero il gas ad alto contenuto di metano derivante da processi di fermentazione, sono indicati, in termini qualitativi, quali dovrebbero essere le misure da adottarsi in aggiunta a quelle richieste per il gas naturale. Tali richieste prevedono:

- **Requisiti generali:** una valutazione del rischio dovrebbe prendere in considerazione i rischi aggiuntivi associati ai gas NCS. Prevedere dei requisiti per i diversi dispositivi di misurazione, controllo e sicurezza, per la determinazione in continuo del potere calorifico, densità e contenuto di acqua e, a seconda della fonte di gas, anche metano, CO, idrocarburi superiori, zolfo ed ossigeno. Dovrebbe essere anche richiesta la predisposizione di sistemi per l'arresto dell'erogazione in caso di scostamenti dei valori dei parametri dai requisiti minimi richiesti. La scelta dei componenti e dei parametri da determinare, l'accuratezza, la frequenza con cui tale determinazione deve essere effettuata, sono un tema che dovrà essere concordato tra il produttore che vuole immettere gas nella rete ed il gestore della stessa. La misura delle proprietà del gas da fonti non convenzionali, dovrebbero, ove possibile, essere eseguite con i metodi standardizzati definiti da norme internazionali, europee o nazionali. L' ISO/TC 193 "gas naturale" ha sviluppato una serie di norme, tuttavia per alcuni gas NCS non sono ancora disponibili norme rilevanti come ad esempio quelle che riguardano la misurazione degli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) e dei microrganismi;
- **Composti biologici:** il gas che viene distribuito nella rete del gas naturale non deve contenere sostanze che possano causare pericolo per la salute di utenti o di altre persone che possono venire a contatto con il gas o suoi prodotti di combustione per questo motivo gli NCS ad alto rischio di presenza di agenti biologici, come ad esempio quello derivanti da impianti di biogas, dovrebbe pertanto disporre di un sistema di garanzia della qualità o prova equivalente, per la movimentazione delle materie prime, nelle fasi di produzione del gas e nelle fase di trattamento del gas, al fine di eliminare il rischio di contaminazione. Per il biometano distribuito in rete queste garanzie devono essere specificate in una scheda di sicurezza secondo le norme vigenti 91/155/CEE e 2001/58/CE;
- **Composti del silicio:** i composti maggiormente inquisiti sono i silossani che possono essere frequentemente riscontrati nelle acque di scarico comunali e nelle discariche. Durante la combustione sono convertiti a SiO_2 , la quale risulta particolarmente dannosa nei motori a combustione e nelle microturbine. Pertanto per evitare danni ai motori i composti di silicio dovrebbero essere opportunamente limitati nel gas che viene immesso nella rete del gas naturale. In Austria, ad esempio, i silossani sono consentiti fino ad un valore $< 10 \text{ mg/m}^3$ (come Si);
- **Composti alogenati:** il gas distribuito al pubblico deve essere tecnicamente esente da idrocarburi alogenati. Questo fatto deriva dalla problematica associata alla fase di combustione ed al rischio di produzione di diossine e furani. Gli idrocarburi alogenati sono spesso presenti nel biogas di discarica. Per questo motivo, questa tipologia di gas non dovrebbe essere ammessa nella rete del gas naturale, a meno che, la rete rifornisca solo un numero predefinito di industrie con la capacità di utilizzare in modo controllato questa tipologia di gas. Nel Regno Unito, ad esempio, la National Grid ha indicato nel suo annuale Ten Year Statement, un limite per il tenore massimo di organo-alogenati consentiti, per l'immissione in rete, di $1,5 \text{ mg/m}^3$;
- **Ammoniaca:** l'ammoniaca risulta corrosiva in presenza di ossigeno per metalli ferrosi (acciaio al carbonio) e non ferrosi (ottone). Tuttavia se nel gas è presente una percentuale di acqua superiore allo 0,2%, questa tendenza alla corrosione diminuisce.

In Tabella 2.1 e Tabella 2.2 sono riportati gli eventuali rischi associati alla loro presenza e le possibili vie di mitigazione suggerite dal TC 243 per le diverse componenti e impurezze presenti nel biogas da digestori e da discarica.

Tabella 2.1: Rischi aggiuntivi e contromisure per gas NCS prodotto in digestore anaerobico.

Prodotto	Fonte	Componenti di rischio	Rischio	Contromisura
Biogas	Digestore anaerobico	Ammoniaca	-Composto corrosivo: rischio associato all'integrità del sistema di trasporto del gas -Gas tossico: rischio per la salute Incrementa le emissioni di Nox	-Campionamento ed analisi per rilevarne la presenza -Rimozione ammoniacale dal gas NCS
		Agenti biologici	-Bio Corrosione: rischio associato all'integrità del sistema di trasporto gas -Possibile presenza di agenti patogeni: rischio per la salute	-Sterilizzazione del substrato -Lunghi tempi di ritenzione nel digestore -Filtrazione (< 1µm)
		Composti alogenati	-Composto corrosivo: rischio associato all'integrità del sistema di trasporto del gas -Produzione di diossine e furani in fase di combustione: rischio per la salute	-Campionamento ed analisi per rilevarne la presenza -Escludere l'utilizzo di substrati aventi alto contenuto di alogeni -Rimozione degli alogeni dal gas NCS
		Silossani	-Produzione di silice (SiO ₂) in fase di combustione: rischio per l'utente finale	-Campionamento ed analisi per rilevarne la presenza -Escludere l'utilizzo di substrati aventi alto contenuto di siliconi -Rimozione dei silossani dalla biomassa o dal gas NCS
		Alto contenuto di anidride carbonica	-Impatto sulle proprietà di combustione: rischio per la sicurezza dell'utente finale	-Diluirlo con gas naturale Addizione con idrocarburi superiori -Mantenere la percentuale di CO ₂ entro certi limiti -Estendere il controllo della qualità del gas
		Fosfine (PH ₃)	-Composto corrosivo: rischio per l'integrità del sistema di trasporto del gas -Gas tossico: rischio per la salute	-Campionamento ed analisi per rilevarne la presenza -Limitare l'uso di substrati con contenuto certo di fosfine -Rimozione delle fosfine dal gas
		Fosgene (COCl ₂)	-Composto corrosivo: rischio per l'integrità del sistema di trasporto del gas -Gas tossico: rischio per la salute	-Campionamento ed analisi per rilevarne la presenza -Escludere l'utilizzo di substrati aventi alto contenuto di fosgene -Rimozione delle fosgene dal gas NCS

Tabella 2.2: Rischi aggiuntivi e contromisure per gas NCS prodotto in discarica (CEN/TC 234/WG 9, 2011).

Prodotto	Fonte	Componenti di rischio	Rischio	Contromisura
Biogas	Discarica	Ammoniaca	-Composto corrosivo: rischio associato all'integrità del sistema di trasporto del gas -Gas tossico: rischio per la salute Incrementa le emissioni di Nox	-Campionamento ed analisi per rilevare la presenza -Rimozione ammoniacale dal gas NCS
		Agenti biologici	-Bio Corrosione: rischio associato all'integrità del sistema di trasporto gas -Possibile presenza di agenti patogeni: rischio per la salute	-Sterilizzazione del substrato -Lunghi tempi di ritenzione nel digestore -Filtrazione (< 1µm)
		Composti alogenati	-Composto corrosivo: rischio associato all'integrità del sistema di trasporto del gas -Produzione di diossine e furani in fase di combustione: rischio per la salute	-Campionamento ed analisi per rilevare la presenza -Escludere l'utilizzo di substrati aventi alto contenuto di alogeni -Rimozione degli alogeni dal gas NCS
		Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	-Composto corrosivo: rischio associato all'integrità del sistema di trasporto del gas -Produzione di diossine e furani in fase di combustione: rischio per la salute	-Monitoraggio e rimozione
		Silossani	-Produzione di silice (SiO ₂) in fase di combustione: rischio per l'utente finale	-Campionamento ed analisi per rilevare la presenza -Escludere l'utilizzo di substrati aventi alto contenuto di silicio -Rimozione dei silossani dalla biomassa o dal gas NCS
		Alto contenuto di anidride carbonica	-Impatto sulle proprietà di combustione: rischio per la sicurezza dell'utente finale	-Diluirlo con gas naturale - Addizione con idrocarburi superiori -Mantenere la percentuale di CO ₂ entro certi limiti -Estendere il controllo della qualità del gas
		Fosfine (PH ₃)	-Composto corrosivo: rischio per l'integrità del sistema di trasporto del gas -Gas tossico: rischio per la salute	-Campionamento ed analisi per rilevare la presenza -Limitare l'uso di substrati con contenuto certo di fosfine -Rimozione delle fosfine dal gas NCS
		Fosgene (COCl ₂)	-Composto corrosivo: rischio per l'integrità del sistema di trasporto del gas -Gas tossico: rischio per la salute	-Campionamento ed analisi per rilevare la presenza -Escludere l'utilizzo di substrati aventi alto contenuto di fosgene -Rimozione delle fosgene dal gas NCS

Situazione Italiana

In attuazione delle disposizioni introdotte dalla direttiva europea, nel 2010 ogni Stato membro avrebbe dovuto notificare alla Commissione Europea il proprio Piano di Azione Nazionale sull'energia rinnovabile (PAN), contenente le misure per sviluppare e incentivare l'immissione del biometano in rete e le necessità di integrazione della normativa vigente per sostenere l'immissione del biometano nella rete del gas naturale.

Con il Decreto Legislativo 3 marzo 2011 n.28 (in seguito 28/11), GU n. 71 del 28-03-2011, l'Italia ha recepito a livello nazionale la direttiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili. Tale decreto:

- definisce il biometano come il "gas ottenuto a partire da fonti rinnovabili avente caratteristiche e condizioni di utilizzo corrispondenti a quelle del gas metano e idoneo all'immissione nella rete del gas naturale" (art.2, lettera o);
- affida al Ministero dello Sviluppo Economico, di concerto con il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del territorio e del mare e con il Ministero delle Politiche agricole, Alimentari e Forestali, il compito di definire gli incentivi da riconoscere alle immissioni di biometano nelle reti del gas (art.21, comma 2);
- dispone che l'Autorità per l'energia elettrica il gas e il sistema idrico (AEEG di seguito: l'Autorità) emani, entro tre mesi dall'entrata in vigore del decreto, delle specifiche direttive in merito alle condizioni tecniche ed economiche per l'erogazione del servizio di connessione di impianti di produzione di biometano alle reti del gas naturale i cui gestori hanno obbligo di connessione di terzi (art.20, comma 1);
- prevede che per biogas, biomasse e bioliquidi sostenibili l'incentivo tenga conto della tracciabilità e della provenienza della materia prima; definisce l'esigenza di destinare prioritariamente: le biomasse legnose da trattarsi per via esclusivamente meccanica all'utilizzo termico; i bioliquidi sostenibili all'utilizzo per i trasporti; il biometano all'immissione nella rete del gas naturale e all'utilizzo nei trasporti (art.24, lettera g).

In attuazione a quanto previsto dall'articolo 21, comma 2 del d.lgs. 28/11, il Ministero dello Sviluppo Economico, d'intesa con il Ministro dell'Ambiente ha emanato il Decreto in data 5 dicembre 2013, GU n.295 del 17-12-2013, recante norme su "Incentivazione del biometano immesso nella rete del gas naturale". L'incentivazione prevede tre diverse formulazioni, a seconda che il biometano venga immesso in rete, usato per cogenerazione o venduto come carburante per i trasporti. Per l'approfondimento riguardo le modalità di incentivo e una valutazione economica degli impianti per la produzione di biometano si rimanda al Capitolo 7.

Si assume che nell'ottica di contribuire alla riduzione delle emissioni inquinanti nel settore dei trasporti, sia opportuno prevedere di incentivare prioritariamente l'utilizzo del biometano come carburante per autotrazione e, quindi, definire norme volte allo sviluppo di nuovi impianti di distribuzione di metano per autotrazione. E' inoltre specificato che, in attesa della definizione di una norma europea (M/475) per le specifiche di qualità del biometano per uso autotrazione ed immissione nelle reti del gas naturale, sia comunque possibile l'immissione del biometano nelle reti di trasporto e di distribuzione del gas naturale sulla base delle normative vigenti, fissando, ove necessario, limiti alle tipologie di biometano da immettere nelle citate reti, anche tenendo conto dell'adozione di sistemi di monitoraggio della qualità del biometano (visto 17). Al fine di garantire la salute delle popolazioni e l'ottimale funzionamento degli autoveicoli, a causa dei componenti dannosi quali il monossido di carbonio e i silossani, sono introdotti limiti legati alle tipologie di biometano che possono essere immesse. Le immissioni sono consentite al solo biometano ottenuto da biogas derivante da digestione anaerobica di prodotti biologici e sottoprodotti, restano quindi escluse le immissioni del biometano derivante da biogas prodotto per via termochimica, quali i processi di gassificazione di biomasse, da gas di discarica e da gas residuati dai processi di depurazione, da fanghi, da rifiuti urbani e non urbani indifferenziati e dalla frazione organica ottenuta dal trattamento di rifiuti urbani e non urbani indifferenziati.

Resta ferma la possibilità che i gestori delle reti di trasporto e di distribuzione di gas naturale possano imporre, in conformità con la normativa vigente, condizioni per il monitoraggio delle immissioni di biometano nelle stesse reti (art 8, comma 9). All'articolo 2 comma 4, si decreta che nelle more dell'emanazione e della delibera di cui all'art. 20, comma 1 del decreto legislativo 28/11, si possano applicare le disposizioni delle regole tecniche per la progettazione il collaudo, l'esercizio e la sorveglianza delle opere e dei sistemi di distribuzione e impianti di trasporto e linee del gas naturale avente densità non superiore a 0,8 (rispettivamente 16 e 17 aprile 2008 emanati ai sensi dell'art 27, comma 1 del D.lgs. 23 maggio 2000). Risultano inoltre applicabili le disposizioni attualmente vigenti per il gas naturale di cui al decreto del 19 febbraio 2007, (GU n. 65 del 19-3-2007), con il quale il Ministro dello Sviluppo Economico ha approvato la "Regola tecnica sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulla presenza di altri componenti nel gas combustibile da convogliare" al fine di garantire la possibilità di interconnessione e l'interoperabilità dei sistemi del gas, vale a dire impianti di produzione, trasporto, distribuzione, stoccaggio e rigassificazione del Gnl (Gas Naturale Liquefatto). Evidenziando il fatto che il biometano attualmente prodotto dovrebbe essere caratterizzato da una componente di metano superiore al 95%, si può desumere che anche dal punto di vista tecnico esso possa essere assimilato al gas naturale.

E' quindi utile prendere in considerazione l'Allegato A del decreto ministeriale 19/02/07 che definisce le specifiche di prodotto e le condizioni di riferimento per il gas naturale circolante in rete. Le specifiche introdotte nella regola tecnica nell'allegato A, sono riportate in Tabella 2.3; in particolare si ricorda che il campo di applicazione della regola è riferito al gas naturale della Seconda Famiglia- Gruppo H⁵, ai sensi della UNI EN 437 (escludendo i gas manifatturati e i gas di petrolio liquefatti), inoltre si riferisce alla rete di trasporto nazionale e alle reti regionali escludendo le reti di distribuzione. In tabella sono presenti una serie di parametri che descrivono le proprietà chimico fisiche dei gas.

Tabella 2.3: Specifiche tecniche chimico-fisiche per il Gas Naturale (allegato A, decreto 19-03-2007).

Composti	Intervallo di accettabilità	Unità di misura
Metano	(*)	
Etano	(*)	
Propano	(*)	
Iso-butano	(*)	
Normal-butano	(*)	
Iso-pentano	(*)	
Esani e superiori	(*)	
Azoto	(*)	
Ossigeno	≤ 0,6	% mol
Anidride Carbonica	≤ 3	% mol
Composti in tracce	Intervallo di accettabilità	Unità di misura
Solfuro di idrogeno	≤ 6,6	mg/Sm ³
Zolfo da mercaptani	≤ 15,5	mg/Sm ³
Zolfo Totale	≤ 150	mg/Sm ³
Proprietà fisiche	Intervallo di accettabilità	Unità di misura
Potere calorifico superiore	34,95 - 45,28	MJ/Sm ³
Indice Wobbe	47,31 - 52,33	MJ/Sm ³
Densità relativa	0,5548 - 0,8	-
Punto di rugiada dell'acqua	≤ -5 (a 7000 kPa relativi)	°C
(*) per tali componenti i valori di accettabilità sono intrinsecamente limitati dal campo di accettabilità dell'Indice di Wobbe		

Uno dei fattori più importanti da valutare è l'indice di Wobbe (I_w) espresso in MJ/m³, che è dato dalla formula:

$$I_w = \frac{PCS}{\sqrt{\rho}}$$

dove ρ è la densità relativa del gas rispetto alla densità dell'aria in condizioni standard ed il PCS è il potere calorifico superiore espresso in MJ/m³. La densità relativa è un parametro adimensionale definito come il rapporto tra la densità del gas e la densità dell'aria. In Tabella 2.6 si riportano i parametri qualitativi del biogas da discarica da digestione anaerobica a confronto con quelli relativi al gas naturale e con specifiche di qualità richieste della rete di distribuzione del gas Snam.

Come noto la composizione chimica del gas naturale è diversa in dipendenza dalla fonte e provenienza e presenta quindi delle variazioni in termini sia di concentrazione dei componenti principali (prevalentemente riguardo

⁵Si ricorda che, con riferimento alla norma UNI EN 437 «Gas di prova - Pressioni di prova - Categorie di apparecchi», i gas sono classificati in tre famiglie, ciascuna delle quali può essere suddivisa in gruppi in funzione del valore dell'indice di Wobbe: in Italia sono distribuiti gas appartenenti all'intervallo di riferimento del Gruppo H della Seconda Famiglia e gas appartenenti alla Terza Famiglia.

metano ed anidride carbonica), sia di PCS, quindi la specifica di accettabilità è indicata in base al fatto che i gas possano essere compatibili ed interscambiabili, per un dato utilizzo, avendo un valore dell'indice di Wobbe compreso all'interno di un prefissato campo di variabilità. Il Potere Calorifico Superiore, espresso in MJ/Sm³, viene calcolato sulla base della composizione chimica secondo la norma ISO 6976 (nella sua versione più recente) considerando i valori ideali dei componenti riportati nella stessa norma. Per la determinazione sia del potere calorifico superiore che dell'indice di Wobbe si assume il seguente riferimento entalpico standard, ovvero:

- pressione: 101,325 kPa;
- temperatura: 288,15 K (= 15 °C).

Tra gli altri parametri sono citati la densità relativa, che come si è visto è opportuno indicare per il calcolo dell'indice di Wobbe, ed il punto di rugiada dell'acqua. Il punto di rugiada, espresso in °C, rappresenta la temperatura a cui un gas contenente vapor d'acqua raggiunge la saturazione. Nel caso si raggiunga il punto di rugiada l'acqua contenuta tende a condensare, tipicamente la condensa risulta acida con il rischio di creare gravi problemi di corrosione alle strutture. Riprendendo ancora la regola tecnica di cui al DM 19/2/2007, si evidenzia che il gas, alle condizioni di esercizio, non deve contenere tracce – deve essere tecnicamente libero – dei componenti di seguito elencati:

- acqua ed idrocarburi in forma liquida;
- particolato solido in quantità tale da recare danni ai materiali utilizzati nel trasporto del gas;
- altri gas che potrebbero avere effetti sulla sicurezza o integrità del sistema di trasporto.

Sussistono però casi particolari quando ai Punti di Consegna relativi a produzioni nazionali la qualità del gas non è compatibile con la Specifica di Qualità; in questi casi Snam Rete Gas accetta l'immissione di gas con composizione difforme dalla Specifica qualora siano verificate le seguenti condizioni:

- siano realizzabili condizioni di miscelazione tali da ottenere un gas miscelato che rientri nella Specifica di Qualità;
- tali condizioni di miscelazione sussistano nel tempo.

Per quel che concerne la disposizione di cui all'art. 20 comma 1 del decreto legislativo 28/11, l'Autorità ha il compito di emanare specifiche prescrizioni e direttive per dare attuazione ai seguenti punti:

- definire le caratteristiche chimiche e fisiche minime ammissibili del biometano, con particolare riguardo alla qualità, l'odorizzazione e la pressione del gas, necessarie per l'immissione nella rete del gas naturale;
- favorire un ampio utilizzo del biometano, nella misura in cui il biometano possa essere iniettato e trasportato nel sistema del gas naturale senza generare problemi tecnici o di sicurezza; a tal fine l'allacciamento non discriminatorio alla rete degli impianti di produzione di biometano dovrà risultare coerente con criteri di fattibilità tecnici ed economici ed essere compatibile con le norme tecniche e le esigenze di sicurezza;
- prevedere, da parte dei gestori di rete, la pubblicazione degli standard tecnici per il collegamento alla rete del gas naturale degli impianti di produzione di biometano;
- fissare le procedure, i tempi e i criteri per la determinazione dei costi per l'espletamento di tutte le fasi necessarie all'allacciamento;
- sottoporre a termini perentori le attività poste a carico dei gestori di rete, individuando sanzioni e procedure sostitutive in caso di inerzia.

A seguito delle suddette indicazioni contenute nel decreto, l'Autorità il 9/09/2011 con delibera ARG/gas 120/11 ha avviato una procedura per regolamentare le connessioni di impianti di biometano alle reti del gas naturale, definire le caratteristiche chimiche e fisiche minime necessarie per l'immissione in rete e infine gli standard tecnici per il collegamento degli impianti e le procedure, i tempi e i costi per la realizzazione dei collegamenti. Dall'avvio di procedura ha successivamente redatto un documento per la consultazione (160/2012/R/GAS) in cui vengono esposti i primi orientamenti in merito alla definizione delle condizioni tecniche ed economiche delle connessioni alle reti di gas naturale degli impianti di produzione di biometano. Nel documento viene indicato che nel caso in cui si decida di immettere il biometano nelle reti di gas naturale si rendono necessarie una serie di verifiche di compatibilità che riguardano gli aspetti di seguito elencati:

- caratteristiche tecniche e di sicurezza delle reti del gas naturale;
- specifiche di pressione nei punti di consegna del gas;
- specifiche di qualità del gas;
- requisiti di odorizzazione dei gas distribuiti a mezzo reti;
- misura del gas.

Un aspetto essenziale, che si evince dalla legislazione in materia, è infatti la necessità di assicurare che il gas immesso nella rete nazionale, o locale ad essa connessa, rispetti specifiche minime atte a consentire la circolazione del gas stesso, la sua miscelabilità con il gas già presente in rete e l'impiego presso tutte le utenze indistintamente. L'Autorità individua il disposto cui fare riferimento, nel d.lgs. 23/05/2000, n.164 (di seguito: d.lgs. 164/00) il quale prevede che le norme relative al gas naturale si applicano in modo non discriminatorio anche al biogas e al gas derivante dalla biomassa o ad altri tipi di gas, nella misura in cui i suddetti gas possono essere iniettati nel sistema del gas naturale e trasportati

attraverso tale sistema senza porre problemi di ordine tecnico o di sicurezza (articolo 2-bis). E' lo stesso decreto, che obbliga i gestori di rete ad allacciare alla propria rete gli utenti che ne facciano richiesta ove il sistema di cui esse dispongono abbia idonea capacità, e purché le opere necessarie all'allacciamento dell'utente siano tecnicamente ed economicamente realizzabili in base a criteri stabiliti dall'Autorità. Il d.lgs. 164/00 demanda alla normativa secondaria la definizione dei criteri atti a garantire a tutti gli utenti della rete la libertà di accesso a parità di condizioni, la massima imparzialità e la neutralità dell'attività di trasporto in condizioni di normale esercizio, nonché degli obblighi dei soggetti che svolgono tali attività (articolo 24, comma 5), nonché l'emanazione di norme tecniche sui requisiti minimi di progettazione, costruzione ed esercizio delle reti del gas e per la connessione al sistema del gas, nonché di norme tecniche sulle caratteristiche chimico-fisiche e del contenuto di altre sostanze del gas da convogliare, al fine di garantire la possibilità di interconnessione e l'interoperabilità dei sistemi (articolo 27). L'Autorità ritiene quindi che la responsabilità di garantire la sicurezza e l'efficienza tecnica nella gestione delle reti sia da attribuire ai gestori di rete. A questo scopo è necessario definire un quadro di regole che, da un lato, dia i necessari poteri ai gestori di rete per svolgere tale compito, dall'altro, garantisca trasparenza, tracciabilità e tutela agli utenti del servizio. Tali direttive saranno recepite dai gestori di rete, mediante opportune modifiche e integrazioni, qualora necessarie, dei propri codici di rete. Rispetto all'attuale situazione di standstill, le specifiche definite dai gestori di rete dovranno per ora far riferimento alle disposizioni oggi in vigore ed essere successivamente eventualmente adeguate in esito all'evoluzione della normativa a livello europeo.

A seguito delle indicazioni contenute nel decreto, l'Autorità il 13/02/2015 con delibera 46/2015/R/GAS ("Direttive per le connessioni di impianti di biometano alle reti del gas naturale e disposizioni in materia di determinazione della quantità di biometano ammissibili all'incentivo") ha deliberato quanto segue:

- di approvare l'Allegato A facente parte integrante della delibera;
- che entro 45 giorni dalla pubblicazione della deliberazione, i gestori delle reti di trasporto attivino le procedure di aggiornamento dei codici di rete previste dalla deliberazione ARG/gas 55/09;
- di prevedere che, nell'ambito del procedimento (ARG/GAS 42/11), siano approfondite anche le tematiche relative all'introduzione di costi standard per la valorizzazione dei contributi per le connessioni degli impianti di biometano alle reti del gas.

Nel suddetto allegato A, facente parte integrante della delibera l'Autorità, sono contenute due distinte sezioni:

- Sezione I: "Direttive per le connessioni di biometano alle reti del gas naturale";
- Sezione II: "Disposizioni in materia di determinazione delle quantità di biometano ammissibili agli incentivi di cui al decreto 5 dicembre 2013".

In particolare nella **Sezione I** sono presenti le seguenti disposizioni:

- relativamente all'obiettivo di sicurezza ed efficienza tecnica nella gestione delle reti, questa vada posta in capo al gestore di rete che deve verificare la compatibilità dei profili di immissione del biometano con le condizioni di esercizio in sicurezza delle reti stesse e con le capacità di assorbimento delle reti a cui gli impianti di produzione di biometano si connettono;
- vista la vigenza dell'obbligo di standstill (riportato precedentemente), non sia possibile adottare nuove regole o norme tecniche relative agli standard di qualità e agli standard relativi all'odorizzazione del biometano da immettere in rete e che, conseguentemente, si debba fare riferimento alle norme vigenti, tenendo conto delle valutazioni ed indicazioni contenute nel rapporto tecnico UNI/TR 11537;
- relativamente alle condizioni per lo svolgimento dell'attività di misura del biometano da immettere nelle reti del gas, si conferma che il soggetto responsabile per l'installazione e la manutenzione dei sistemi di misura sia il produttore, mentre il soggetto obbligato alla rilevazione, registrazione e archiviazione delle misure sia il gestore di rete;
- quanto alle misure a garanzia della trasparenza e della non discriminazione nell'accesso alle reti, venga semplificato, rispetto alle previsioni poste in consultazione, l'iter procedurale e vengano anche previste procedure sostitutive, analogamente a quanto disposto nel Testo integrato delle connessioni attive (TICA);
- quanto all'obiettivo di garantire l'economicità della connessione, anche al fine di favorire un ampio utilizzo del biometano, nel costo della connessione siano computati, unicamente i costi specifici necessari per realizzare l'impianto di connessione e che restino esclusi i costi di rinforzo delle reti esistenti; e che sia opportuno di favorire il trasporto mediante le reti del gas, più efficiente sul piano energetico rispetto all'utilizzo di carri bombolai, prevedere una parziale socializzazione dei costi relativi alla realizzazione degli impianti di connessione. Viene inoltre prevista la possibilità di rateizzare i pagamenti per i contributi di connessione per periodi che non superino i venti anni, purché vengano prestate adeguate garanzie da parte dei produttori. Le ipotesi di determinazione dei contributi di connessione sulla base dei costi standard vengono rinviate ad un successivo provvedimento.

Mentre nella **Sezione II** si ritrovano le seguenti disposizioni:

- per quanto riguarda la misurazione delle quantità di biometano immesso nella rete del gas naturale, sia opportuno prevedere la stessa ripartizione delle responsabilità prevista in relazione ai sistemi di misura relativi all'immissione fisica nelle reti;
- l'attività di certificazione e misurazione della quantità di biometano incentivabile ai sensi degli articoli 3, 4 e 5 del medesimo decreto 5 dicembre 2013, venga attribuita al Gestore dei Servizi Energetici (GSE) stabilendo in particolare che a tal fine il GSE utilizzi i dati di misura trasmessi dai soggetti responsabili del servizio di misura nonché le informazioni fornite nella richiesta di qualifica degli impianti, ovvero contenute nei contratti bilaterali di fornitura, ove stipulati, e, in generale, ogni ulteriore informazione necessaria alla corretta erogazione degli incentivi.

Per una lettura approfondita della delibera si rimanda al sito ufficiale dell'AEEG:

<http://www.autorita.energia.it/it/docs/15/046-15.htm>.

Fin qui si è parlato prevalentemente delle norme relative all'immissione del biometano nella rete del gas naturale. Come si è visto il principale requisito che il gas naturale deve rispettare per il trasporto in rete è quello di garantire l'intercambiabilità, deve possedere cioè caratteristiche ben definite entro il campo di variabilità stabilito dal legislatore. Ma, nell'ambito di questo campo di intercambiabilità, composizione, densità e potere calorifico, inevitabilmente subiscono piccole variazioni da un punto all'altro della rete, e in momenti diversi nello stesso punto, in conseguenza dell'assetto indotto dalle diverse dinamiche di consumo. Per tale ragione l'impiego del gas naturale per autotrazione, molto più specializzato rispetto all'impiego in rete, richiede una progettazione più attenta alle caratteristiche mutevoli del carburante, esso richiede che vengano assicurate le massime prestazioni e le minime emissioni inquinanti in modo indifferente alla composizione del gas naturale che li alimenta. Dal punto di vista legislativo il primo disposto a cui si deve fare riferimento è costituito dalla Direttiva europea 2005/55/CE del 28 settembre 2005 "concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai provvedimenti da prendere contro l'emissione di inquinanti gassosi e di particolato prodotti dai motori ad accensione spontanea destinati alla propulsione di veicoli e contro l'emissione di inquinanti gassosi prodotti dai motori ad accensione comandata alimentati con gas naturale o con gas di petrolio liquefatto destinati alla propulsione di veicoli". In linea di principio comunque in Europa, il Gas Naturale deve soddisfare gli stessi requisiti qualitativi imposti al gas di rete. Questo anche per via del ridotto quantitativo di gas che è attualmente destinato all'autotrazione. Si deve quindi scendere a livello nazionale, prevalentemente in Paesi dell'Europa centrale, come Germania, Austria e Svizzera, per vedere standard specifici che comunque impongono un trattamento preventivo (per esempio filtrazione e/o essiccazione) del gas prima della sua erogazione ai veicoli. Queste specifiche saranno trattate per singolo paese nei paragrafi seguenti.

La situazione in altri Paesi

Diversi Paesi europei, prima tra tutti Germania e Svezia nei quali da molti anni viene impiegato il biometano per autotrazione o per immissione nella rete del gas naturale, hanno elaborato delle norme tecniche atte a regolarne l'utilizzo. Di seguito si presenta un focus sulle specifiche tecniche per alcuni paesi che prevedono l'utilizzo del biometano, sia esso come SNG⁶ o come CNG. In Tabella 2.4 sono sintetizzate le specifiche tecniche riguardo la composizione chimica e parametri di qualità del biometano richiesti per i paesi che attualmente hanno previsto delle norme in merito.

In Europa ad oggi sono almeno 12000 gli impianti di biogas in 12 paesi Europei, mentre a livello mondiale 20 sono i paesi che hanno in funzione almeno un impianto di upgrading per l'immissione o per autotrazione per un totale di 347 impianti (in Figura 2.1), il primato spetta alla Germania con 144 impianti di upgrading a piena scala. [IEA Bioenergy Task 37, 2013].

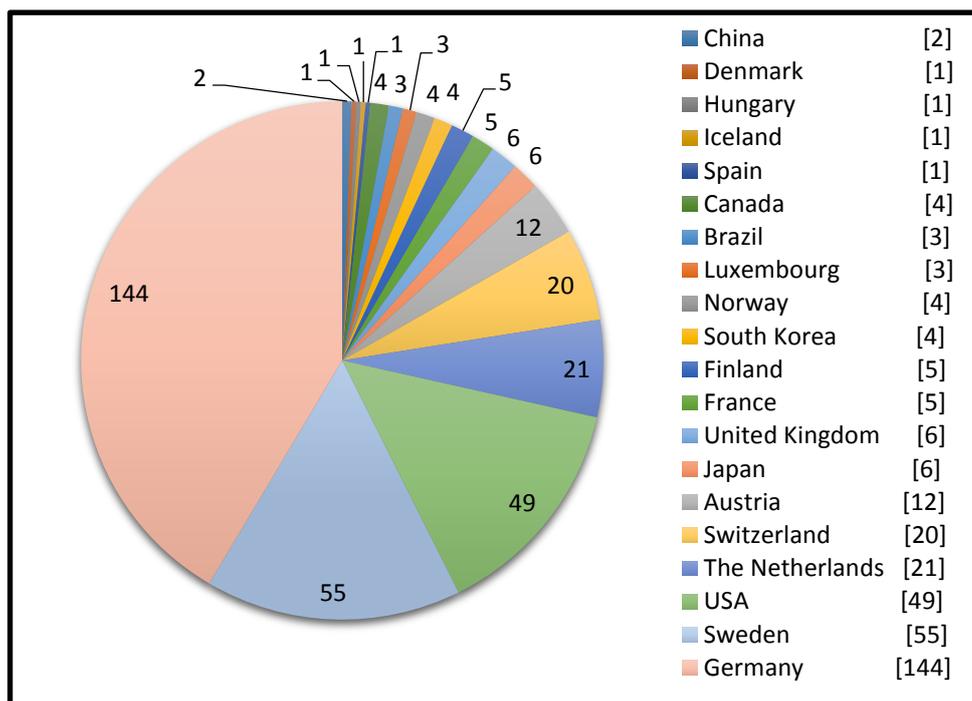


Figura 2.1: Impianti di upgrading nel mondo [IEA, task 37, 2013].

Germania: la DVGW (Deutscher Vereindes Gas- und Wasserfaches) ha pubblicato gli standard con le specifiche di qualità per l'immissione del gas nella rete pubblica. Le norme tedesche si differenziano a seconda che si tratti di immissione limitata o illimitata del gas. Il produttore di biometano deve garantire che il gas che vuole immettere rispetti le specifiche contenute nei documenti DVGW G 260 del 2008 e G 262 del 2004. Il DVGW G 260 (Gas quality) si riferisce alla composizione del gas, mentre il documento G 262 (use of gas from renewable resource in public gas supply) specifica le linee guida di base per la qualità di gas da fonti rinnovabili. In ogni caso, il biometano per essere immesso nella rete del gas naturale deve soddisfare i requisiti contenuti nel G 260. Vi sono obblighi anche per quanto concerne l'odorizzazione del gas secondo le procedure DVGW 280⁷-1. Infine la DVGW 685 stabilisce la responsabilità del proprietario della rete per la contabilizzazione del gas alle condizioni di uscita, descrive le linee guida per il calcolo del volume di estrazione e per la quantificazione del potere calorifico superiore. Per quel che riguarda l'accesso alla rete Gas NZV (Gas Network Access Ordinance l'organo che ne regola gli aspetti legali e finanziari), richiede che il potere calorifico sia controllato al momento dell'iniezione nella rete del gas dal gestore dell'impianto e una seconda volta all'atto di dispacciamento del gas nelle reti di distribuzione. Il monitoraggio delle immissioni del gas e dei costi è rilasciato all'Agenzia federale delle reti per l'energia elettrica, il gas, Telecomunicazioni, Poste e Ferrovia (Agenzia federale delle reti) una volta l'anno. Per quanto riguarda

⁶Una volta effettuato l'upgrade il biometano, a seconda dell'uso finale, può essere definito SNG (Substitute Natural Gas) ossia prevalentemente immesso nella rete del gas naturale e/o CNG (Compressed Natural Gas) ossia carburante sostitutivo nei trasporti. Attualmente in Europa il rapporto tra la produzione di SNG e CNG è di circa 2:1, questo fatto è riconducibile al quadro normativo ed incentivante attuato nei diversi paesi europei [IEA, 2013].

⁷<http://www.dvgw.de/regelwerknews-en/archive/news-on-the-dvgw-technical-rules-no-1111/#c171471>, a pagamento.

l'accesso in rete sussiste il divieto per il biogas da discarica (regolato da DVGW G 262) a causa del rischio di formazione in fase di combustione di diossine e furani⁸.

Svezia: in Svezia esistono delle specifiche tecniche standard SS 155438 che risalgono al 1999 riguardanti le caratteristiche del gas, che valgono a definire i criteri di qualità per la produzione di biogas utilizzato come carburante. Questo standard si applica anche per il biometano per all'immissione in rete, ma a causa della scarsa infrastruttura di distribuzione presente nel paese, ad oggi le uniche immissioni sono effettuate in pochi punti situati lungo la costa sud-occidentale. Non esistono peraltro norme specifiche nel codice di rete che pongano restrizioni sulla provenienza del biogas, a patto che rispettino lo standard sopracitato. L'unica possibile restrizione si riferisce al biogas da discarica in virtù del vincolo qualitativo $O_2+N_2+CO_2 < 5\%$ in vol., tuttavia con la recente introduzione della tecnologia criogenica di upgrading (cfr. Paragrafo 4.2.6) questo aspetto potrebbe risultare non più vincolante rispetto all'uso del biogas di discarica per la produzione di biometano ("Basic data on biogas", SGC, 2012; <http://www.biogaspartner.de/en/about.html>).

Svizzera: in Svizzera l'immissione del biometano in rete è stata regolata dall'SVGW (Agenzia Svizzera per l'acqua ed il gas) attraverso l'emanazione di una direttiva G13-09 del 2008 a modifica della G13 pubblicata nel 2004 in cui vengono definiti i parametri di qualità del biogas richiesti per l'immissione in rete, corredati anche dalle caratteristiche tecnologiche relative agli impianti di purificazione. Nella versione ultimata, rispetto alla precedente, sono stati inclusi limiti riguardanti il contenuto di ammoniaca, metalli pesanti e idrocarburi alogenati. Nello standard (G11) vengono definite le condizioni di odorizzazione che il biometano deve rispettare per essere immesso in rete mentre con lo standard G209 sono definite le linee guida per la realizzazione dell'accesso in rete. Nella rete svizzera è permessa l'introduzione di due differenti qualità di gas: gas con immissioni limitate (biogas grezzo purificato con contenuto in metano >50%) e biogas con immissione illimitata (contenuto in metano >96%). Così come per la Germania e la Svezia non risulta consentita l'immissione in rete di biogas da discarica (<http://www.biogaspartner.de/en/about.html>, Schweizerischer Verbandes Gas und Wasserfaches (SVGW), Swiss Association for Gas and Water).

Paesi Bassi: i requisiti per la qualità del gas sono definiti all'articolo 12 ter del Gas Act Netherlands for local gas grid (2006): "Condizioni di collegamento e di trasporto DSO". Diversamente da altri paesi è possibile immettere in rete biometano proveniente da diversi substrati compreso quello derivante da biogas di discarica. In merito a questa libertà di azione non si sono, ad oggi, riscontrati problemi di alcuna natura.

Francia: in Francia, a regolazione delle immissioni in rete, esistono delle linee guida nazionali n° 2004-555 del 2004 e delle specifiche tecniche: la AFG B562-1 che riguarda la distribuzione del biometano e la AFG B562-2 che concerne il trasporto in rete. Per quanto riguarda le tipologie di substrati ammessi, esistono attualmente delle restrizioni circa il biogas prodotto a partire da fanghi di depurazione e rifiuti industriali.

Austria: in Austria sono in vigore tre direttive sulla regolazione del biometano, la OVGW G31 del 2001 sulle specifiche di composizione del gas, la G33 del 2006 che riguarda la regolazione del gas da fonte rinnovabile per l'immissione in rete e in ultimo la G79 che norma i requisiti di odorizzazione. Come per la maggior parte degli altri paesi non è possibile immettere biometano proveniente da biogas di discarica e da fanghi di depurazione.

California: non esistono ad oggi standard nazionali per l'America, tuttavia sono presenti punti di immissione in rete in Canada (British Columbia) ed USA (California) per cui valgono delle norme statali (cfr. Tabella 2.4).

⁸<http://www.greengasgrids.eu/market-platform/germany/technical-standards.html>; <http://www.biogaspartner.de/en/about.html>

Tabella 2.4: Requisiti di qualità del biometano validi per l'immissione nella rete gas e per i trasporti per i paesi europei [elaborazione dati tratta da IEA Bioenergy Task 37, 2009; Report "Biogas and bio-syngas upgrading", Danish Technological Institute, 2012"].

Parametri	Germania		Francia		Svizzera		British Columbia		Svezia	Austria	Paesi Bassi	California	Specifiche per gas naturale rete Snam
	Rete-L	Rete-H	Rete L	Rete-H	imm.il l	Immli mit	Rete-L	Rete-H					
Indice Wobbe sup. (MJ/m ³ n)	37,8-46,8	46,1-56,5	42,48-46,8	48,24-56,52			42,5-46,8	48,2-56,5	49-56,9	47,7-56,5	43,6-44,41	47,6-51,6	49,9 - 55,2
Metano (% vol)					>96	>50	> 95	>50	95-99		> 80		
CO ₂ (% vol)	≤ 6		< 2		< 6		< 2		< 5 (CO ₂ + O ₂ + N ₂)	≤ 2		3	≤ 3
Ossigeno (% vol)	≤ 3		< 0,01		<0,5		<0,2			≤ 0,5	< 0,5	< 0,2	≤ 0,6
Idrogeno (% vol)	≤ 5		< 6		<5					≤ 4	< 12	0,1	H ₂ S <4,6 ppm
T di rugiada (°C)	<T _{amb}		< -5						< (T _{amb} -5)	< -8 (40 bar)	-10		
Umidità relativa (% vol)					< 60								
Zolfo totale (mg/m ³ n)	< 30		< 100		< 30		< 30		< 23	≤ 5	< 45		
Silossani										< 10 siliconi tot/m ³ n	< 5 ppm	< 0,1 mg Si/m ³ n	

Tabella 2.5: Requisiti di purificazione richiesti in base all'utilizzo finale del gas.

Applicazione	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O
Impianti cogenerazione (CHP)	< 1000 ppm	no	no (condensazione)
Immissione in rete	si	si	si
Carburante per autotrazione	si	si	si

Tabella 2.6: Parametri qualitativi del biogas da discarica da digestione anaerobica a confronto con il gas naturale e con specifiche della rete Snam.

Parametri	Biogas da discarica	Biogas da digestione anaerobica	Gas naturale del Mare del Nord	Specifiche gas naturale rete Snam
Potere calorifico inferiore (MJ/m _n ³)	16 ¹	23 ¹	40	35 - 45,3
Densità (MJ/m _n ³)	1,3 ¹	1,2 ¹	0,84	0,56 - 0,8
Indice di Wobbe superiore (MJ/m _n ³)	18 ¹	27 ¹	55	49,9 - 55,2
Metano (% vol)	45 (35-65) ¹ 40-60 ² 47-61 ³ 45 ⁴	63 (53-70) ¹ 55-70 ³ 65 (60-70) ⁴	87	-
Idrogeno (% vol)	0-3 ¹ 0-20 ² 1-17 ³ 0-3 ⁴	1-2 ³ 0 ⁴	-	-
Anidride carbonica (% vol)	40 (15-50) ¹ 30-50 ² 32-43 ³ 40(15-40) ⁴	47 (30-47) ¹ 29-40 ³ 35 ⁴	1,2	≤ 3
Azoto (% vol)	15 (5-40) ¹ 2-15 ²	0,2 ¹ 0,2 ⁴	0,3	-
Ossigeno (% vol)	1 (0-5) ¹ < 1 ² <1 ³	0 ¹ <1 ³	0	≤ 0,6
Idrogeno solforato (ppm)	<100 (0-100) ¹ 27-500 ³	<1000 (0-1000) ¹ 3-1000 ³ <600(0-1000) ⁵	1,5 (1-2)	≤ 4,6
Ammoniaca (ppm)	5 ¹	<100 ¹	0	-
Cloro totale (mg Cl/m _n ³)	20-200 ¹	0-5 ¹	0	-
Silossani (mg/m ³)	0-50 ⁵ 0,1 -3,5ppmv ⁶ 4,1 (1,6-6,23) ⁷ 3-24 ⁸	0-50 ⁵ 0,4-10,6 ppmv ⁶ 27,7 (3,8-122) ⁷	-	-

¹IEA Bioenergy Task 37, 2007; ² Piccinno, 2006; ³ Rasi, 2009; ⁴SGC, 2012; ⁵CEN/TC 234, 2011; ⁶DTI 2012; ⁷McBean, 2008; ⁸Ajhar et al., 2010.

3. Caratteristiche qualitative del biogas

In questo capitolo si presentano le caratteristiche qualitative del biogas, per alcune classi di substrati avviabili al processo di digestione anaerobica. La composizione chimica del biogas, come noto, è infatti strettamente correlata alla natura e composizione del substrato utilizzato e, in parte, alle condizioni operative adottate. Questi elementi influiscono sulle percentuali relative di metano, anidride carbonica e vapore acqueo presenti nel biogas, oltre che sulla presenza e concentrazione delle componenti minori, quali idrogeno solforato (H_2S), ammoniaca (NH_3), mercaptani, composti organici volatili (VOC), idrogeno (H_2), ossigeno (O_2) ed azoto (N_2).

Gli ambiti considerati sono:

- Biogas da discarica;
- Biogas da digestione anaerobica della FORSU;
- Biogas da digestione anaerobica dei fanghi di depurazione;
- Biogas da digestione anaerobica di deiezioni zootecniche e reflui agro-industriali.

3.1 La digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo biologico attraverso il quale, in assenza di ossigeno, diverse tipologie di microrganismi, legati in una catena trofica in cui il prodotto di uno stadio di degradazione funge da substrato per lo stadio successivo, degradano la sostanza organica con formazione di biogas e digestato. Il biogas prodotto dalla digestione anaerobica può originarsi quindi nelle discariche controllate, con un processo di metanizzazione passiva dei rifiuti deposti, oppure in appositi reattori miscelati e riscaldati, detti digestori, atti alla stabilizzazione termochimica di residui agro-industriali, fanghi di depurazione, frazione organica selezionata dei rifiuti, sottoprodotti e biomasse.

In assenza di ossigeno, quindi, l'accettore finale di elettroni del complesso di reazioni è la stessa sostanza organica. Il processo consta dunque di diverse reazioni simultanee, catalizzate dai microrganismi, nelle quali il carbonio passa attraverso differenti stati di ossidazione, fino ad essere convertito nella sua forma più ossidata, rappresentata dall'anidride carbonica (C^{+4}) e in quella più ridotta, rappresentata dal metano (C^{-4}). Questi due gas sono i principali metaboliti del processo e la loro miscela prende il nome di biogas, il cui potere calorifico inferiore, in funzione del tenore di metano, è mediamente compreso tra 20.000 e 24.000 kJ m_n^{-3} . Il processo è svolto da un consorzio batterico articolato e complesso che opera in sequenza: nessun ceppo batterico è in grado di condurre singolarmente la completa degradazione. Ciascuna popolazione, quindi, ha un ruolo ben definito nella demolizione della sostanza organica, producendo come cataboliti degli intermedi di reazione che fungono da substrato per la popolazione successiva nella catena trofica. La più lenta di queste reazioni determina la fase limitante l'intero processo: essa è in genere la metanogenesi, per substrati bene e rapidamente degradabili e l'idrolisi / acidogenesi per substrati complessi e lentamente biodegradabili.

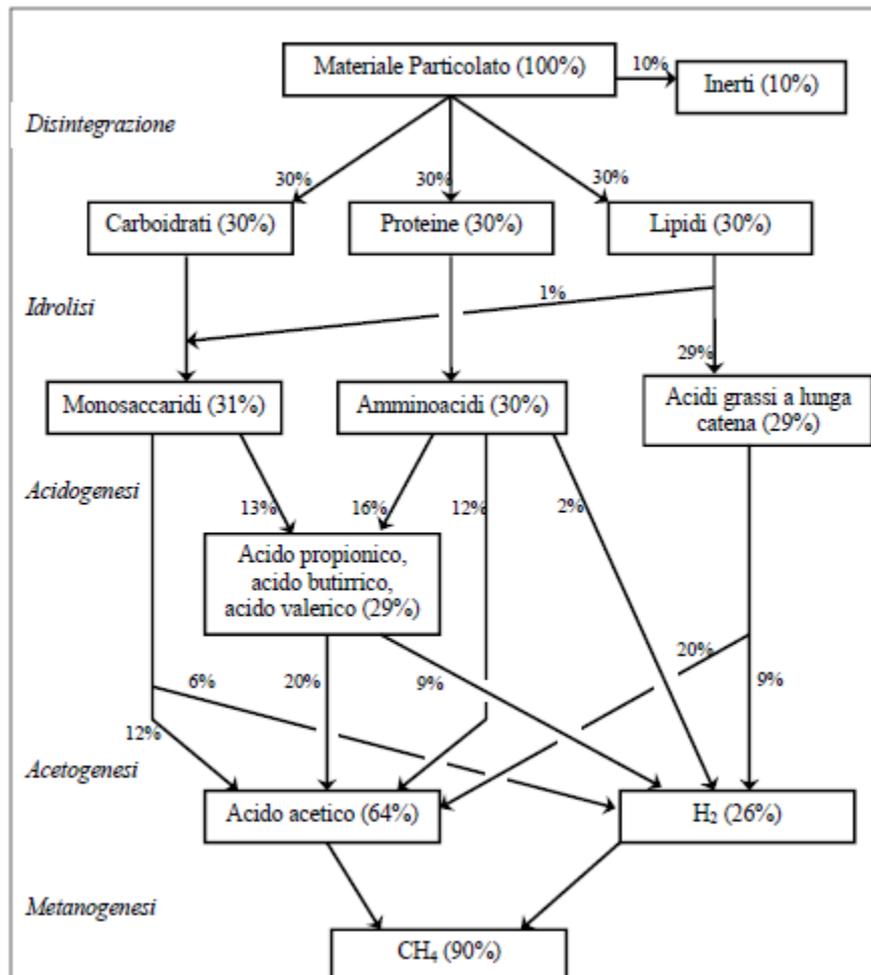
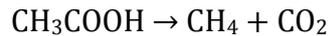


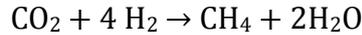
Figura 3.1: Flusso di massa del COD particolato e scomposizione durante la digestione anaerobica, comprendente una quota del 10% di inerti, e 30% rispettivamente di carboidrati, proteine e lipidi (Gardoni&Malpei, 2008).

Al termine della digestione, si conservano sostanzialmente inalterati i nutrienti (azoto e fosforo), che non vengono rimossi per via biochimica, se non per le esigenze di sintesi batterica le quali, condizionate da rese specifiche molto basse, non comportano riduzioni significative. Più in generale, il processo di digestione anaerobica può essere esemplificato mediante la definizione di 4 fasi principali, schematizzato in Figura 3.1:

- I. **Idrolisi:** in questa fase i composti costituiti da molecole più o meno complesse quali proteine carboidrati e grassi sono degradati in molecole più semplici (aminoacidi, acidi grassi a lunga catena e monosaccaridi) ad opera di microrganismi idrolitici. Mentre proteine, zuccheri e amidi sono facilmente degradabili, polimeri carboniosi sono più difficili da degradare mentre la lignina risulta non degradabile anaerobicamente;
- II. **Acidogenesi:** i prodotti della fase di idrolisi ed i composti organici solubili già presenti sono convertiti ad acidi grassi volatili e alcoli a basso peso molecolare da parte di batteri acidogeni o fermentativi con formazione di H_2 e CO_2 e NH_3 . I batteri acidogeni hanno un tempo di duplicazione rapido, che al minimo è di circa 30 minuti;
- III. **Acetogenesi:** i batteri acidogeni convertono gli acidi grassi ad alto peso molecolare ad acido formico e acetico, con formazione di H_2 e CO_2 . I batteri acetogenici hanno un tempo di duplicazione minimo tra 1 e 4 giorni;
- IV. **Metanogenesi:** a partire dai prodotti dell'acetogenesi si hanno due processi paralleli di produzione di metano e anidride carbonica. I batteri coinvolti nella metanogenesi acetoclastica sono i più lenti con un tempo di duplicazione di 2-3 giorni. Circa il 70% della produzione avviene per metanogenesi acetoclastica, ovvero per ossidoriduzione dell'acido acetico secondo l'Equazione 3.1:

Equazione 3.1


Il restante 30% per metanogenesi idrogenotrofa, ovvero per ossidazione dell'idrogeno molecolare e riduzione del carbonio presente nell'anidride carbonica, in accordo alla Equazione 3.2:

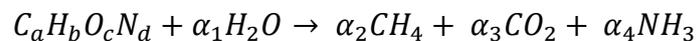
Equazione 3.2


3.2 Produzione e composizione del biogas – Generalità

3.2.1 Metano e anidride carbonica

I due prodotti principali della biodegradazione anaerobica completa sono determinabili in base alla composizione chimica degli alimenti ed in base alla stechiometria di reazione, proposta da Buswell & Symons nel 1933 (Symons and Buswell, 1933, Buswell and Mueller, 1952).

Assumendo che la reazione di trasformazione della sostanza organica in metano ed anidride carbonica sia completa, quindi trascurando la crescita della biomassa, la biodegradazione di una generica sostanza organica avente formula tipo $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$, consuma acqua e genera metano, anidride carbonica e ammoniaca nei seguenti rapporti stechiometrici:

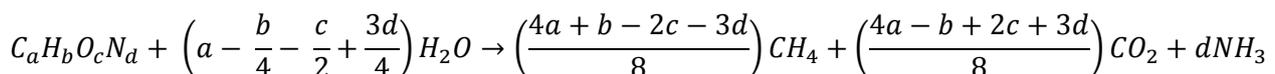
Equazione 3.3


dove a , b , c e d rappresentano il contenuto molare rispettivamente del carbonio, idrogeno, ossigeno ed azoto della sostanza organica che si intende utilizzare come substrato. I coefficienti $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ e α_4 rappresentano i coefficienti stechiometrici relativi alla trasformazione di metanizzazione, che possono determinarsi impostando il seguente sistema di equazioni:

Equazione 3.4

$$\begin{cases} a = \alpha_2 + \alpha_3 \\ b + 2\alpha_1 = 4\alpha_2 + 3\alpha_4 \\ c + \alpha_1 = 2\alpha_3 \\ d = \alpha_4 \end{cases}$$

La cui soluzione fornisce:

Equazione 3.5


Sapendo che in condizioni normali (273,15 K ed 1 atm) il volume molare di un gas è di 22,415 L e tenendo conto del peso atomico degli elementi in gioco, il volume di biogas teorico G_{teo} prodotto per unità di solidi volatili degradati risulta:

Equazione 3.6

$$G_{teo} \left[\frac{m_n^3}{kg_{SV}} \right] = \frac{\left[\left(\frac{4a+b-2c-3d}{8} \right) + \left(\frac{4a-b+2c+3d}{8} \right) \right] \cdot 22,415}{12a + b + 16c + 14d} = \frac{a \cdot 22,415}{12a + b + 16c + 14d}$$

Mentre la produzione teorica di metano è:

Equazione 3.7

$$G_{teo,CH_4} \left[\frac{m_n^3}{kg_{SV}} \right] = \frac{\frac{4a-b+2c+3d}{8} \cdot 22,415}{12a + b + 16c + 14d}$$

Da cui risulta una frazione di metano sul biogas di:

Equazione 3.8

$$f_{CH_4} \left[\frac{m_{n,CH_4}^3}{m_{n,biogas}^3} \right] = \frac{G_{teo,CH_4}}{G_{teo}} = \frac{4a + b - 2c - 3d}{8a}$$

Da questa ultima espressione si può notare che la frazione di metano sul biogas prodotto aumenta all'aumentare del rapporto H/C nei solidi volatili e diminuisce all'aumentare dei rapporti O/C e N/C.

Si osserva che la precedente trattazione non esprime, né è influenzata, dal rateo di biodegradazione della sostanza. Si può in altri termini affermare che se la produzione specifica di biogas e metano, per unità di peso alimentato, dipende dal rendimento di biodegradazione ottenuto nel processo, la composizione del biogas ottenuto e, in particolare, il tenore di metano, non variano al variare dell'entità della biodegradazione.

Tenendo conto delle formule stechiometriche tipo di carboidrati, proteine e lipidi, di cui alla Tabella 3.1:

Tabella 3.1: Produzione e composizione teorica di biogas relativa ad alcune matrici organiche.

Tipo	Substrato Composizione	gCOD/gSV	CH ₄	% CH ₄ ⁹
			(m ³ _n /kgSVdegradato)	%CH ₄ /(%CH ₄ +%CO ₂)
Carboidrati	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	1,19	0,415	50
Proteine	C ₅ H ₇ NO ₂	1,42	0,496	50
Lipidi	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	2,90	1,014	70
Etanolo	C ₂ H ₆ O	2,09	0,73	75
Acetato	C ₂ H ₄ O ₂	1,07	0,373	50
Propionato	C ₃ H ₆ O ₂	1,51	0,53	58
FORSU	C ₄ H ₆ O ₂	1,04	0,542	58
Mais insilato	C ₄ H ₆ O ₃	1,06	0,477	53
Siero	C ₃ H ₆ O ₃	1,07	0,417	52

Si osserva che i lipidi presentano la più elevata produzione specifica di metano ed una elevato tenore di metano nel biogas (70%), mentre matrici quali carboidrati o acetato, peraltro più rapidamente e facilmente degradabili rispetto ai lipidi, presentano una minor produzione specifica e un minor contenuto di metano nel biogas (Ficara et al., 2014).

Con riferimento a quanto fin qui detto, vanno comunque effettuate alcune precisazioni:

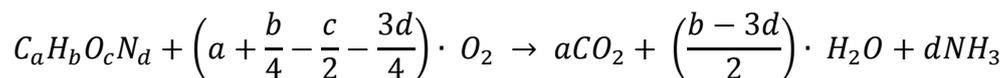
⁹ La percentuale di CH₄ qui riportata è calcolata come rapporto tra la percentuale di CH₄ e la somma di CH₄ e CO₂ della miscela di biogas.

- la maggior solubilità dell'anidride carbonica nel digestato, rispetto al metano, può comportare un aumento del tenore di metano nel biogas, dell'ordine di alcuni punti percentuali;
- i tenori di metano riportati nell'ultima colonna di Tabella 3.1 sono riferiti a gas secco, privo di vapore acqueo. Stante che il biogas è invece umido e prossimo alla saturazione, perlomeno nel caso di digestione ad umido (ST < 10-15%), ne consegue che i tenori di metano e anidride carbonica sul biogas umido risultano inferiori a quanto calcolabile in base alla Equazione 3.8;
- se la biodegradazione anaerobica non fosse completa oppure vi fosse presenza di ossigeno, nitrati o solfati nell'alimento, l'Equazione 3.3 non risulta più valida. Nel primo caso, se la metanogenesi idrogenotrofa non fosse completa, si avrebbe nel biogas presenza di idrogeno molecolare (H₂), insieme ad una maggior presenza di anidride carbonica ed una minor presenza di metano. La presenza nell'alimento di ossigeno, nitrati o solfati comporta invece la degradazione di parte della sostanza organica non per via anaerobica, ma per via anossica o aerobica. In entrambe le reazioni non si produce metano ma tutto il carbonio viene ossidato ad anidride carbonica. In queste situazioni il tenore, oltre che la quantità complessiva di metano, si riducono, ma sono rari i casi in cui le concentrazioni di nitrati e solfati siano così elevate da indurre una riduzione significativa.

Si riportano poi altri due metodi per il calcolo della produzione attesa di metano o biogas.

Il primo parte sempre dall'equazione di Buswell&Symons, ma esprime l'alimento non in termini molari o di peso come sostanza volatile, ma in termini di COD. La conversione tra i solidi volatili ed il COD si ottiene valutando la quantità stechiometrica di ossigeno necessaria all'ossidazione completa del composto, secondo la seguente formula:

Equazione 3.9



Dalla quale si deduce che 1 mole della molecola in esame presenta un COD pari a:

Equazione 3.10

$$32 \cdot \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} - \frac{3 \cdot d}{4} \right) \text{gCOD/mole}$$

Sostituendo questo fattore di conversione Equazione 3.7 si ottiene la produzione complessiva di biogas per unità di COD rimosso:

Equazione 3.11

$$G'_{teo} \left[\frac{m_n^3}{kg_{COD}} \right] = \frac{a \cdot 22,415}{32 \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} - \frac{3d}{4} \right)}$$

Da cui il volume di metano risulta:

Equazione 3.12

$$G'_{teo,CH_4} \left[\frac{m_n^3}{kg_{COD}} \right] = \frac{\frac{4a+b-2c-3d}{8} \cdot 22,415}{2 \frac{4a+b-2c-3d}{8} \cdot 32} = 0,35$$

Nell'Equazione 3.12 il contenuto di COD della sostanza organica degradata è trasferito interamente al metano, dato che l'anidride carbonica, non potendo essere ulteriormente ossidata, presenta un COD nullo.

È infine possibile calcolare la quantità di biogas producibile, noto che sia il contenuto di carbonio di un substrato, tenendo conto che ad ogni mole di carbonio degradato corrisponde una mole di biogas formato costituito da CH₄ e CO₂; quale che sia la frazione di metano del biogas risulta quindi che per ogni chilo di carbonio degradato (1 kg C = 83,3 moli C) si producono: 83,3 moli biogas*22,4 L/mole = 1,87 m_{n3} di biogas. Questo metodo non consente però di valutare il solo metano.

3.2.2 Contenuto energetico del biogas

La qualità del biogas ai fini del suo utilizzo energetico è dipendente dal contenuto di metano (assumendo il biogas privo di H₂ o VOC) ed è espresso tramite il potere calorifico. Il potere calorifico esprime la quantità di calore che si rende disponibile dalla combustione completa a pressione costante della massa o volume del combustibile. Il potere calorifico può essere espresso sia come potere calorifico inferiore PCI, sia come potere calorifico superiore PCS, rimandano al glossario per la loro definizione e modalità di calcolo. In Figura 3.2 e

Tabella 3.2 sono riportati i valori del PCS e PCI per gas a diverso contenuto in metano, assumendo come sopra che il metano sia l'unica componente combustibile del biogas e che questo sia secco. Si evidenzia dunque il ruolo che la percentuale di metano ha sul potere calorifico del biogas e la variabilità dello stesso al variare del tenore di metano del biogas.

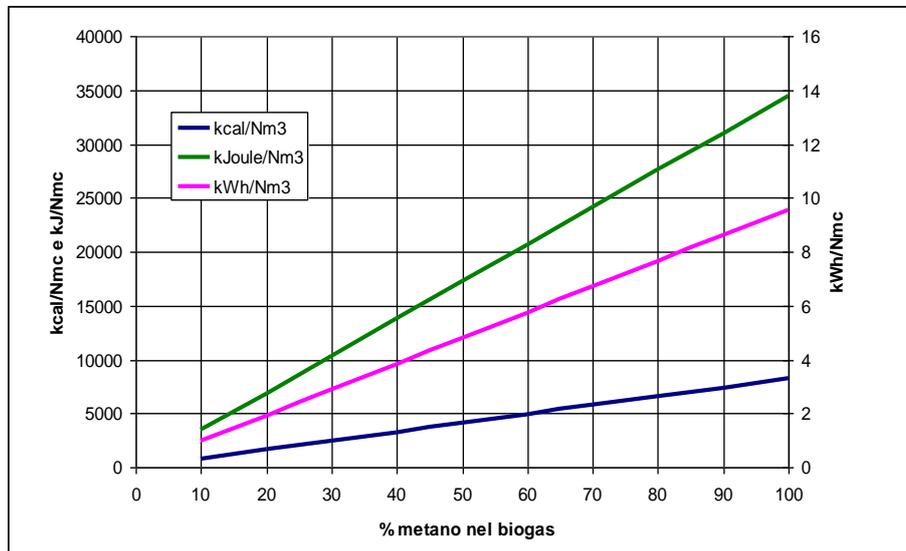


Figura 3.2: Misure dell'energia per unità di volume di gas in funzione della percentuale di metano nella miscela

Tabella 3.2: Potere calorifico per gas a diverso contenuto in metano [SGC, 2012].

Contenuto in metano (%)	PCS MJ/Nm ³	PCI MJ/Nm ³
100	38,92	35,9
97	38,72	34,82
60	23,9	21,52

In questo senso i gas di diversa origine e composizione relativa sono confrontabili tramite l'indice di Wobbe. Questo indice, come già definito nel Capitolo 2, è espresso attraverso il rapporto tra il potere calorifico (sia superiore che inferiore da cui deriva un indice di Wobbe rispettivamente superiore o inferiore) e la radice quadrata della densità relativa. La densità relativa è la relazione che lega la densità del gas a quella dell'aria (densità_{gas}/densità_{aria}). In Figura 3.3 (Ryckebosch et. al, 2011) sono riportate le curve che legano tale indice e la densità relativa contenuto % di metano dopo

upgrade. Un biogas grezzo è generalmente considerato di buona qualità se composto da almeno il 60% di metano (CH_4) ed una percentuale di anidride carbonica (CO_2) di circa il 38%. (DTI, 2012).

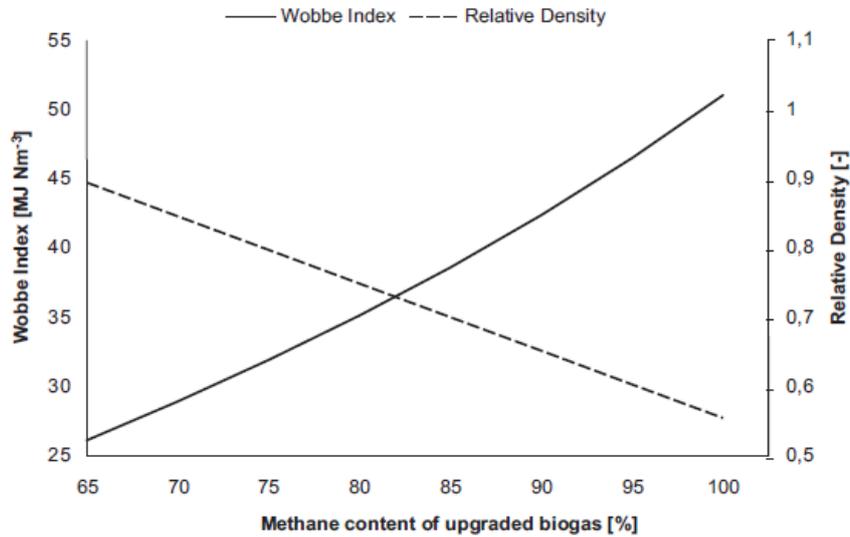


Figura 3.3: Funzione dell'indice di Wobbe con il contenuto di metano nel biogas dopo upgrade (%) e densità relativa.

In Tabella 3.3 sono riassunte e poste a confronto le proprietà di un biogas aventi circa le suddette caratteristiche di composizione ed un gas naturale con l'87% di metano, l'1,2% di anidride carbonica e l'11,8% di composti in tracce. Come prima spiegato, d'altra parte, nel biogas la percentuale di metano è funzione in primo luogo della composizione chimica del substrato biodegradato e la qualifica di biogas di buona o cattiva qualità, a seconda del tenore di metano, dipende quindi principalmente da ciò.

Tabella 3.3: Confronto delle caratteristiche calorifiche di un biogas tipo e del gas naturale [DTI, 2012].

Parametro	Unità di misura	Gas Naturale (87% CH_4 ; 1,2% CO_2 ; 11,8% composti in traccia)	Biogas (60% CH_4 , 38% CO_2 , 2% composti in traccia)
PCI	MJ/m^3	40	21,48
Densità	kg/m^3	0,84	1,21
Indice di Wobbe	MJ/m^3	55	19,5

3.2.3 Tenore di vapor acqueo

Il tenore di vapor acqueo nel biogas dipende principalmente dalla temperatura a cui si svolge in processo e dalla presenza, come può avvenire per esempio in una discarica, di punti di condensa legati all'attraversamento di zone a più bassa temperatura.

Di norma comunque il biogas è saturo e pertanto il suo contenuto di acqua, prima di una qualsiasi fase di essiccamento per condensazione e riduzione dell'umidità, è descrivibile con il digramma psicrometrico dell'aria umida riportato in Figura 3.4.

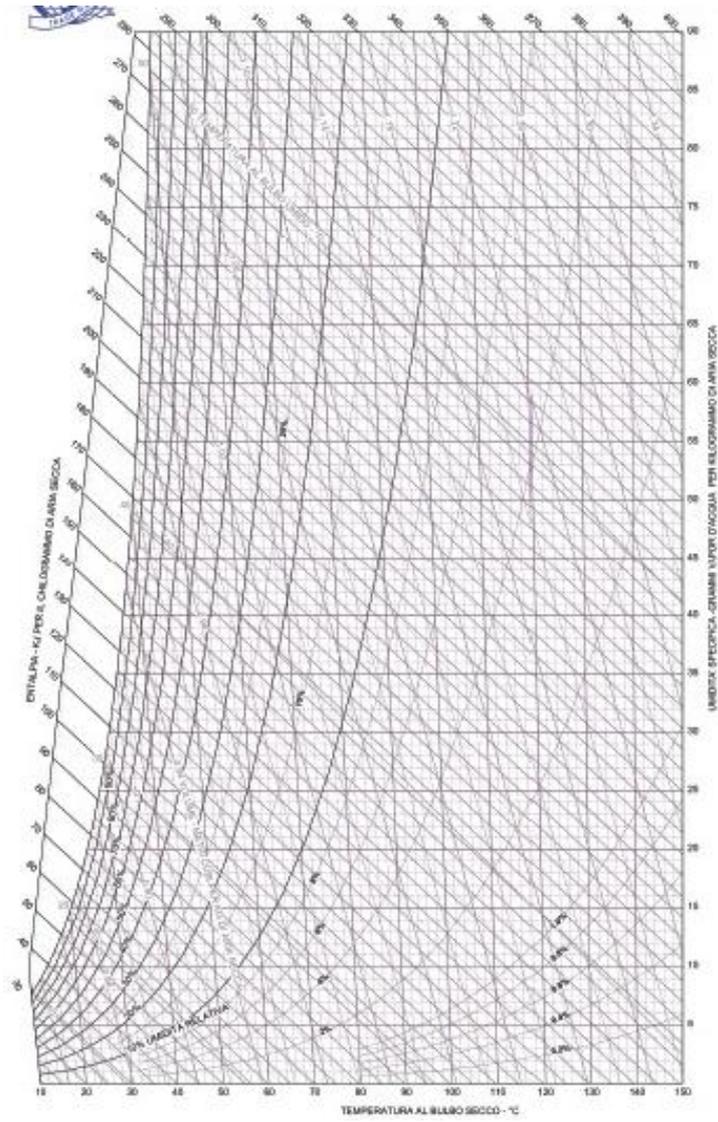


Figura 3.4: Diagramma psicrometrico dell'aria umida ($P = 101,325 \text{ kPa}$).

3.2.4 Tenore di H₂S

La produzione di H₂S nel corso della digestione è legata all'equilibrio dei solfuri (S²⁻) che, con acqua, generano idrogeno solforato (o acido solfidrico) secondo le seguenti equazioni di equilibrio, dipendenti dal pH Figura 3.5.

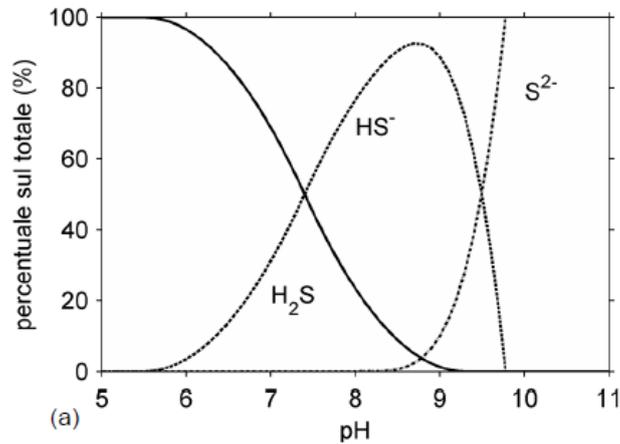
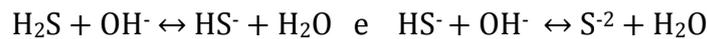


Figura 3.5: Influenza del pH sull'equilibrio solfuri-idrogeno solforato.



Il tenore di H₂S è poi funzione della concentrazione dell'acido indissociato presente nel digestato e della costante di Henry alla temperatura di riferimento.

I solfuri si generano a loro volta dalla decomposizione delle proteine oppure, in presenza di solfati, dall'azione dei batteri solfato-riduttori, che ossidano la sostanza organica riducendo lo zolfo a solfuro. Non tutti i solfuri reagiscono con l'acqua a generare idrogeno solforato, in quanto una parte può reagire con metalli quali rame, piombo, zinco, mercurio e generare solfuri metallici, che precipitano come minerali insolubili. L'H₂S nel biogas con alimenti contenenti solfati si osserva dopo qualche tempo dall'avvio, per ragioni legate alle cinetiche di crescita dei batteri solforiduttori.

L'idrogeno solforato è un gas incolore, solubile in acqua (4 g/L a 20°C), tossico e dal caratteristico e pungente odore di uova marce, percepibile ad una concentrazione di 0,0047 ppm (parti per milione). Per concentrazioni superiori a 10 – 20 ppm causa irritazione oculare, a 100 – 150 ppm il blocco del nervo olfattivo e a concentrazioni superiori edema polmonare e soffocamento. Alla concentrazione di 800 ppm e per esposizione di 5 minuti risulta mortale per il 50% degli esposti (DL50).

Per quanto fin qui detto, si comprende come, pur conoscendo il tenore di zolfo nell'alimento di un digestore, risulti molto difficile stimare con precisione quale sarà il contenuto di H₂S nel biogas, comunque sempre crescente al crescere del tenore di zolfo nell'alimento, a parità di altre condizioni. L'aumento del pH in digestione e la riduzione della temperatura di digestione portano invece, a parità di altre condizioni, una riduzione del tenore di H₂S. Substrati particolarmente ricchi di zolfo sono quelli contenenti proteine o amminoacidi solforati, quali la cheratina, la cisteina e la metionina, oppure quelli contenenti solfati come le acque reflue di cartiera o scarichi della lavorazione del pesce/impianti di acquacoltura marina. Concentrazioni fino a 20.000 ppm di acido solfidrico sono state rilevate nel biogas di digestori che trattavano pollina mista a penne, ricche di cheratina. In uno studio in cui si analizzava la composizione del biogas prodotto in 4 discariche municipali, 4 digestori alimentati da fanghi di depurazione e 5 digestori alimentati in co-digestione (scarti agro-alimentari e fanghi di depurazione), si sono riscontrati valori di H₂S nel biogas da discarica variabili tra 27-500 ppm, concentrazioni di 3-1000 ppm nel biogas prodotto in co-digestione, mentre per tutti i digestori alimentati dai fanghi di depurazione si aveva una concentrazione inferiore ai 4 ppm di H₂S (Rasi et al., 2007).

3.2.5 Tenore di NH₃

Nella maggior parte dei substrati alimentati a digestione anaerobica l'azoto è presente in forma ridotta (N⁻³). Durante la degradazione anaerobica di substrati ricchi in proteine si genera ammoniaca. Generalmente la concentrazione di ammoniaca nel biogas è molto bassa, 5 ppm nel biogas di discarica ed inferiore ai 100 ppm nel biogas da digestione anaerobica (Rasi et Al., 2011). Il tenore è funzione di pH, temperatura e del rapporto C/N.

Un valore di pH elevato, comune in digestione termofila, porta ad una maggiore concentrazione di ammonio per questa tipologia di processi. La miscelazione rapida dei fanghi invece contribuisce all'aumento della concentrazione di ammonio nel biogas poiché promuove il trasferimento dalla fase liquida alla fase gas (Mona, 2009).

3.2.6 Tenore di O₂ ed N₂

Ossigeno ed azoto molecolare sono solitamente assenti nel biogas prodotto da digestori, mentre nel biogas di discarica si possono ritrovare concentrazioni relativamente alte di ossigeno (1-3% vol) e di azoto (1-17% vol) (Rasi et al., 2011, IEA Bioenergy, 2009). Tale fatto è dovuto alle infiltrazioni di aria nei sistemi di captazione del biogas in discarica, operanti in aspirazione, con conseguente richiamo di aria. Occasionalmente possono essere presenti anche nel biogas di digestione anaerobica nel caso in cui si opti per il controllo dell'H₂S attraverso l'iniezione di aria all'interno del digestore per promuovere la desolforazione di tipo biologico (si veda anche Capitolo 4).

3.2.7 Tenore di silossani

I silossani sono un gruppo di composti di sintesi organo-silicei, che contengono una catena lineare o ramificata di atomi Si-O₂, all'atomo di silicio sono legati radicali organici (come metile, etile e altri). Quelli a catena lineare vengono definiti (L) i ciclici (D); in Figura 3.6 sono rappresentati i più semplici silossani l'esa-metil-di-siloxano (L2) e l'octo-metil-ciclo-tetra-siloxano (D4). Sono presenti in moltissimi prodotti di uso comune quali cosmetici e farmaci. Si ritrovano quindi soprattutto nei biogas da discarica ed in quelli derivanti da digestione dei fanghi di depurazione in concentrazioni significative (1-400 mg/m³) tali da dover essere rimossi. La problematica associata a questi composti è la loro conversione in fasi di combustione in silicio inorganico determinando fenomeni corrosivi nelle componenti del motore. Durante la fase di digestione i silossani a più basso peso molecolare volatilizzano e sono quindi trasferiti nella fase gassosa, mentre i composti più pesanti rimangono nei fanghi e possono causare problemi di emissioni nel trattamento da incenerimento fanghi. Si stima che il 20-50% dei D5 (Decamethylcyclopentasiloxane) presenti nelle acque reflue si trasferisca nel biogas ed il resto rimanga nel residuo di digestione (digestato).

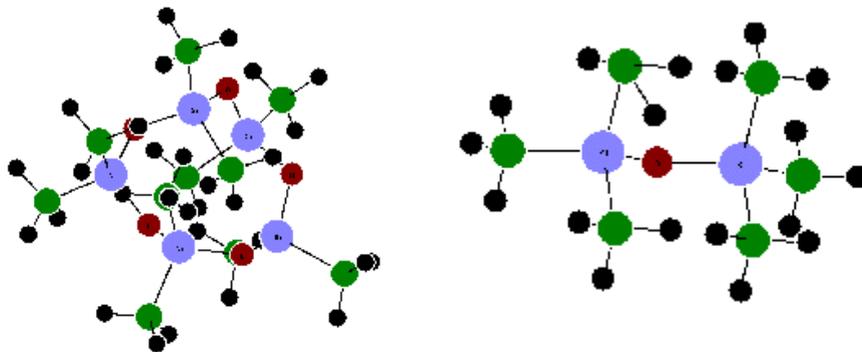


Figura 3.6: SilossanoDecamethylcyclopentasiloxane (D4) a sinistra e hexamethyldisiloxane (L2) a destra (Mona, 2009)

3.2.8 Tenore di VOC

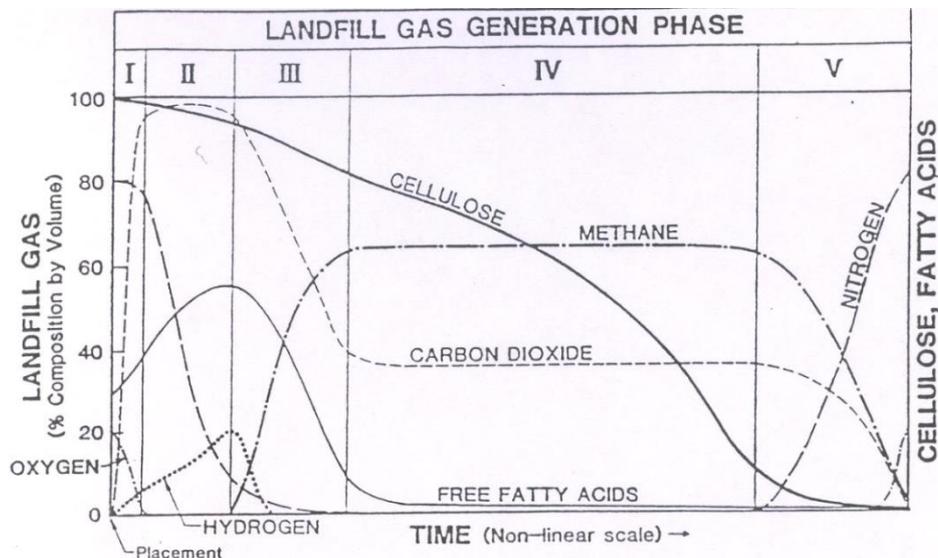
Per quanto riguarda il tenore di VOC (composti organici volatili) nel biogas, in presenza predominante vi sono idrocarburi (alcani, idrocarburi aromatici, cicloalcani, terpeni), idrocarburi ossigenati (alcoli e chetoni) e idrocarburi alogenati. Uno studio (Allen,1997) ha analizzato sette discariche, identificando un totale di 140 VOC diversi, di cui 90 erano presenti in tutti i campioni di biogas ma in differenti concentrazioni. In un altro studio si è dimostrato che i tre VOC più comuni riscontrabili nel biogas di discarica sono idrocarburi aromatici (etilbenzene fino a 20-25 mg/m³, xileni, toluene), idrocarburi alifatici (nonano) e terpeni quali α -pinene (fino a 50 mg/m³ in un caso). Il contenuto di VOC totale, che varia tra 46 e 173 mg/m³, come si è visto è in genere somma di diverse specie. Generalmente i tenori di VOC sono per le discariche tra i 46-173 mg/m³ mentre per il biogas da digestione anaerobica sono 13-268 mg/m³.

3.3 Biogas da discarica – Caratteristiche

Il recupero del biogas da discarica risulta necessario per evitare e/o minimizzare le emissioni in atmosfera di gas tal quale, si ricorda infatti che il metano ha un GWP, a cento anni, 25 volte maggiore della CO₂ (IPCC, 2007), richiedendo ove possibile l'utilizzo energetico e/o quando non possibile almeno la combustione in torcia. Le discariche controllate sono tuttora, in Italia, le principali produttrici di biogas 418 ktoe (Kilotonne of Oil Equivalent) (dato stimato da EurObserv'ER 2014). Come noto, già da alcuni anni e tanto più negli anni a venire, il conferimento di rifiuti organici non stabilizzati in discarica sarà bandito, ai sensi del D.Lgs. 152/2006 e da ciò dovrebbe risultare – almeno in teoria – una progressiva e sempre più marcata riduzione del biogas prodotto dalle discariche.

La composizione del biogas di discarica, dipendente ovviamente dalla composizione dei rifiuti deposti, varia significativamente nel corso nella vita della discarica, per effetto della progressione delle reazioni biologiche e per effetto del possibile richiamo di aria da zone non ancora dotate di copertura definitiva, a seguito dell'aspirazione del biogas.

La decomposizione dei rifiuti solidi in una discarica controllata assume aspetti vari e complessi, che prevedono una serie di processi di tipo fisico, chimico e biologico, che agiscono simultaneamente alla degradazione della componente organica dei rifiuti e che portano alla produzione di biogas. Tali complessi processi dipendono da numerosi fattori, quali le caratteristiche del rifiuto smaltito, le condizioni di temperatura, umidità, pressione in cui avvengono tali trasformazioni, le modalità di costruzione e gestione delle discariche. Il principale meccanismo di decomposizione dei rifiuti in discarica è comunque la degradazione biologica che consta di diverse fasi, di cui si riporta in Figura 3.7 (Piccinno, 2006) un andamento qualitativo nel tempo. Nelle prime fasi dopo la deposizione del rifiuto, la residua presenza di ossigeno atmosferico promuove reazioni di idrolisi e degradazione di tipo aerobico e fermentativo, con produzione di anidride carbonica e idrogeno (fase I). La produzione di questi due gas prosegue nella fase II per effetto di processi anaerobici di tipo idrolitico acidogeno i quali, mantenendo un pH acido all'interno della discarica e nel percolato, non consentono lo stabilirsi delle reazioni di metanogenesi, che si avviano invece nella fase III e permangono poi stabili per molto anni, nel corso della fase IV. L'esaurimento delle componenti organiche biodegradabili porta poi alla riduzione del tenore di metano e anidride carbonica nel biogas (fase V). Di norma la fase metanigena si instaura dopo un periodo variabile tra i 3 e i 9 mesi dalla deposizione e copertura del rifiuto.



DURATA TIPICA DELLE DIVERSE FASI

Fase 1-	Da alcune ore ad una settimana
Fase 2-	Da 1 a 6 mesi
Fase 3-	Da 3 mesi a 3 anni
Fase 4-	Da 8 a 40 anni
Fase 5-	Da 1 a più di 40 anni
Completivamente	Da 10 a più di 80 anni

Figura 3.7: Fasi di produzione biogas di discarica di rifiuti urbani (Piccinno, 2006).

Il gas estratto dalle discariche di rifiuti solidi urbani (RSU) in termini di macro-composizione ha una percentuale di metano variabile tra il 35-70% con una media del 50% miscelato prevalentemente con anidride carbonica ed altri composti. Nella Tabella 3.4 è riportata la composizione volumetrica tipica del biogas di discarica. In particolare si evidenzia la presenza dei silossani, spesso anche presenti nel biogas derivante da digestione dei fanghi di depurazione. Questi composti si originano dall'uso di diversi prodotti come ad esempio shampoo, detersivi per la casa e cosmetici, contenenti silicio.

Tabella 3.4: Composizione media del biogas da discarica.

Parametro	Unità di misura	Biogas da discarica
CH ₄	vol %	40 – 70 ¹ 45 - 55 ² 30-60 ³
CO ₂	vol %	15 – 60 ¹ 30 - 40 ²
N ₂	vol %	< 1 – 40 ¹ 5 - 15 ²
O ₂	vol %	<1 - 5 ¹
H ₂ S	ppm	0 – 427 50 - 300 ²
H ₂ O	vol%	100%
Composti alogenati	mg/m ³	-
Siloxani	ppmv	0,1 - 4

¹ Arrhenius & Johansson, 2012; ² Persson, 2003; ³ CEN/TC 234, 2011

Relativamente alla presenza di alcuni micro - composti (in genere presenti in concentrazioni variabili tra qualche frazione a qualche centinaio di mg/Nm³) il biogas captato nelle discariche può contenere fino a 500 componenti di diversa natura, tra i quali:

- composti solforati H₂S;
- composti alogenati contenenti quindi Cloro, Fluoro e Bromo (che possono formare quindi HCl e HF in presenza di umidità);
- ammoniacale;
- composti silicei, silossani;
- particolato solido, trasportato per effetto dell'aspirazione del biogas;
- composti organici volatili ed idrocarburi leggeri policiclici.

3.4 Biogas da digestione fanghi e FORSU – Caratteristiche

In questo contesto si presentano le tipologie di substrati che vanno sotto la classificazione di FORSU e fanghi di depurazione. Con fanghi di digestione si intende il residuo del processo di depurazione delle acque reflue urbane e industriali. Sono costituiti da biomassa batterica e da sostanza inerte, organica ed inorganica. In generale gli obiettivi della digestione anaerobica dei fanghi di depurazione sono: la stabilizzazione della sostanza organica, la distruzione degli eventuali microrganismi patogeni con lo scopo di rendere il residuo conforme alle prerogative di legge in tema di smaltimento finale. Ma in concomitanza a tale obiettivo, la digestione anaerobica dei fanghi di supero prodotti dalla depurazione delle acque reflue urbane, comporta anche la possibilità di recuperare energia mediante la produzione di biogas. La frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) è il materiale derivante dalla raccolta differenziata dei rifiuti solidi urbani, più comunemente chiamata organico o umido. Fanno parte di questa frazione gli scarti alimentari provenienti dalle case (frutta, verdura, carboidrati, carne, e altra materia organica varia). La percentuale di frazione organica della FORSU è variabile tra il 20 ed il 40% a seconda del livello di accuratezza della raccolta differenziata. Si evidenzia la presenza nel biogas da digestione da FORSU, la presenza caratteristica dei VOC (Composti organici volatili).

Tra questi, due sono le sostanze presenti in maniera dominante p-cimene e d-limonene: insieme sono presenti in percentuale del 90% su tutti i VOC. La causa è da ritrovarsi nella composizione del rifiuto organico, infatti il p-cimene si

presenta naturalmente in più di 200 prodotti alimentari come burro, carote, noce moscata, succo d'arancia, origano, lamponi e olio di limone, ed in quasi tutte le spezie. Il d-limonene si trova in natura nella scorza di limone, nell'aneto, nel finocchio, nel sedano ed in molti oli essenziali. Può anche essere prodotto sinteticamente ed usato come additivo negli alimenti o nei profumi e prodotti per la persona per conferire il gusto o il profumo di limone.

Anche il biogas derivante da impianti di trattamento fanghi è caratterizzato dalla presenza dei VOC. In totale possono essere distinti fino a circa 50-70 idrocarburi, tra i quali risultano dominanti l'idrocarburo lineare undecano ma anche decano, dodecano, nonano, tridecano e molti idrocarburi ramificati con 9-13 atomi di carbonio. Questa frazione comprende anche idrocarburi aromatici come trimetilbenzeni, tetrametilbenzeni e idrocarburi ciclici come decaidronaftalene, decaidronaftalene di metile. Oltre a questi composti il biogas contiene toluene e silossani, tra questi ultimi in particolare il D5 (Decametilciclopentasiloxane) risulta dominante su tutti. La composizione media del biogas prodotto con queste tipologie di substrati, ritrovata in letteratura, è presentata in

Tabella 3.5 - Come si può notare dalla tabella i silossani sono prevalente presenti nel biogas da fanghi di depurazione. Tale fatto deriva dal largo uso di questi composti nei prodotti per la casa e cosmetici. In generale le percentuali di metano sono piuttosto alte con una variabilità tra il 50 ed il 70%.

Tabella 3.5: Composizione media del biogas da FORSU e fanghi depurazione.

Parametro	Unità di misura	Biogas da FORSU	Biogas da fanghi di depurazione
CH ₄	vol %	50 – 77 ¹ 55 - 65 ² 68 ⁴ 50 – 75 ⁴	55-65 ⁴
CO ₂	vol %	19 – 45 ¹ 35 - 45 ² 26 ⁴	19-45 ⁴
N ₂	vol %	0 – 5 ¹ < 1 ²	<2 ⁴
O ₂	vol %	0 - 1 ¹	<1 ⁴
H ₂ S	ppm	63 – 3000 ¹ 10 - 40 ² 10-2000 ³ 280 ⁴ < 21,500 ⁴	700 – 2800 ⁴ 150 – 3000 ⁴ 63 ⁴
H ₂ O	vol%	100%	100%
Composti alogenati	mg/m ³	100-800	-
Siloxani	ppmv	0-50	2 – 15 ⁴ 1.5 – 10,6 ⁴

¹ Arrhenius & Johansson, 2012; ² Persson, 2003, ³ Osorio & Torres 2009; ⁴ DTI 2012.

3.5 Biogas da digestione agro-zootecnica e agro-industriale

Le biomasse agricole sono costituite dalla frazione biodegradabile dei prodotti, sotto-prodotti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura. Le colture possono essere dedicate ai fini del recupero energetico o da scarti colturali poco idonei all'alimentazione animale. Le biomasse agricole maggiormente utilizzate negli impianti di digestione anaerobica sono costituite dagli insilati e colture energetiche (mais, segale, triticale, sorgo, loglieto). Infatti ad esempio

molti dei impianti di digestione realizzati sul territorio italiano, utilizzano in co-digestione insilati (soprattutto quello di mais) e reflui zootecnici. Ingenti quantità di prodotti agricoli sono lavorati nell'industria alimentare.

Tipici sottoprodotti e scarti agro-industriali sono ad esempio, il siero di latte, contenente proteine e zuccheri, scarti dall'industria casearia, dalla lavorazione del pomodoro ed altri ancora. Di interesse per la digestione anaerobica sono anche diversi scarti organici liquidi e/o semisolidi dell'industria della carne (macellazione e lavorazione della carne), quali grassi, sangue, contenuto stomacale, budella.

Tali residui, ad esempio, possono essere addizionati come co-substrati nella co-digestione di liquami zootecnici e/o fanghi di depurazione. Tra le varie biomasse impiegate per la produzione di biogas gli effluenti zootecnici sono largamente impiegati poiché risultano disponibili in grandi quantità ed in maniera costante nel tempo. Il biogas prodotto con tipologie di substrati derivati dalla agro-zootecnia e dall'agro-alimentare, la cui composizione tipica è riportata in Tabella 3.6, ha rispetto agli altri maggiori concentrazioni di H₂S, sono inoltre facilmente presenti tracce di pesticidi e farmaci. In Tabella 3.7 sono riportate le rese di biogas e relative percentuali di CH₄ e CO₂ ottenibili in base alle principali composti organici.

Tabella 3.6: Composizione media del biogas da agro-zootecnia e agro-industria.

Parametro	Unità di misura	Biogas da agro-zootecnia e agro-industria
CH ₄	vol %	50 -75 ¹ 60 - 70 ²
CO ₂	vol %	26 - 60 ¹ 30 -4 0 ²
N ₂	vol %	1-40 ¹ < 1 ²
O ₂	vol %	0 - 5 ¹
H ₂ S	ppm	280 - 20000 10 - 2000 ²
H ₂ O	vol%	100%
Composti alogenati	mg/m ³	1 - 800
Siloxani	ppmv	0,1 - 4

¹ Arrhenius & Johansson, 2012; ² Persson, 2003.

Tabella 3.7: Massima resa di biogas e contenuto di metano ed anidride carbonica teorico in funzione dei diversi composti organici. (Weiland, 2010).

Substrato	Biogas (Nm ³ /t SST)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
Carboidrati	790 -800	50	50
Proteine	700	70 - 71	29 - 30
Grassi	1,200 - 1,250	67 - 68	32 - 33
Lignina	0	0	0

4. Le tecnologie per l'upgrade del biogas

In questo capitolo si tratteranno gli aspetti legati alla purificazione del biogas grezzo, che come già visto nei precedenti capitoli può essere prodotto a partire da diversi substrati ed in diverse modalità operative. Per ottenere biometano avente i requisiti di qualità richiesti rispetto all'utilizzo finale (autotrazione, iniezione in rete, si veda Capitolo 2) è necessario rimuovere dal biogas, attraverso processi depurativi di tipo chimico-fisico (nel loro insieme definiti come "upgrade" del biogas):

- l'anidride carbonica;
- le componenti minori o in traccia, quali H₂O, O₂, CO, H₂S, N₂, polveri, microrganismi, ecc.

La filiera di trattamento è quindi sempre a più fasi/stadi; di questi la maggior parte sono noti e implementati da tempo nell'ambito dell'ingegneria chimica, sia per il trattamento di gas naturale, che di altri flussi gassosi.

Nel seguito del capitolo verranno prima descritti e presentati i metodi per la rimozione delle componenti minori e poi quelli per la separazione dell'anidride carbonica.

Come noto, la rimozione delle impurità si rende necessaria anche negli usi convenzionali del biogas per i problemi che queste possono far insorgere nelle tubazioni di trasporto del gas, nei serbatoi di stoccaggio ed all'atto di utilizzo del gas all'interno dei motori. In Tabella 4.1 è riportata una sintesi in riferimento agli impatti dovuti alla presenza di tali impurità.

Tabella 4.1: Impatti relativi alla presenza di impurezze nel biogas.

Impurità	Possibile Impatto
Acqua	Corrosione nei compressori, serbatoi del gas e nei motori a causa delle reazioni acide con H ₂ S, NH ₃ e CO ₂ Accumulo di acqua nelle reti di distribuzione Condensazione e/o congelamento ad alte pressioni
Polveri	Intasamento per deposito nei compressori o nei serbatoi
H₂S	Corrosione nei compressori, serbatoi del gas e nei motori Concentrazioni di H ₂ S > di 5 ppm sono da considerarsi tossiche SO ₂ e SO ₃ che si formano durante la combustione sono più tossiche dell'H ₂ S e causano corrosione in presenza di acqua
CO₂	Basso potere calorifico
Silossani	Durante la combustione formano SiO ₂ e quarzo microcristallino; Formazione depositi su valvole e pistoni con rischio di abrasioni
Idrocarburi	Corrosione nei motori durante la combustione
NH₃	Corrosione se disciolta in acqua
O₂/aria	Se presente in alte concentrazioni produce miscela esplosiva
Cl⁻	Corrosione nei motori
F⁻	Corrosione nei motori

Alcuni metodi di separazione della CO₂ sono sensibili alla presenza di alcune componenti minori e pertanto ne richiedono la preventiva rimozione; altri metodi, per contro, comportano a loro volta una rimozione di alcuni componenti minori del biogas. Questi aspetti saranno puntualizzati via via, indipendentemente dall'ordine di presentazione delle tecnologie qui adottato. Al termine del Capitolo e con riferimento ai processi di separazione della CO₂, saranno forniti elementi di confronto tra le varie tecnologie, con particolare riferimento ad aspetti quali taglie di impiego, consumi energetici, perdite di metano (o methane slip), costi e LCA.

4.1 Tecnologie di rimozione di H₂O, H₂S ed altre componenti in traccia

4.1.1 Rimozione dell'umidità

Come visto (capitolo 3), il biogas grezzo in uscita da una discarica o un reattore di digestione anaerobica è in condizioni di saturazione; la rimozione del vapore acqueo è necessaria anche per l'impiego in CHP o caldaia a causa del rischio di corrosione, formazione di condense e ghiaccio. Per l'impiego del biometano (vedi Tabella 2.4 e seguenti), il controllo del tenore di umidità è quasi sempre espresso attraverso limiti sul punto di rugiada (dewpoint in inglese), ovvero la temperatura del biogas alla quale l'acqua contenuta raggiunge la saturazione e inizia a condensare. Il contenuto di acqua corrispondente si desume quindi sempre a partire da curve psicrometriche che interessino il campo di temperatura e pressione indicati nei limiti di cui alla Tabella 2.4. La ISO/DIS 15403 richiede un contenuto di umidità inferiore a 30 mg/m³_n (circa 50 ppm) per l'impiego come combustibile "Green gas" e la DVGW G260 un contenuto inferiore a 50 mg/m³_n per la miscelazione con gas naturale (Deublein&Steinhauser, 2011). Limiti ancora più stringenti, dell'ordine di pochi ppm, sono poi richiesti nel caso di compressione in bombole a 200 bar.

Le tecnologie a piena scala applicabili per la separazione dell'acqua sono molteplici ed in taluni casi queste operano simultaneamente una rimozione di altri composti. I principali metodi che sfruttano la separazione per via fisica sono la compressione o il raffreddamento/lavaggio del biogas (chiller) o una combinazione dei due. Entrambi i processi riducono il contenuto di acqua corrispondente alla condizione di saturazione e comportano quindi una condensazione dell'acqua contenuta, che viene poi allontanata. Il gas, riportato a condizioni di temperatura e pressione prossime a quelle ambientali risulta quindi avere un contenuto d'acqua inferiore alla saturazione. A titolo indicativo, un punto di rugiada a 5°C comporta un biogas avente, a temperatura normale, un valore di saturazione inferiore al 60%, come richiesto nei normali impieghi del biogas per evitare la formazione di condense nei collettori di trasporto. I demister, sistemi attraverso i quali le goccioline d'acqua sono separate attraverso l'utilizzo di reti metalliche aventi porosità 0.2-2 nm sono generalmente utilizzati come fare di pre-deumificazione essendo in grado di ottenere un punto di rugiada tra i 2-20 °C.

Valori inferiori del punto di rugiada sono comunque richiesti nell'utilizzo del biometano e ciò richiede l'impiego di trattamenti più spinti del solo raffreddamento con chiller oltre che, di norma, più di una fase di deumificazione, per arrivare al contenuto richiesto per l'utilizzo finale. Si tenga infatti presente che la separazione dell'anidride carbonica, a seconda della tecnologia utilizzata, non è neutra dal punto di vista dell'umidità: il lavaggio ad acqua riporta il biometano in condizioni di saturazione alla P di lavoro, mentre la PSA opera una rimozione dell'umidità.

I metodi di natura chimica, in grado di arrivare a tenori di umidità estremamente bassi, sfruttano l'adsorbimento o l'assorbimento. In particolare:

- l'adsorbimento su carbone attivo, gel di silice o setacci molecolari (allumina o magnesia): il flusso di biogas attraversa in pressione una colonna riempita dell'agente adsorbente. Per un utilizzo continuo sono richieste due colonne, una in esercizio e l'altra in rigenerazione, processo che viene operato o con aria calda (120-150 °C) o con gas secco caldo o con il vuoto. A seconda delle proprietà dell'adsorbente, vengono rimossi anche altri composti, quali VOC, H₂S, ecc.);
- assorbimento in glicole etilenico o glicole trietilenico o loro soluzioni acquose: a pressione costante l'umidità è catturata attraverso la capacità del glicole di legarsi alle molecole d'acqua. Soluzioni acquose di glicol etilenico consentono di ridurre l'umidità del biogas intorno al 30% della saturazione, a temperature > 20 °C e sono impiegate nei sistemi di lavaggio/raffreddamento del biogas per usi convenzionali. Per conseguire un maggior essiccamento è necessario l'impiego di assorbente puro, che una volta esaurito è inviato in una unità di rigenerazione a 200°C. Vengono rimossi anche idrocarburi.

Infine, come spiegato nel paragrafo 4.2.5 Separazione con Membrane il vapore acqueo permea ancora più rapidamente dell'anidride carbonica nelle membrane e pertanto la rimozione di H₂O può essere contestuale a quella dell'anidride carbonica, purché vi sia un sufficiente gradiente di pressione parziale.

4.1.2 Rimozione H₂S

Una prima riduzione del contenuto di idrogeno solforato (H₂S) dal biogas può avvenire già durante la fase di digestione anaerobica, stimolando il metabolismo dei batteri autotrofi *Thiobacillus* aerobici che ossidano i solfuri a zolfo elementare e solfati secondo le reazioni:

- $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Questi ceppi batterici sono naturalmente presenti nel digestato. Si possono prevedere dei supporti artificiali posti sotto la copertura dei digestori, che funzionano da superfici di attecchimento per la biomassa aerobica, iniettando aria nello

spazio di testa del digestore. Un'altra via è quella dell'immissione controllata di aria nel flusso di ricircolo del digestato in percentuali del 2-6% (Wellinger et al., 2004, Ryckebosch et al. 2011, Schomaker et al., 2000). Tali applicazioni consentono rimozioni dei solfuri del 95%, secondo Wellinger e tra l'80-99% secondo Ryckebosch. Tuttavia non sono applicabili per concentrazioni di H₂S superiori a poche migliaia e non consentono di ottenere concentrazioni inferiori a 50 – 100 ppm di H₂S. Si tratta quindi di fasi di pretrattamento, a basso costo di investimento e di semplice gestione, che devono essere integrate con altri trattamenti specifici per raggiungere i limiti di H₂S richiesti per l'utilizzo del biometano, generalmente inferiori a 10 ppm (≤ 7 ppm secondo le prime citate ISO/DIS 15403 e DVGW G260). Analoghe considerazioni in relazione ai tenori di H₂S conseguibili possono svolgersi per un altro metodo di pretrattamento, consistente nel dosaggio di cloruro ferrico all'interno del digestore. Esso reagisce con l'idrogeno solforato promuovendo la precipitazione di Sali di ferro FeS secondo le reazioni:

- $2\text{Fe}_3^+ + 3\text{S}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$
- $\text{Fe}_2^+ + \text{S}_2^- \rightarrow \text{FeS}$

Questo metodo risulta applicabile ed efficiente in caso di elevate concentrazioni di idrogeno solforato nell'alimento, anche per ridurre la tossicità dello stesso per il processo, tuttavia comporta costi di gestione rilevanti in quanto i dosaggi possono arrivare ai 4 kg/m³ alimento, arrivando a tenori di H₂S nel biogas di 100 – 150 ppm (ENEA, 2011).

Le tecnologie di depurazione del biogas poste a valle del processo di digestione sono:

- **Adsorbimento a secco con idrossidi o ossidi di ferro:** questi composti reagiscono con l'idrogeno solforato formando solfati di ferro e il processo si svolge in torri riempite con supporti di diversa natura, come la lana d'acciaio, che presenta una bassa superficie utile di contatto, talvolta preferito l'utilizzo di trucioli di legno o pellets derivati dal processo di estrazione dell'alluminio dalla bauxite (Kirk et al., 2005). Il processo avviene secondo le reazioni:

- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$

La reazione risulta leggermente endotermica, la temperatura minima necessaria di 12°C, l'ottimo è tra 25-50 °C. Il processo è rigenerativo secondo la reazione esotermica:

- $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{S}$

In virtù del calore rilasciato in fase di rigenerazione, occorre controllare l'immissione di aria e la temperatura raggiunta onde evitare l'ignizione dei trucioli di legno. Lo zolfo elementare prodotto in questa fase rimane attecchito sulla superficie limitando la superficie di contatto con gli idrossidi o ossidi di ferro e zinco, pertanto i cicli di esercizio sono limitati nel tempo così come i cicli di rigenerazione. Per concentrazioni di H₂S in ingresso $< 2 \text{ g/m}^3_n$ è possibile ottenere concentrazioni in uscita compresa tra 0 e 20 mg/m³n (Deublein&Steinhuaser, 2011).

- **Adsorbimento su carboni attivi:** in assenza di ossigeno l'idrogeno solforato viene sul carbone attivo, ma con rese parziali, pertanto viene impiegato in combinazione con dei catalizzatori (KI, K₂CO₃, KMnO₄, ...) acqua ed ossigeno. Si hanno così reazioni chimiche di vario tipo che portano alla formazione di zolfo elementare che viene adsorbito sul carbone, che deve essere rigenerato a temperature $> 450^\circ$. Nel processo con KI, P = 7-8 bar e acqua a 50-70°C, si sono ottenute concentrazioni di H₂S inferiori a 5 mg/ m³_n (Deublein&Steinhuaser, 2011);
- **Scrubber a liquido:** il processo può comportare la dissoluzione dell'idrogeno solforato in acqua o anche la sua reazione chimica con composti appositamente disciolti nel liquido, per aumentarne l'efficacia;
- **Lo scrubber fisico ad acqua:** è la tecnica maggiormente utilizzata per la rimozione di H₂S e contestualmente CO₂, nonostante i possibili disturbi operativi legati alla crescita di biomassa ed eventuali impaccamenti; è possibile la configurazione in parallelo (esercizio, rigenerazione). Nella modalità a singolo step il consumo d'acqua risulta piuttosto elevato. Aggiungendo chemicals in acqua si ottiene una rimozione dell'idrogeno solforato con un minore impiego di acqua rispetto al water scrubbing. I chemicals impiegati solitamente sono:
 - soluzioni diluite di NaOH: l'NaOH reagisce con H₂S formando precipitati di Na₂S o NaHS. I Sali che si formano non sono rigenerabili;
 - soluzioni di FeCl₂: il processo si basa sulla formazione di FeS insolubile;
 - soluzioni di Fe(OH)₃: l'idrogeno solforato reagisce con il composto a dare Fe₂S₃. Il processo è rigenerativo (con aria o ossigeno);
- **Separazione con membrane:** l'idrogeno può essere separato con membrane semi-permeabili. L'idrogeno solforato insieme all'anidride carbonica (H₂S e CO₂) permeano mentre il metano permane nel flusso. Possono essere usate anche membrane idrofobiche microporose per una separazione gas/liquido. Le molecole dal flusso gassoso permeano la membrana e vengono assorbite dal liquido adsorbente (NaOH) che fluisce in controcorrente dall'altra parte della membrana. A temperature medie di 25-35°C si possono raggiungere efficienze del 98% a partire da concentrazioni del 2% nel biogas influente (Ryckebosch et al., 2011);

- **Filtri biologici o bioscrubber:** i sistemi, simili a quello di rimozione biologica promosso all'interno dei reattori di digestione, si basa sull'ossidazione del H_2S a zolfo elementare ad opera di batteri aerobici. Nel primo caso, il biogas viene addizionato con aria (4-6%), prima di essere immesso nel letto filtrante (materiale di riempimento in plastica). L' H_2S , adsorbito dalla fase liquida (condensa) del gas, nel passaggio attraverso il letto filtrante viene ossidato dai batteri adesi al filtro. Questo sistema, ampiamente utilizzato per il controllo degli odori in presenza di ossigeno libero, sta trovando un crescente utilizzo anche per la rimozione dell' H_2S dal biogas, in virtù dei minori costi rispetto ad una rimozione con chemicals. Inoltre questo trattamento promuove anche la contestuale rimozione di ammoniaca (NH_3). Il bioscrubber combina l'azione di lavaggio chimico con la rimozione biologica. Un sistema di questo tipo, sviluppati in Olanda dal 1993 (THIOPAQ®), trova applicazione a scala reale per la desolforazione del biogas in un ampio intervallo di carichi e portate: da 10 kgS /d a 10.000 kgS /d e da 100 m³/h a 32.000 m³/h, con rendimenti del 99,7 % su cartiere. Il flusso gassoso viene prima trattato chimicamente con soda, con formazione di HS^{-1} , che in un successivo reattore viene ossidato biologicamente in condizioni aerobiche a dare zolfo elementare e OH^{-1} , che viene recuperato e riutilizzato nella prima fase. Si svolgono poi altre reazioni in parallelo che portano ad una contestuale riduzione fino al 5% della CO_2 . Applicato per l'upgrade di biogas da digestione fanghi (1% vol H_2S), ha conseguito rendimenti medi del 99 % con concentrazioni media $H_2S < 10$ ppm (Van Zessen and Riesma, 2014).

4.1.2 Rimozione silossani

La rimozione dei silossani è in fase di studio, ad oggi le uniche tecniche per la loro rimozione a piena scala si basano sull'adsorbimento su carboni attivi e su gel di silice. Le fasi di condensazione e rimozione dell'umidità non sono efficaci nella loro rimozione, trattandosi di sostanze generalmente poco solubili. Rendimenti massimi del 25% sono stati osservati sul trimetilsilossano (Scheigkofler&Niesser, 2001), con rimozioni massime del 10% per gli altri composti. In particolare il gel di silicio sembra essere una soluzione promettente, studi in proposito hanno evidenziato capacità di adsorbimento superiori ai 100 mg/g, ma la necessità di essiccamento preventivo del gas a meno di non operare ad elevate pressioni, nel qual caso era possibile la contestuale rimozione. A concentrazioni influenti dell'ordine di 5 mg/m³ sono state ottenute rimozioni superiori al 90% (Scheigkofler&Niesser, 2001). Efficaci rimozioni (95%) si ottengono anche con lavaggi in soluzioni calde concentrate di acido solforico o acido nitrico (97%), ma l'applicazione pratica di tali processi risulta molto problematica e limitata per i rischi connessi. Si rileva anche la possibilità dell'utilizzo della separazione criogenica che sarà trattata nei successivi paragrafi.

4.1.3 Rimozione idrocarburi alogenati

Gli idrocarburi alogenati sono principalmente presenti nel biogas di discarica. La rimozione avviene attraverso l'utilizzo dei carboni attivi. Le molecole di CH_4 , N_2 , CO_2 e O_2 essendo a basso peso molecolare filtrano attraverso i pori mentre gli idrocarburi restano adsorbiti. Generalmente la configurazione è in colonne in parallelo (esercizio, rigenerazione). La rigenerazione avviene portando a 200°C il carbone, in questo modo le sostanze che si liberano vengono trascinate via utilizzando come vettore un flusso di gas inerte.

4.1.4 Rimozione aria/ossigeno

Una presenza di aria e azoto nel flusso di biogas sono sinonimo di intrusioni indesiderate nel digestore o nei collettori del biogas da discarica. Piccole concentrazioni (0-4%) sono innocue per gli usi convenzionali del biogas, mentre concentrazioni più elevate (6-12%) espongono al rischio di esplosione.

Per l'utilizzo del biometano, i limiti sul contenuto di ossigeno sono in alcuni casi molto bassi (< 0,5 fino a < 0,01 in volume, vedi Tabella 2.4 e seguenti) e rendono quindi necessario un trattamento nel caso in cui, come tipicamente nel gas di discarica, le concentrazioni siano superiori.

4.1.5 Rimozione ammoniacca

L'ammoniaca, presente nel biogas in concentrazione dell'ordine dei 5 ppm nel biogas di discarica ed inferiore ai 100 ppm nel biogas da digestione anaerobica (Rasi et Al., 2011), può venire rimossa per lavaggio del gas con soluzioni acide diluite oppure per separazione con membrane. Nella maggior parte delle situazioni, quindi, la rimozione di questo gas avviene contestualmente alla fase di rimozione della CO_2 .

4.2 Tecnologie per la rimozione dell'anidride carbonica

La rimozione dell'anidride carbonica si rende necessaria per ottenere il contestuale incremento del potere calorifico (intensificando la % di CH₄) e, decrementando la densità relativa, aumento del valore dell'indice di Wobbe.

In dipendenza dall'uso finale del biometano (immissione in rete, carburante per autotrazione), varia la percentuale della CO₂ in volume ammessa (si veda Capitolo 2). Per la separazione della CO₂ esistono le seguenti tecnologie, basate sui principi dell'adsorbimento, assorbimento, permeazione gas su membrane o trattamento criogenico:

- Lavaggio fisico ad acqua (Water Scrubber);
- Lavaggio chimico con ammine (Ammine Scrubber);
- Lavaggio fisico con solventi organici;
- Pressure Swing Adsorption (PSA);
- Separazione con Membrane;
- Trattamenti Criogenici.

Tipicamente il biometano a valle dei processi di upgrading è composto prevalentemente da CH₄ con percentuali fino a 97-99% ed di anidride carbonica CO₂ dell' 1-3%. Di seguito sarà quindi presentata un'ampia trattazione tecnica per ogni tecnologia consisterà in una descrizione del processo, il lay-out del sistema oltre alle perdite di metano e quindi dei vantaggi e degli svantaggi caratteristici delle diverse configurazioni.

4.2.1 Lavaggio ad acqua

Il lavaggio ad acqua è un processo fisico nel quale l'anidride carbonica viene separata e solubilizzata in acqua in una colonna di assorbimento, cui fa seguito una seconda colonna che serve per desorbire l'anidride carbonica.

La legge che regola l'assorbimento dell'anidride carbonica e metano nell'acqua è descritta dalla legge di Henry, che descrive la relazione tra le pressioni parziali del gas e la concentrazione dei gas nel liquido con il quale sono a contatto, secondo la relazione :

$$C_A(M) = K_H \left(\frac{M}{atm} \right) * p_A(atm)$$

dove C_A è la concentrazione del gas A nella fase liquida, K_H è la costante di Henry e p_A è la pressione parziale di A. La costante di Henry per l'anidride carbonica a 25°C è di 3.4x10⁻² M/atm, mentre quella del metano è 1.3x10⁻³, da ciò risulta che la solubilità dell'anidride carbonica è di circa 26 volte maggiore del metano. Sfruttando tale caratteristica, è possibile solubilizzare selettivamente la CO₂ in acqua, anche se non può essere evitata la contestuale solubilizzazione di una quota parte del metano. Questo metodo comporta quindi una certa perdita di metano, che, se non trattenuto nella fase di desorbimento, viene rilasciato in aria andando a determinare una fuga di metano (methane slip) con conseguente contributo all'effetto serra stante il GWP del metano, di 21 volte circa superiore a quello dell'anidride carbonica.

Questa tecnologia permette la contestuale rimozione degli inquinanti in traccia, quali idrogeno solforato H₂S e NH₃ e non quindi generalmente necessario un trattamento specifico di rimozione di queste due sostanze. Per contro l'H₂S si trova nel flusso gassoso generato nella colonna di rigenerazione e va lì trattato.

Il quantitativo di acqua necessario per la rimozione di una concentrazione nota di anidride carbonica da rimuovere, dipende dalla concentrazione che si vuole ottenere nel biometano e dalla sua solubilità in un determinato volume di acqua (funzione della pressione e della temperatura di esercizio). Il flusso di acqua, espresso in L/h, necessario alla rimozione di una certa quantità di anidride carbonica può essere calcolato tramite la seguente relazione:

$$Q_{acqua} = \frac{Q_{CO_2}(gas)}{C_{CO_2}(aq)}$$

dove Q_{acqua} (L/h) è il flusso di acqua richiesto, Q_{CO₂} è il flusso molare di CO₂ da rimuovere (mol/h), mentre la C_{CO₂} è la solubilità dell'anidride carbonica espressa come concentrazione molare a saturazione in acqua (moli/L) alle condizioni di esercizio, in uscita dalla colonna. Andando a sostituire nell'espressione al numeratore l'espressione del quantitativo di CO₂ da rimuovere che risulta uguale al prodotto tra il flusso di biogas per la percentuale di CO₂ contenuta e sostituendo alla molarità della CO₂ l'espressione data dalla legge di Henry si ottiene la seguente relazione:

$$Q_{acqua} = \frac{Q_{biogas} * \% CO_2}{K_H * p_{tot} * \% CO_2}$$

dove Q_{biogas} il flusso totale di biogas è espresso in (L/h), la $\%CO_2$ è il contenuto percentuale di CO_2 nel flusso gassoso di biogas (L/h) e la p_{tot} è la pressione all'interno della colonna di assorbimento. La percentuale di CO_2 può essere semplificata nell'espressione, con il risultato che il flusso di acqua necessario alla rimozione della CO_2 è indipendente dalla percentuale di CO_2 nel biogas grezzo, mentre dipende dalla pressione e dalle temperatura di esercizio, risultando la solubilità della CO_2 crescente al crescere della pressione e decrescente al ridursi della temperatura.

In Figura 4.1 viene mostrato l'andamento della solubilità della CO_2 in acqua in un range di temperatura tra i 10 ed i 40°C: si può osservare che essa è circa doppia a 10°C rispetto a 40°C.

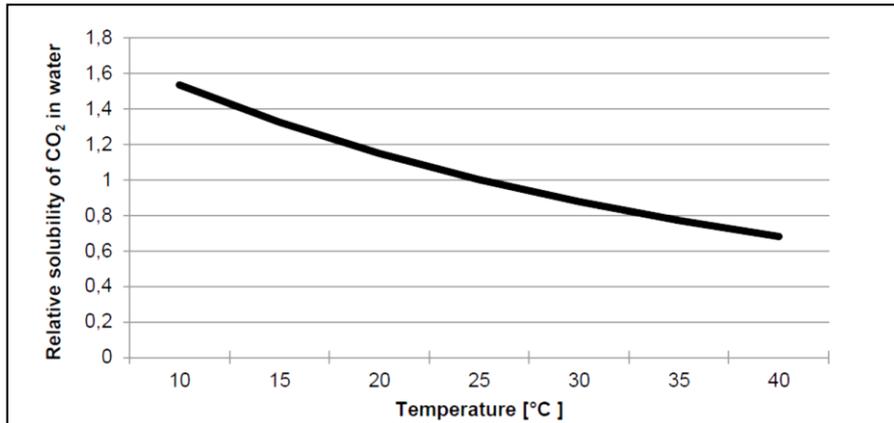


Figura 4.1: Andamento della solubilità relativa della CO_2 in acqua al variare della temperatura (Bauer et al. 2013).

Una rappresentazione di un impianto reale della ditta Malmberg Water è riportata in Figura 4.2 dove sono visibili le due colonne di assorbimento e desorbimento.



Figura 4.2: Impianto di water scrubbing della Malmberg (Documentazione tecnica reperibile http://www.malmberg.se/en/malmberg_start/downloads).

Descrizione del processo

Nello schema con rigenerazione Figura 4.3 il flusso di biogas grezzo è immesso sul fondo della prima colonna, riempita con materiali di supporto aventi la funzione di aumentare la superficie di contatto tra l'acqua ed il gas e promuovere la cinetica di solubilizzazione (anelli Raschig di cui all'esempio di Figura 4.4, di impiego tipico nelle colonne di lavaggio gas).

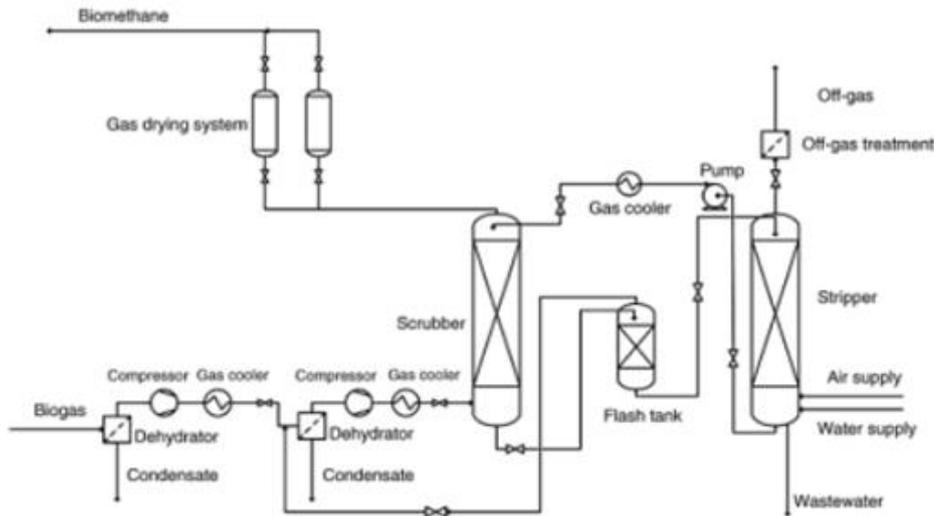


Figura 4.3: Lay-out Scrubber ad acqua con ricircolo (elaborazione figura Beil&Beyrich, 2013).



Figura 4.4: Tipica forma del materiale di supporto usato nella colonna di assorbimento in un sistema water scrubbing (Malmberg water, http://www.malmberg.se/en/malmberg_start/downloads).

La colonna è alimentata da acqua, in controcorrente in testa. Il biogas pressurizzato che transita verso l'alto lungo la colonna, si impoverisce progressivamente delle componenti solubili CO_2 e H_2S , mentre si concentra nel flusso gassoso la percentuale di CH_4 . I flussi in uscita dalla colonna sono rispettivamente il gas arricchito di CH_4 e saturo di acqua e, sul fondo, l'acqua esausta contenente i diversi gas assorbiti.

A seconda dei costruttori le condizioni operative della prima colonna sono: $P = 4-10$ bar; $T = 5-10$ °C. La pressurizzazione può avvenire in due stadi, con raffreddamento e separazione della condensa intermedi.

L'acqua esausta passa alla fase di rigenerazione, in due fasi: un reattore Flash nel quale con un rapido abbattimento della pressione (sino a 2 bar) si favorisce lo strippaggio dei gas solubilizzati, metano in particolare per ragioni di cinetica di desorbimento, che vengono riciclati in testa al sistema e si miscelano con il biogas grezzo. In questo modo si possono contenere le perdite "slip" di CH_4 sull'intera linea nell'ordine del 2% o, secondo le garanzie fornite da alcuni costruttori, anche meno. La quota preponderante di anidride carbonica viene invece separata dal flusso di acqua nella colonna di desorbimento iniettando aria o gas inerte promuovendo la volatilizzazione della CO_2 a pressione atmosferica.

L'impiego di aria non è raccomandabile nel caso in cui le concentrazioni di H_2S nel biogas siano elevate a causa del rischio di una reazione aria-idrogeno solforato a formare zolfo elementare causando problemi di precipitazioni e intasamento nei motori. L'acqua rigenerata viene inviata in testa alla prima colonna dopo pressurizzazione.

Uno schema semplificato senza rigenerazione veniva proposto diversi anni fa (Figura 4.5) e secondo Ryckebosh et al. (2011) tale sistema sarebbe da riconsiderare per il miglior rapporto costo/benefici, ove venisse impiegata nello scrubber acqua "economica", come ad esempio le acque in uscita da un impianto di trattamento di acque reflue, evitando poi di effettuare il ricircolo. In questo caso, oltre a possibili problemi di crescita batterica sui supporti, andrebbe però risolto il problema dell'incremento del tenore di H_2S e CH_4 disciolti nel liquido e del loro contenimento.

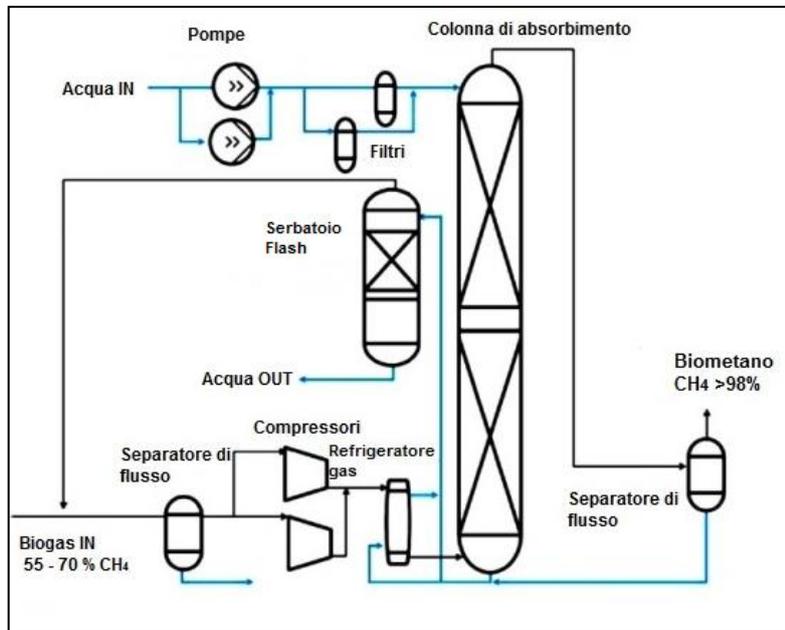


Figura 4.5: Lay-out Scrubber ad acqua senza ricircolo (elaborazione figura Ryckebosch et al., 2011).

Il flusso gassoso ricco in metano esce ad una pressione di circa 5-7 bar (valori prossimi alle pressioni di esercizio delle reti SNAM GAS di 3° categoria, Piccinini, 2009), deve essere disidratato e potrebbe essere necessario un trattamento finale di rimozione di tracce residue di H_2S presenti, (rimovibili con i sistemi precedentemente illustrati per la rimozione di tale contaminante), anche se generalmente con questa tecnologia il biometano esce ad una concentrazione prossima a $5 \text{ mg } H_2S/m^3_n$. La disidratazione può essere effettuata utilizzando un sistema PSA riempito con gel di silice (Pressure Swing Adsorption vedi oltre).

I tenori di metano ottenibili con sistemi recenti sono compresi tra il 98% e il 99,5 (%) (Bailón&Hinge, 2012; Beil&Beyrich, 2013) o inferiori per sistemi non ottimizzati (95 %, Ryckebosh et al., 2011) . Lo slip di metano nei sistemi più vecchi poteva infatti arrivare al 4%. Il trattamento dell'off-gas può comunque essere necessario e richiesto per contenere emissioni di H_2S e CH_4 , anche a tenori di quest'ultimo dell'1% (Beil&Beyrich, 2013).

Il consumo elettrico del processo è compreso tra 0,2 e 0,3 kWh_{el} / Nm^3 biogas grezzo, con la maggior parte dei produttori che attualmente garantiscono consumi compresi tra 0,22 e 0,26 kWh_{el} / Nm^3 con biometano a 5 bar (assoluti). I consumi si riducono all'aumentare della capacità di impianto. Non vi è alcuna richiesta di calore, mentre il consumo di acqua nei sistemi con rigenerazione è compreso tra 2 e 3,3 Nm^3 biogas grezzo (Beil&Beyrich, 2013). Un fattore importante nel determinare l'effettivo consumo è la concentrazione di H_2S , oltre alla temperatura e alla pressione del processo.

Infine il sistema offre una grande flessibilità in termini di variazione della portata trattabile rispetto alla nominale, dal 40 al 100% o, per alcuni costruttori, dal 25 al 110% (Beil&Beyrich, 2013). Secondo (Bailón&Hinge, 2012) può effettuarsi in pochi secondi una variazione di volume da trattare tra $625 \text{ m}^3/h$ e $1250 \text{ m}^3/h$. Si presta al potenziamento in impianti già esistenti e sono disponibili in commercio, da diversi fornitori, una vasta gamma di volumetrie. Un quadro riassuntivo dei principali vantaggi e svantaggi del sistema è presentato in Tabella 4.2.

Tabella 4.2: Caratteristiche distintive dei sistemi di assorbimento con tecniche di lavaggio ad acqua (Bio.Ret.E- Quaderni di ricerca 2011).

Vantaggi	Svantaggi
Nessun utilizzo reagenti chimici e/o additivi	Consumi energetici per compressione
Nessuna richiesta di calore	Elevati consumi d'acqua (nei sistemi senza ricircolo)
Rimozione contestuale CO ₂ e H ₂ S	Produzione di acque di scarto, la cui trattabilità va studiata
Molte esperienze applicative	Necessità di trattamento dell'off-gas
Semplicità operativa	Possibile crescita batterica in colonna
Bassi costi di investimento	Slip di metano medio
	Necessario trattamento di post-essiccazione

L'India stima di poter produrre oltre 10^{10} m³n/anno di biogas nelle aree rurali, a partire dalle deiezioni delle vacche (300 milioni).

Per quest'ambito l'Indian Technology Institute di Nuova Delhi ha sviluppato sistemi a piccola scala (20 Nm³/h biogas) di upgrading del biogas al servizio delle piccole aziende che lavorano il latte. Di giorno il biogas viene utilizzato in cogenerazione a supporto dei processi di lavorazione e la notte purificato e compresso per poter rifornire i veicoli che distribuiscono il latte (Vijav et al., 2014).

Il biogas, compresso a 10 bar, viene inviato ad un torre di lavaggio ad acqua per la rimozione contestuale di H₂S e CO₂ (CH₄ > 90%), poi compresso a 200 bar e stoccato in bombole, dalle quali avviene il rifornimento del veicolo.



Impianto di upgrading e stoccaggio all'IIT Delhi

Il Ministro indiano delle Energie Nuove e Rinnovabili ha inoltre sovvenzionato (dal 30-50%) sperimentazioni a carattere imprenditoriale per impianti a media scala di upgrading del biogas, stoccaggio e distribuzione del biometano.

Due esempi di queste installazioni in India sono:

DOVE	Nasik, Mahareashtra, stazione stoccaggio biometano	Tohana, Haryana stazione stoccaggio biometano
PORTATA DIGESTORI	500 m ³ /giorno	600 m ³ /giorno
SUBSTRATO	-	LETAME DI BOVINO
TECNOLOGIA DI UPGRADING	Lavaggio ad acqua e PSA (pressure swing adsorption)	Lavaggio ad acqua a bassa pressione
CAPACITA'	-	50 m ³ /h
UTILIZZO BIOMETANO	Autotrazione per veicoli captive	Combustibile per cucine

4.2.2 Lavaggio chimico con ammine

Il lavaggio con ammine di gas acidi, per la rimozione di CO_2 e H_2S , è in uso fin dagli anni '70. A differenza del lavaggio con acqua, vengono in questo caso impiegate soluzioni di solventi organici a base amminica, con i quali anidride carbonica e idrogeno solforato si legano chimicamente, incrementando in questo modo le rimozioni, rispetto a quanto ottenibile solo per dissoluzione fisica degli stessi nella soluzione acquosa.

Si utilizzano miscele diverse di acqua e etanolammine, tra i più comuni: la MEA (monoetanolammina), la DEA (dietanolammina) e la MDEA (metildietanolammina). Benché l'idrogeno solforato sia ben assorbito da queste soluzioni, è generalmente preferibile rimuoverlo in un pre-trattamento dedicato, per ridurre i consumi energetici altrimenti richiesti nella fase di rigenerazione, da svolgersi a temperature più elevate, e la necessità di trattare l'off-gas. Un altro reagente messo a punto dalla BASF negli anni '70 è il aMDEA® una soluzione mista di MDEA e PZ (piperazina) che permette di effettuare un upgrading del biogas senza la necessità di dover operare pretrattamenti di disidratazione e desolforazione (Bauer et al., 2013).

Le pressioni a cui avviene il processo sono generalmente prossime a quelle atmosferiche, pur essendo disponibili tecnologie commerciali che operano a pressioni intorno ai 4 bar (Beil&Beyrich, 2013), la rigenerazione richiede energia termica per ottenere il rilascio delle componenti assorbite chimicamente.

Descrizione del processo

Il tipico lay-out del processo di scrubber con ammine (Figura 4.6) consiste in una prima colonna di assorbimento, nella quale la CO_2 viene separata dal biogas, ed una successiva colonna di stripping dove la CO_2 e l' H_2S vengono rimossi dalla soluzione utilizzata ed avviene quindi la rigenerazione del reagente.

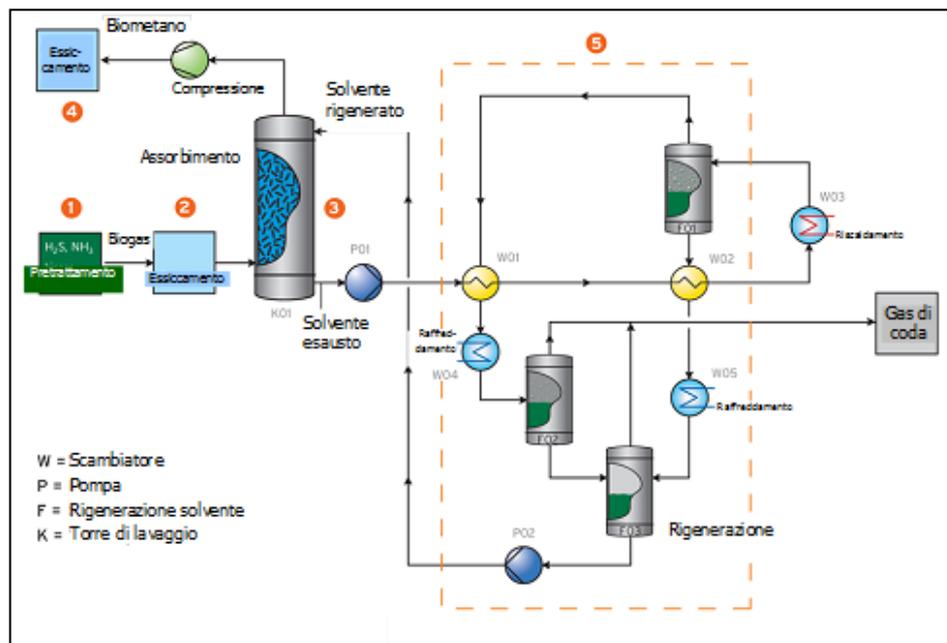


Figura 4.6: Rappresentazione schematica di un impianto di assorbimento chimico con ammine secondo la tecnologia BCM-Process® (MT-Energie, Documentazione tecnica reperibile <http://www.mt-biomethan.com>).

Come si può notare dalla figura il biogas grezzo subisce un pretrattamento di desolforazione (1) e di essiccamento (2), ed immesso nella colonna di assorbimento (3) dove entra a contatto con la soluzione amminica, in controcorrente. In particolare il trattamento di essiccamento risulta comunque necessario poiché l'acqua contenuta nel biogas può "contaminare" la soluzione chimica, riducendone l'efficienza. La CO_2 e H_2S contenuti nel biogas reagiscono quindi con le ammine e sono trasferite nella fase liquida. Questa reazione è solitamente esotermica, il che porta la soluzione, che in ingresso è tra i 20-40°C, alla temperatura compresa tra 45 e i 65°C. L'assorbimento chimico è in generale favorito dalle basse temperature, dal punto di vista termodinamico, mentre dal punto di vista cinetico l'alta temperatura velocizza la reazione chimica. Il reagente viene solitamente dosato in eccesso di 4-7 volte, rispetto alla richiesta stechiometrica data dal contenuto di CO_2 , tale eccesso risulta necessario per evitare che l'equilibrio vincoli e limiti la reazione di assorbimento. Il flusso liquido in uscita dalla colonna di assorbimento viene preriscaldato prima di essere inviato alla colonna di stripping (5) dove CO_2 e H_2S assorbiti vengono rilasciati e costituiscono l'off-gas. La soluzione amminica, a seguito del trattamento rigenerativo viene progressivamente alterata, e ne è necessaria la sostituzione almeno

una volta l'anno in impianti a scala reale (Bio. Ret. E-Quaderni di ricerca, 2011). Il biometano in uscita dal trattamento necessita inoltre di un trattamento di essiccamento (4), in quanto risulta saturo di acqua. Come per il lavaggio ad acqua, anche questa tecnologia non opera alcuna rimozione dell' N_2 eventualmente presente. Un'altra causa di degradazione del reagente è riconducibile all'ossidazione della soluzione amminica operata da presenze di ossigeno e composti ossidati nel biogas grezzo, con conseguente formazione di aldeidi volatili e acidi organici ad alto peso molecolare che contaminano la soluzione.

Grazie all'alta selettività delle ammine per la CO_2 , si raggiungono tipicamente tenori di CH_4 del 99-99,5%, risultando tale valore limitato di fatto dalla eventuale presenza nel biogas di gas diluenti (N_2 e/o O_2) non trattiene dal processo. Per le stesse ragioni lo slip di metano è contenuto, fino a valori $< 0,1\%$ e l'off-gas non richiede trattamenti.

I consumi elettrici variano nell'intervallo 0,06 – 0,17 kWhel / m^3_n biogas grezzo, in dipendenza del contenuto di metano nel biogas. Alcuni produttori garantiscono valori di 0,09 e 0,11 kWhel / m^3_n biogas grezzo rispettivamente per tenori di metano del 65 e 55%, pressione relativa in assorbimento di 50 – 150 mbar e temperature di rigenerazione di 135-145 °C (Beil&Beyrich, 2013). Il consumo di energia termica per la rigenerazione risulta compreso tra 0,4 e 0,8 kWhter/ m^3_n biogas grezzo ed è generalmente compresa tra 0,45 e 0,58 kWhter / m^3_n per tenori di metano compresi tra 55 e 65% e temperature di rigenerazione di 135-145 °C. E' possibile il recupero di una parte di questa energia termica per alimentare gli scambiatori di calore a servizio del digestore anaerobico. Analogamente, l'energia termica richiesta potrebbe essere fornita da biogas non inviato alla purificazione o inviato ad un CHP, in sistemi duali di utilizzo del biogas. In accordo a IEA (2013) risultano installati impianti con assorbimento chimico che trattano da i 100 a 10.000 Nm^3 di biogas grezzo/h, con una maggiore applicazione nell'ambito delle medie portate (500-1.000 Nm^3 di biogas grezzo/h). Come per il lavaggio ad acqua, può operare a portate variabili in un ampio intervallo rispetto al valore nominale (25-100% a seconda dei costruttori). Un quadro riassuntivo dei principali vantaggi e svantaggi del sistema è presentato in Tabella 4.3.

Tabella 4.3: Caratteristiche distintive dei sistemi di assorbimento con ammine e con solventi organici.

Vantaggi	Svantaggi
Impianti compatti	Previsti pretrattamenti
Nessun consumo di acqua	Utilizzo sostanze chimiche
Processo rigenerativo	Consumi energetici per compressione
Possibile recupero energetico per rigenerazione	Consumi energetici per rigenerazione solvente
Rimozione contestuale CO_2 e H_2S (ridotta)	Necessità di trattamento dell'off-gas
Slip di metano basso	

4.2.3 Lavaggio fisico con solventi organici

Il processo che sta alla base di questa tecnologia è assimilabile al lavaggio ad acqua, con la differenza che vengono solventi organici che hanno la caratteristica di rendere maggiormente solubile l'anidride carbonica. I solventi organici più utilizzati attualmente sono il Genosorb[®] ed il SelexolTM e sono prevalentemente costituiti da miscele di polietilenglicole etere dimetilico. L'unica differenza rispetto al water scrubbing è che l'idrogeno solforato e l'anidride carbonica sono più solubili nei solventi organici che in acqua. Anche per descrivere l'assorbimento di anidride carbonica e metano in un solvente organico è si fa ricorso alla legge di Henry ed in particolare si ha che l'anidride carbonica ha una solubilità di 0,18 M /atm nel Selexol, circa cinque volte superiore a quella in acqua. Parimenti l'anidride carbonica è circa 17 volte più solubile del metano con il solvente Genosorb[®]. Tale differenza è in realtà minore di quanto avvenga in acqua, ove l'anidride carbonica risulta 26 volte più solubile del metano. Data la elevata solubilità dell'anidride carbonica nel solvente, il volume di solvente che deve essere reintrodotta nel sistema diminuisce significativamente rispetto al lavaggio ad acqua.

Questi solventi assorbono efficacemente altri gas, tra i quali l'ammoniaca e in una certa misura l'ossigeno. L'assorbimento dell'ammoniaca comporta però reazioni parassite con formazione di composti indesiderabili. A titolo esemplificativo la solubilità a 25°C sul solvente Genosorb[®] sui gas $CH_4/CO_2/H_2S/NH_3/O_2/H_2/SO_2$ rispettivamente pari a ($cm^3_n/(g\ bar)$): 0,2/3,1/21/14,6/0,2/0,03/280 (Beil&Beyrich, 2013).

Un tipico lay-out impiantistico è riportato in Figura 4.7. Il sistema, così come mostrato in figura, risulta del tutto assimilabile a quelli precedentemente descritti. Le sole differenze constano nell'utilizzo di volumetrie reattoristiche ridotte (sono minori i flussi principali), per la necessità di scaldare il solvente per il desorbimento della CO_2 ed il necessario raffreddamento prima del successivo processo di assorbimento.

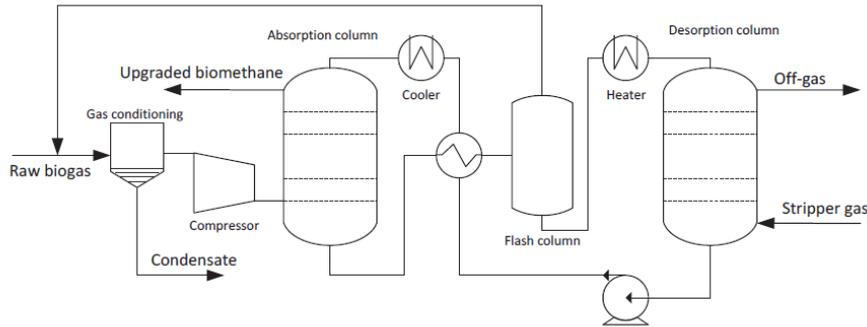


Figura 4.7: Lay-out semplificato del processo di assorbimento fisico con solventi organici.

Descrizione del processo

Il biogas viene preliminarmente compresso a 7-8 bar e raffreddato prima di essere immesso nella colonna di assorbimento. Il solvente organico viene aggiunto dall'alto nella colonna così da incontrare il flusso di biogas in controcorrente. Anche il solvente organico viene preliminarmente raffreddato per mantenere il processo ad una temperatura di 20°C (la temperatura incide infatti sul valore della costante di Henry). La colonna è riempita di elementi di supporto per incrementare la superficie di contatto. L'anidride carbonica viene assorbita dal solvente organico ed il biogas trattato (biometano) deve essere essiccato a valle del processo. Il solvente organico in uscita dal fondo della colonna è scaldato in uno scambiatore di calore (con il solvente che invece verrà iniettato alla sommità della colonna). Successivamente, il solvente organico da rigenerare viene immesso in una prima colonna flash, dove per effetto della riduzione di pressione la maggior parte del metano assorbito, così come l'anidride carbonica, vengono rilasciati e rinviati in testa. Per la rigenerazione il solvente organico, è ulteriormente riscaldato fino a circa 40-50 °C prima di essere immesso nella colonna di desorbimento. Una volta immesso nella colonna di desorbimento, la pressione viene ulteriormente ridotta al valore atmosferico. Anche in questa colonna si utilizza generalmente materiale di riempimento con lo scopo di aumentare la superficie di contatto tra il solvente ed il flusso di aria immesso nella colonna nella parte inferiore.

I consumi elettrici sono compresi tra 0,23 e 0,27 kWhel/m³_n biogas grezzo per impianti recenti (Beil&Beyrich, 2013), mentre quelli termici variano tra 0,10 e 0,15 kWh_{term}/m³_n biogas grezzo. Tuttavia dal punto di vista termico, il sistema può operare in assenza di apporti esterni di calore, con soli scambi interni e recupero di calore dal raffreddamento a valle compressore e dal trattamento termico di rigenerazione sull'off-gas per ossidare lo slip di metano, generalmente richiesto in presenza contenute di metano nell'off-gas dell'1-4%. Per quanto riguarda i pretrattamenti necessari, il sistema prevede che l'idrogeno solforato venga preliminarmente rimosso con filtri a carbone attivo dopo la fase di deumidificazione. L'acqua è in genere rimossa per raffreddamento dopo la compressione iniziale. E' inoltre necessario pretrattare il biogas nel caso siano presenti anche concentrazioni significative di ammoniaca e silossani. Il recupero del metano in un impianto di assorbimento fisico con solventi organici è superiore al 98,5% con un contenuto di metano del 98%. Un quadro riassuntivo dei principali vantaggi e svantaggi del sistema è presentato insieme a quello delle ammine in Tabella 4.4.

Tabella 4.4: Caratteristiche distintive dei sistemi di assorbimento con ammine e con solventi organici.

Vantaggi	Svantaggi
Impianti compatti	Previsti pretrattamenti
Nessun consumo di acqua	Utilizzo sostanze chimiche
Processo rigenerativo	Consumi energetici per compressione
Possibile recupero energetico per rigenerazione	Consumi energetici per rigenerazione solvente
Rimozione contestuale CO ₂ e H ₂ S (ridotta)	Necessità di trattamento dell'off-gas
Slip di metano basso	

4.2.4 PSA - Adsorbimento ad alta pressione

Il processo PSA (acronimo di "Pressure Swing Adsorption") è un processo a secco, introdotto a scala commerciale intorno agli anni '60; separa la CO_2 tramite adsorbimento su colonne, in condizioni di elevata pressione e bassa temperatura, per favorire il trasferimento delle componenti gassose sulla superficie dei granuli adsorbenti.

La tecnologia PSA utilizza colonne con riempimento di carboni attivi, allumina, zeoliti o gel di silice, a seconda dei gas che devono essere adsorbiti (CO_2 , H_2O), permettendo viceversa il passaggio del metano, che comunque viene adsorbito sul solito, seppur in piccola parte. I meccanismi di rimozione sono di due tipi, a seconda del tipo di materiale: adsorbimento, su matrici quali il carbone attivo, e staccatura molecolare nel caso delle zeoliti. L'adsorbimento è reversibile e la capacità di adsorbimento viene ristabilita mediante un processo di rigenerazione.

Descrizione del processo

Il processo, di cui è riportato un esempio in Figura 4.8, è svolto su più colonne in parallelo, generalmente da 4 a 6, in modo da garantire la continuità di trattamento e produzione di biometano.

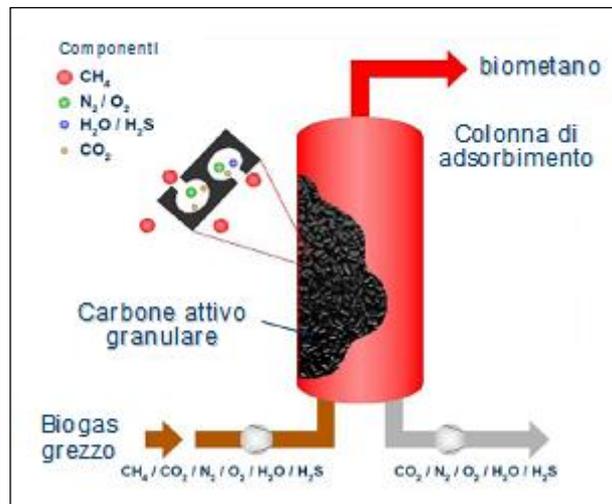


Figura 4.8: Schematizzazione del principio di adsorbimento di sostanze gassose in una colonna a carboni attivi.

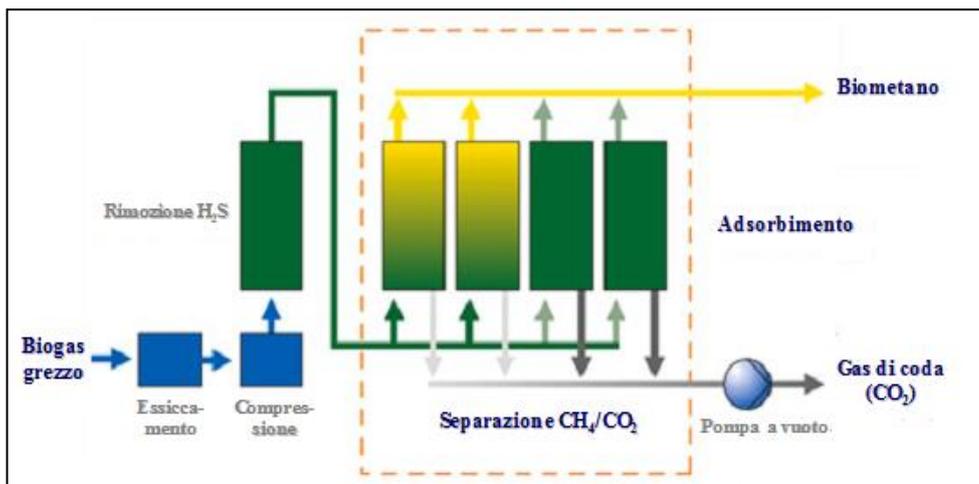


Figura 4.9: Configurazione impiantistica di un sistema PSA (Bio.Ret.E- Quaderni di ricerca 2011).

Il ciclo di funzionamento completo di ogni colonna, che dura tipicamente tra i 2-10 minuti (Bauer et al., 2013), consta di quattro fasi: 1) una prima fase di pressurizzazione tra i 3-10 bar (tipicamente 8 bar); 2) l'alimentazione del biogas con scarico continuo del flusso privato dell'anidride carbonica; 3) lo scarico mediante depressurizzazione; e la 4) fase di spurgo. La prima parte del flusso generato dallo scarico viene inviata ad una colonna adiacente vuota, allo scopo

principale di pressurizzarla, risparmiando energia. In questo modo si ottiene però anche il beneficio che il metano rilasciato per desorbimento dalla prima colonna si ritrova nella seconda e viene reso quasi completamente disponibile nel flusso che si genera durante la fase 2) nella seconda colonna, riducendo così lo slip di metano. Raggiunto l'equilibrio tra le due colonne, il collegamento tra le due viene interrotto e viene completato lo svuotamento della prima riducendo la pressione fino al valore atmosferico.

Un ciclo completo in colonna PSA è definito ciclo "Skarstrom", è mostrato in Figura 4.10 insieme all'andamento qualitativo della pressione per ogni fase. La perdita di pressione complessiva in un ciclo è dell'ordine di 1 bar e questo si svolge ad una temperatura compresa tra 5 e 35°C (Beil&Beyrich, 2013).

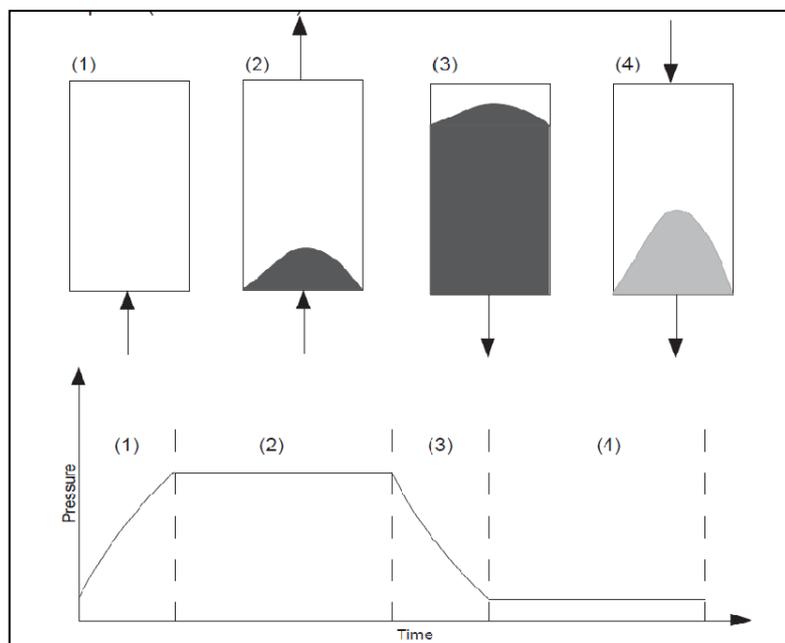


Figura 4.10: Schema delle 4 fasi del ciclo PSA con relativo andamento nel tempo della pressione (elaborazione figura Bauer et al., 2013).

E' opportuno che in alimentazione il biogas sia preventivamente disidratato e trattato per la rimozione di H_2S ; in particolare l'idrogeno solforato deve essere rimosso a causa della capacità di legarsi al riempimento in maniera irreversibile e che quindi non può essere rigenerato.

Nel passaggio su carboni attivi o setacci molecolari, vengono inoltre adsorbiti anche l'azoto molecolare (N_2 , fino al 50% su impianti che trattano portate elevate, Beil&Beyrich, 2013) e l'ossigeno O_2 . Ciò è possibile agendo sul valore di pressione applicata o sulla granulometria del materiale di riempimento.

Variando il numero di colonne, aumentano le possibilità di modificare il ciclo di processo per aumentare la produzione di metano, ridurne le perdite ed aumentare l'efficienza energetica del processo.

Nei sistemi di vecchia generazione il recupero del metano era del 94%, con quindi uno slip del 6%, i sistemi più recenti riducono lo slip al di sotto del 2,5 %, con recuperi quindi del 97,5 – 98,5 %. Il tenore di metano nel flusso trattato è compreso tra il 96 e 97%, valori superiori oltre al 99% sono dichiarati da alcuni costruttori, ma comportano minori tassi di recupero. Stante il contenuto non trascurabile di metano nell'off-gas, può risultare opportuno e necessario un trattamento, con tecnologie di ossidazione catalitica o rigenerazione termica, a seconda del contenuto di metano e idrogeno solforato.

I sistemi PSA richiedono un consumo di energia elettrica compreso tra di 0.16 e 0.35 kWhel /Nm³ biogas grezzo, con valori inferiori per gli impianti più recenti, che si collocano generalmente nell'intervallo 0,17 – 0,23 kWhel /Nm³ biogas grezzo in ragione della percentuale iniziale di metano e della pressione nella fase di adsorbimento, che determina conseguentemente la pressione a cui viene reso disponibile il biometano.

Le linee di adsorbimento contano, da lungo tempo, ampie realizzazioni commerciali nel settore della separazione di gas in svariati processi industriali. Insieme al lavaggio con acqua, esse rappresentano il sistema di maggior diffusione, rispetto al quale presentano alcuni vantaggi in termini dell'elevata qualità del gas prodotto (presenza di impurezze e di umidità) senza dover ricorrere all'utilizzo di soluzioni liquide o di altre sostanze chimiche; per contro, gli impianti risultano costruttivamente complessi, con esigenze operative e di controllo raffinate. Può operare a portate variabili nell'intervallo 40-100% rispetto al valore nominale ed è applicato per un ampio range di portate. Un quadro riassuntivo dei principali vantaggi e svantaggi del sistema è presentato in Tabella 4.5.

Tabella 4.5: Caratteristiche distintive dei sistemi con tecniche PSA (Bio.Ret.E- Quaderni di ricerca 2011).

Vantaggi	Svantaggi
Nessuna richiesta di acqua o chemicals	Necessità pretrattamenti biogas
Tolleranza del sistema a possibili contaminanti nel biogas grezzo	Complessità dell'impianto, di gestione e manutenzione
Rimozione contestuale di O ₂ e N ₂	Alti costi di investimento
Numerose esperienze applicative	Produzione di acque di scarto, la cui trattabilità va studiata
Possibile recupero CO ₂ separata	Consumi di energia elettrica
Biogas in uscita secco	
Nessun consumo di calore	

Il processo operato a minori pressioni e desorbimento con vuoto prende il nome di VSA (Vacuum Swing Adsorption), ma a conoscenza degli scriventi non è applicato per l'upgrading del biogas.

4.2.5 Separazione con Membrane

L'applicazione delle membrane per diversi impieghi di condizionamento e purificazione del gas naturale (rimozione CO₂, N₂, acqua, ecc.) è stata introdotta nel mercato agli inizi degli anni '80 e, in accordo a Baker & Lokhandwala (2008), era da considerare la tecnologia d'elezione per la rimozione di anidride carbonica nelle piattaforme off-shore.

Da queste premesse si è poi sviluppato l'impiego delle membrane per l'upgrading del biogas, data la similitudine delle miscele. Negli ultimi anni questa tecnologia è in continua evoluzione ed è presumibile ritenere che guadagnerà sempre maggior spazio in questo mercato, in futuro, analogamente a ciò che avviene in vari altri ambiti (industria alimentare, depurazione acque, dissalazione, ..). Il primo impianto per upgrade biogas costruito in Europa fu installato a Collendoorn nel 1990, in Olanda e trattava biogas da discarica immettendo 25 m³/h (condizioni standard) nella rete del gas naturale. Al 2012 erano in esercizio impianti che producevano da 30 a oltre 10.000 m³/h (Scholz et al., 2013).

Caratteristiche distintive di questi sistemi, rispetto agli altri, sono la realizzazione compatta, al chiuso, senza strutture in elevazione eccezion fatta per il camino di scarico dell'off-gas, la modularità di impiego e la automazione di funzionamento.

I sistemi a membrana si basano sulla permeabilità ai gas di particolari membrane, di tipo polimerico o inorganico. Queste ultime non hanno però applicazione commerciale in questo ambito, per i più elevati costi di investimento

La separazione con membrane può essere concettualmente operata secondo due tipologie:

- **permeazione gas - gas ad alta pressione**, in cui le fasi ai due lati della membrana sono entrambe gassose;
- **assorbimento gas - liquido a bassa pressione**, in cui ai due lati della membrana vi sono la fase gas da purificare e la fase liquida che agisce da solvente per il gas che ha attraversato la membrana.

E' il primo tipo quello che trova maggior se non esclusiva applicazione in questo ambito ed è pertanto a questa tipologia che ci si riferirà nel seguito.

I materiali principali di cui sono composte le membrane sono l'acetato di cellulosa o poliammidi aromatiche, l'elemento fondamentale che determina la scelta del materiale costituente è la permeabilità della membrana allo specifico gas¹⁰ e la selettività, definita come:

$$\alpha = P_{CO_2}/P_{CH_4}$$

Nel caso di confronto tra anidride carbonica e metano, con P pari alla permeabilità prima definita.

Per dare una idea della variabilità di questi parametri al variare dei materiali, si consideri che l'acetato di cellulosa presenta una permeabilità alla CO₂ di 6,3 barrer ed una selettività di 30, mentre membrane in PDMS sono estremamente permeabili (2700 barrer), ma hanno selettività molto minore (3.4) (Scholz et al., 2013).

La maggior parte delle membrane oggi disponibili in commercio hanno selettività comprese 20 e 25; sono già però presenti sul mercato membrane con selettività prossime a 50 e, in ambito di ricerca, sono state messe a punto membrane che raggiungono una selettività di 70 (Beil&Beyrichi, 2013).

¹⁰ Generalmente espressa in Barrer, pari $3.348 \times 10^{-19} \text{ kmol m} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$; la portata di gas permeato per unità di tempo e superficie della membrana si ottiene moltiplicando i Barrer per lo spessore della membrana e la pressione applicata.

I materiali prima indicati (Figura 4.13) hanno, rispetto al metano, maggiore selettività per l'acqua, l'ammoniaca e l'idrogeno solforato (Beil&Beyrichi, 2013) e inferiori per l'azoto molecolare e l'ossigeno. L'entità effettiva di rimozione dipende però non solo dalla permeabilità, ma anche dalla forza motrice il processo (driving force) che è determinata dalla differenza di pressioni parziali del gas lato alimento e lato permeato.

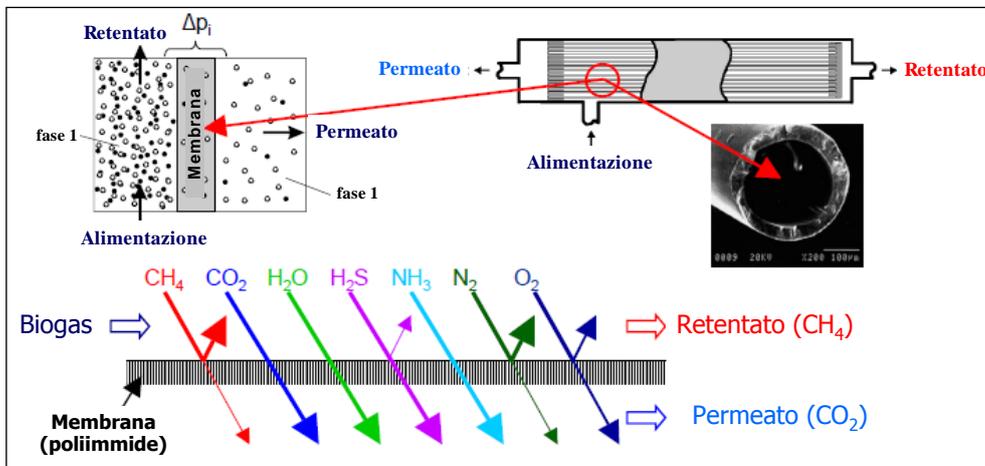


Figura 4.11: Sistema di separazione a membrane (elaborazione figura Bailón&Hinge, 2012).

Per questa ragione e per mantenere il più possibile elevata la forza motrice, le membrane possono essere configurate a uno a due stadi (Figura 4.12) ed operare o ad elevate pressioni sul lato alimento, o in depressione sul lato permeato, oppure con l'applicazione di uno "sweep" gas sul lato permeato, avente funzione di diluire le concentrazioni del gas da rimuovere sul lato permeato. Si noti che nello schema d) a due stadi della precedente figura l'impiego di biogas grezzo come agente di diluizione sarebbe efficace solo se la pressione parziale di anidride carbonica che si genera nel permeato del secondo stadio risulta superiore a quella del biogas. Nello schema a mono stadio il primo design non prevede il ricircolo interno del biogas e quindi necessita di un minore consumo energetico per la compressione. Tuttavia lo slip di metano risulta alto, per questo è di fondamentale importanza utilizzare membrane ad alta selettività per l'anidride carbonica con l'obiettivo di minimizzare lo slip. È inoltre opportuno prevedere di utilizzare l'off-gas in maniera efficiente come ad esempio in una caldaia o in un impianto di cogenerazione (CHP). La presenza di un ricircolo del permeato contenente anidride carbonica e lo slip di metano, rinviato in testa all'impianto nel caso di sistema monostadio, oppure ad una seconda membrana nel caso di sistemi a due stadi, consente un maggiore recupero di metano, ma aumenta il consumo energetico.

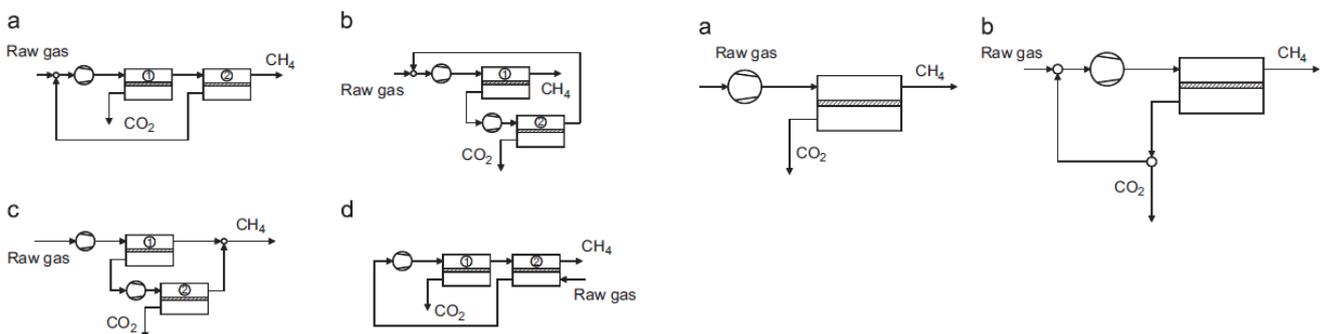


Figura 4.12: Rappresentazione schematica configurazioni della separazione con membrane ad uno sinistra (sx) con (a) e senza ricircolo del permeato (b) o due stadi(dx). Nella configurazione a due stadi: nella figura (a) il sistema necessita di un solo compressore ed il permeato del secondo stadio è ricircolato; nella (b) sono richiesti due compressori e viene ricircolato il retentato di secondo stadio; nella (c) necessita sempre di due compressori ma in questo caso si ricircola il retentato di entrambi gli stadi; nella configurazione (d) in cui è richiesto un solo compressore il gas in alimento è utilizzato come sweep gas sul secondo modulo (elaborazione figure Scholz et al., 2013).

In uno solo stadio solitamente si possono ottenere percentuali di metano tra l'85 e il 92% di CH₄, con due o tre step in serie la percentuale sale al 97%. Con riferimento ad alcune configurazioni riportate in Figura 4.12, si riportano in Tabella 4.6 le percentuali di recupero ottenibili, il consumo energetico specifico ed il costo di upgrade. Valori di consumo di 0,2 kWh_e/m³ di biogas grezzo vengono riferiti per un impianto a larga scala in Germania, come comunicazione personale citata in Beil&Beyricht, 2013.

Tabella 4.6: Confronto in termini di richiesta energetica specifica, recupero di metano e costi di trattamento per le diverse configurazioni a membrane (Scholz et al., 2013).

	Recupero di CH ₄	Energia specifica richiesta (Kw h/m ³)	Costi specifici di upgrading Euro ct h/m ³
Stadio singolo	0,855	0,277	0,228
Doppio stadio (Figura 4.12 (dx, a))	0,957	0,318	0,220
Doppio stadio (Figura 4.12 dx, b)	0,997	0,286	0,201
Doppio stadio (Figura 4.12 dx, c)	0,973	0,295	0,206

Valori simili e slip di metano tra l'1 e il 15% circa sono citati anche da Beil&Berichter, 2013. L'off-gas deve dunque essere trattato, con sistemi analoghi a quelli descritti per la PSA. Un altro modo per massimizzare la resa di metano ed ottenere la qualità del gas naturale è di trattare il biogas con l'obiettivo di ottenere una qualità inferiore rispetto a quella richiesta dal requisito determinato dall'uso finale, ma di aggiungere al prodotto finito del propano, al fine di soddisfare le specifiche. Questa soluzione risulta vantaggiosa anche per la ridotta necessità di controllo del processo e per il costo di investimento per l'attrezzatura necessaria rispetto al totale degli investimenti (Hagen, 2001).

La pressione applicata è generalmente compresa nell'intervallo 20-36 bar (Ryckebosch et al., 2011); il flusso di gas generato dal lato di monte della membrana (retentato) mantiene una pressione simile a quella di alimento e pertanto si trova in condizioni idonee all'immissione in rete o per usi che richiedano biometano ad alta pressione. I compressori in grado di raggiungere tali pressioni e adatti ad operare in presenza di biogas sono reciproci o centrifughi, con ulteriori limitazioni sulla qualità del gas alimentato. Pertanto prima che il biogas sia compresso e posto a contatto con le membrane passa attraverso un filtro che trattiene acqua, goccioline di olio, idrocarburi e aerosol, a protezione del compressore e/o della membrana. L'idrogeno solforato è generalmente rimosso con carbone attivo, per aumentare il tempo di vita delle membrane, dato che la sua presenza, insieme con l'acqua, comporterebbe una azione aggressiva sulle membrane.

I moduli delle membrane possono essere configurate a fibre cave, a spirale avvolta o piane. Ciò comporta densità (area membrana su volume occupato) e necessità di pretrattamento molto diverse, come rappresentato in Tabella 4.7.

Tabella 4.7: Confronto tra configurazioni a fibra cava, spirale ed rispetto all'utilizzo come moduli per la permeabilità del biogas

	Unità di misura	Fibre cave	A spirale	Avvolta
Densità	m ² /m ³	< 10000	200-1000	30-500
Area media per modulo	m ²	300-600	20-40	5-20
Costo per modulo	US-\$/m ²	2-10	10-50	50-200
Pretrattamenti richiesti		alti	medi	minimi

Impianti più recenti che operano ad 8 bar, riuscendo a contenere lo slip di metano fino a valori inferiori al 2% di CH₄. Le capacità operative degli impianti attualmente installati consentono di trattare portate di biogas da 70 a 5.600 Nm³/h di biogas grezzo, e sono stati di recente introdotti nuovi sistemiche consentono di trattare anche piccole portate (inferiori ai 50 Nm³/h di biogas grezzo). Dati di letteratura tratti da IEA (2013) indicano l'utilizzo di membrane sia per bassi che alti flussi, specialmente per quelli inferiori ai 200 Nm³/h. Un quadro riassuntivo dei principali vantaggi e svantaggi del sistema è presentato in Tabella 4.8.

Tabella 4.8: Caratteristiche distintive dei sistemi di separazione con membrane (Bio.Ret.E- Quaderni di ricerca 2011).

Vantaggi	Svantaggi
Impianti compatti e tecnologia semplice	Necessità pretrattamenti
Impianti modulari: flessibilità variazioni portate biogas da trattare	Consumi energetici per compressione Sostituzione periodica membrane (3-5- anni)
Nessuna richiesta di calore	Tecnologia ulteriormente sviluppabile
Pressione in uscita elevata (circa 15 bar)	Consigliato trattamento off-gas
Perdite di metano ridotte	

4.2.6 Separazione criogenica

Il campo tecnico di trattamento della separazione criogenica comprende differenti processi che sono utilizzati per i seguenti ambiti relativi al biogas:

- Rimozione di contaminanti in tracce, soprattutto nel contesto gas di discarica;
- Rimozione dei componenti principali quali CO₂, N₂, ecc. (upgrading gas);
- Liquefazione del biometano a bio-LNG (LBG).

Questa tecnologia ha il plus di poter separare l'anidride carbonica (ma anche il metano) in forma liquida, con elevati gradi di purezza (>99% CO₂). Questo prodotto risulta così disponibile per utilizzi commerciali (ghiaccio secco, gas per saldature, estintori, serre, food & beverages) a prezzi che possono variare, in funzione della qualità e dell'area geografica, in intervalli molto ampi (15 – 1000 Euro/t).

La tecnologia di separazione criogenica sfrutta la differente temperatura di ebollizione delle componenti presenti nel biogas, per separarli in forma liquida raffreddando progressivamente la miscela. In Figura 4.13 sono riportate le temperature di ebollizione di alcuni gas allo stato puro a pressione atmosferica (circa 101kPa).

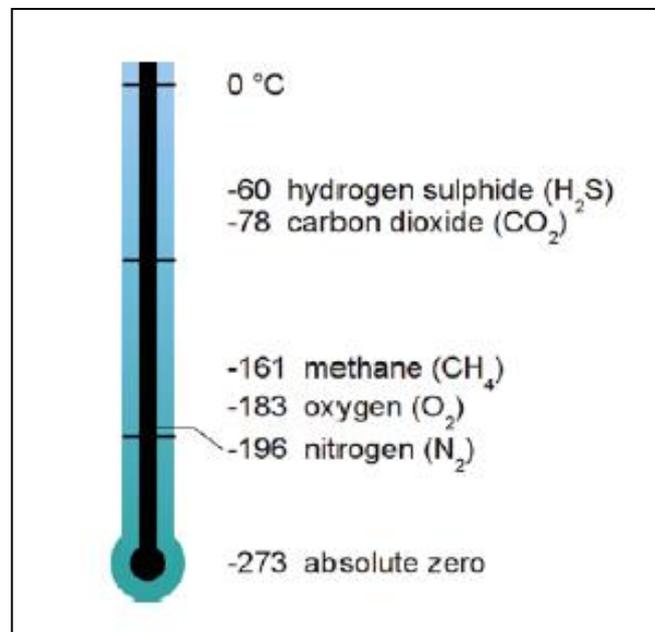


Figura 4.13: Temperature di ebollizione a pressione atmosferica per diversi gas puri.

Applicando questa tecnologia alla purificazione del biogas, i primi composti rimovibili allo stato liquido sono le impurità presenti in traccia come l'acqua, acido solfidrico, i silossani e gli idrocarburi alogenati ad una temperatura di circa -25°C. Continuando a diminuire la temperatura, si può condensare idrogeno solforato (-60°C). diminuendo ulteriormente la temperatura della miscela il successivo composto rimovibile è la CO₂ (-78.5°C). Come mostrato in Figura 4.14, dove viene riportato il diagramma di fase della anidride carbonica, tale composto alla temperatura di ebollizione a pressione

atmosfera passa direttamente dalla fase gassosa alla fase solida (sublimazione inversa / brinazione), a meno di non operare a pressioni più elevate la CO₂ verrà separata come ghiaccio secco.

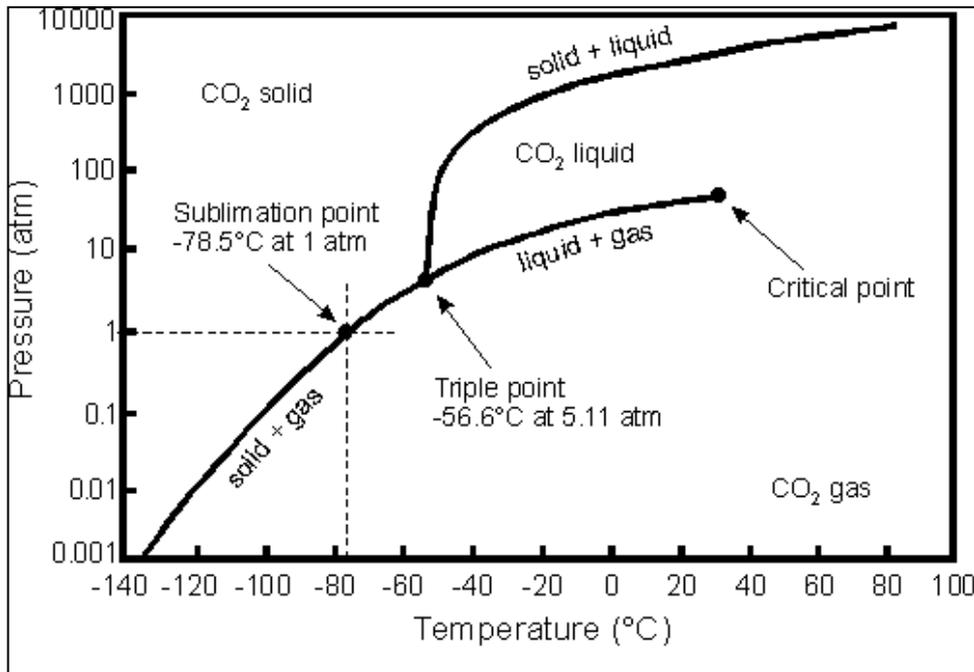


Figura 4.14: Diagramma di fase della CO₂.

Tale aspetto può essere un problema nell'utilizzino di tubi e dispositivi negli scambiatori di calore. Il processo prevede quindi la compressione del biogas grezzo ed il suo successivo raffreddamento tramite passaggio in una serie di scambiatori di calore, seguiti da una fase di espansione finale in turbina, che provocano la condensazione della CO₂, che viene separata in fase liquida e può quindi essere avviata all'utilizzo industriale. Dopo la separazione della CO₂, il flusso residuo può essere ulteriormente raffreddato, per ottenere anche la condensazione del metano (punto di ebollizione: -161 °C) e la sua conseguente produzione come liquido. L'anidride carbonica liquefatta può avere diversi sbocchi di mercato. La tecnologia è stata applicata nei primi anni 1990 dalla Prometheus Energy per la purificazione del biogas da discarica. In particolare nel 2000 il primo impianto in Canada ed un successivo nel 2006 con una capacità di trattamento di 280 Nm³/h nella discarica di Bowerman (USA). Ad oggi l'azienda olandese Gastreatment Services (GtS) è uno dei pochissimi supplier di impianti che utilizzano la tecnologia criogenica per la purificazione del biogas. Diverso è infatti il discorso che riguarda la liquefazione del biometano. Come ricordato all'inizio del paragrafo, la tecnologia criogenica si presta alla liquefazione del biometano proveniente da trattamenti di purificazione con tecnologie convenzionali. Il biometano liquido comunemente denominato LBG o bio-LBG ha infatti una serie di vantaggi, soprattutto relativi alla densità energetica rispetto al biometano gassoso, un Nm³ di metano allo stato gas equivale a 1,7 litri di metano allo stato liquido, in sostanza LBG ha una densità energetica volumetrica pari a più del doppio del biometano stato gas compresso a 250 bar. Un esempio di questa applicazione sviluppato dalla società olandese Gastreatment Services BV (GTS), riportato in Figura 4.15, prevede un sistema criogenico modulare per la pulizia, riqualificazione e liquefazione di biogas.

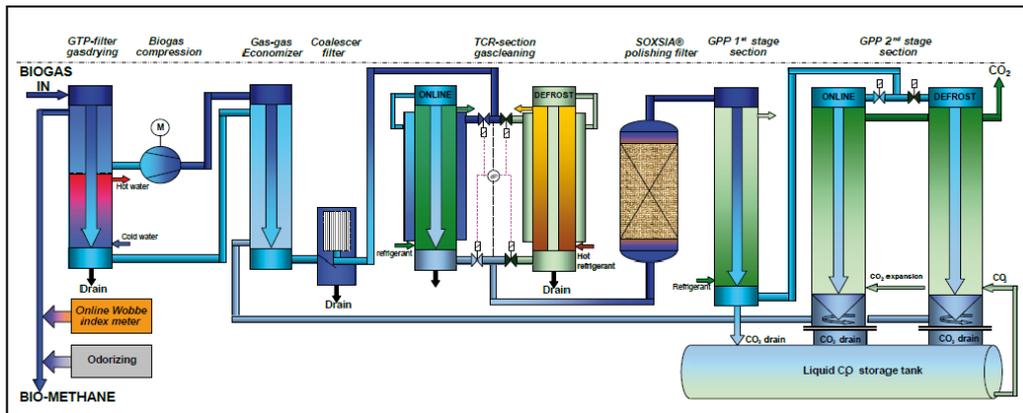


Figura 4.15: Lay-out processo completo di upgrading con separazione criogenica della GtS (GPP® della GtS).

Tale impianto permette di ottenere biometano particolarmente puro (99% CH₄) con perdite dello stesso sull'intera linea minori dello 0.5%. La linea, organizzata in una configurazione multistadio piuttosto articolata, comprende le fasi seguenti:

- disidratazione e raffreddamento del biogas in un'unità filtrante;
- compressione bi-stadio fino a circa 18-25 bar;
- raffreddamento a T = - 25 °C per la separazione di eventuali contaminanti organici, dei Silossani e dell'acqua residua;
- rimozione dell'H₂S tramite reazione catalitica su apposito filtro con ossidi di ferro;
- separazione della CO₂ per liquefazione in due stadi: nel primo, il gas viene raffreddato a temperature tra -50 / -59°C, con conseguente liquefazione del 30-40% della CO₂ presente, con la quantità residua separata come solido nel secondo stadio, nel quale come fluido refrigerante può essere utilizzata la CO₂ liquefatta. La separazione di CO₂ in fase solida comporta la necessità di un processo discontinuo, che richiede l'utilizzo di due colonne in parallelo, di cui una in esercizio e l'altra in rigenerazione (riscaldamento per la liquefazione della CO₂ separata).

La Pentair Haffmann (Tonen, 2014) combina membrane e recupero criogenico CO₂ e dichiara un recupero del 100% senza slip di metano e, grazie al preventivo assaggio sulla membrana, un flusso di CO₂ molto puro, anche in termini microbiologici. Il biogas viene condizionato per quel che riguarda temperatura e rimozione umidità e trattato con carbone attivo per arrivare al limite richiesto di 5 ppm H₂S e poi trattato con 2 moduli di membrane poste in serie. Il flusso secondario contiene 85-90% CO₂ e per la restante parte metano, viene pressurizzato a 70 bar, la CO₂ liquefatta viene stoccata per utilizzo mentre l'off-gas viene trattato e il metano ricircolato. In mancanza di impiego della CO₂, questa viene espansa e il freddo generato utilizzato per liquefare. Hanno una decina di applicazioni in Olanda, UK, Germania entrate in funzione nel 2012 o in commissioning per l'upgrade di biogas da digestori fanghi, digestori agricoli (deiezioni animali e crop energy) (350 – 610 m³_n di biogas grezzo) con recupero dell'anidride carbonica per usi in serra, come condizionante chimico o come ghiaccio liquido.

Questa tecnologia è in piena fase di sviluppo, con un numero ancora limitato di impianti (Thrän et al. 2014). Potrebbe giocare un ruolo cruciale per quanto riguarda il mercato di biometano liquefatto; risulta infatti intrinsecamente avvantaggiata se, per un uso finale, è preferito quello di combustibile allo stato liquido.

Un quadro riassuntivo dei principali vantaggi e svantaggi del sistema è presentato in Tabella 4.9.

Tabella 4.9: Caratteristiche distintive dei sistemi criogenici (Bio.Ret.E- Quaderni di ricerca 2011).

Vantaggi	Svantaggi
Elevata qualità biometano	Necessità pretrattamenti
Recupero CO ₂ liquida	Consumi energetici per compressione elevati
Nessun consumo d'acqua e reagenti	Complessità impiantistica
Impianti compatti	In fase di sviluppo
Slip di metano contenuto	Costi gestione elevati
Competitivo per portate elevate	

4.3 Trattamento dell'Off-Gas

Il gas di scarico prodotto durante l'upgrading del biogas contiene ancora una certa quantità di metano a seconda della tecnologia di separazione applicata. A seconda della composizione dell'off-gas generato dall'upgrade del biogas e in accordo alle norme locali in merito, può dunque essere necessario un trattamento, per rimuovere i contaminanti più rilevanti, ovvero principalmente metano e idrogeno solforato e questa fase può avere una incidenza significativa sull'economia e la fattibilità dell'intero processo.

In Tabella 4.10 sono riportati i limiti alle emissioni richiesti in Germania. In aggiunta a questi limiti, alcuni Paesi tra cui la stessa Germania prevedono delle penalità sugli incentivi se lo slip di metano non viene ridotto sotto certi valori, progressivamente decrescenti per diversi orizzonti temporali.

In assenza di trattamenti preliminari di rimozione, come per il lavaggio ad acqua o il lavaggio fisico con solventi organici, la concentrazione di H₂S nell'off-gas eccede di norma i 5 mg/m³_n. Se per l'abbattimento del metano nell'off gas vengono impiegati trattamenti ossidativi, ne consegue la formazione di ossidi di zolfo. Il valore limite di Tabella 4.10 verrebbe però raggiunto per completa ossidazione di un flusso contenente circa 186 mgH₂S / m³_n.

Tabella 4.10: Limiti alle emissioni secondo la German TA Luft 2002 law nell'off-gas dagli impianti di upgrade del biogas (Luthardt 2012).

	Portata in massa (g/h)	Concentrazione (mg/m ³ _n)
CH ₄	500 (come C)	< 50
H ₂ S	15	< 3
SO _x	1800 (come SO ₂)	< 350

Per questa ragione e per evitare di introdurre trattamenti per la rimozione degli ossidi di zolfo, in presenza di elevate concentrazioni di idrogeno solforato, è consigliabile un trattamento dell'off-gas su carboni attivi (Beil&Berycht, 2013).

Le tecnologie per rimuovere il metano disponibili sul mercato sono:

- **La rigenerazione termica ossidativa (RTO)**, idonea per trattare off-gas a basso contenuto di metano e applicabile generalmente agli off-gas derivanti dal lavaggio ad acqua, lavaggio fisico e PSA. Dopo l'avvio il processo è autotermico in presenza di concentrazioni di metano dello 0,2% in vol (circa 1,3 gCH₄/m³_n). Il processo si svolge a 800°C con un contenuto di ossigeno del 10%, su una serie di letti riempiti di materiale ceramico (Beil&Beyrich, 2013);
- **L'ossidazione catalitica** è applicabile per maggior contenuti di metano nell'off-gas e ridotti o nulli tenori di idrogeno solforato, che può avvelenare il catalizzatore (platino o palladio o cobalto). L'autotermia del processo, che si svolge a 400°C, è garantita per concentrazioni circa doppie di quelle della RTO ed anche in questo caso in fase di avvio è necessario l'apporto di combustibile esterno. Il tenore di ossigeno deve essere del 2% superiore in volume rispetto allo stechiometrico;
- **L'ossidazione senza fiamma** (bruciatori Flox®) è idonea per concentrazioni di metano dell'ordine del 4% in volume, valore con cui si raggiunge l'autotermia. E' pertanto applicabile agli off gas dei processi PSA e a membrane. La temperatura di processo è superiore ai sistemi precedenti, raggiungendo i 900 °C. Il gas esausto, caratterizzato da una temperatura prossima ai 600°, può costituire un vettore termico per ulteriori usi;
- **La co-combustione** in un motore o in una caldaia, in miscela con altri combustibili, costituisce una soluzione di sicuro interesse quando tali apparecchiature siano già presenti in loco e sia disponibile del biogas. In assenza di questo e dovendo quindi ricorrere a metano di rete, la soluzione tecnicamente preferibile è quella delle microturbine che possono operare con un combustibile in alimento contenente il 35% in volume di metano.

Tenendo conto di questo quadro e del fatto che pochissime tecnologie di upgrading forniscono un gas di scarico che possa essere immesso direttamente in atmosfera, si rende necessario valutare in maniera complessiva il grado di recupero, la concentrazione nel biometano e la percentuale di metano nell'off-gas ottenibili con il sistema scelto, anche alla luce delle alternative tecnologiche di trattamento dell'off-gas che, come visto, sono ciascuna applicabile per ben determinati intervalli di concentrazione.

4.4 Considerazioni comparative

Scopo di questo paragrafo è quello di fornire e comparare gli aspetti principali delle diverse tecnologie di upgrading a confronto tra loro: valutare i pro ed i contro ed i parametri principali al fine facilitarne la comprensione. Tale confronto sarà sviluppato per le tecnologie ad oggi comunemente usate in base ai parametri ritenuti maggiormente significativi. Per la tecnologia di separazione criogenica si fornirà solo qualche elemento a causa della scarsità di dati presenti in letteratura. I criteri di paragone riguardano gli aspetti impiantistici quali prestazioni circa la qualità del prodotto, consumi di energia, calore e reagenti, nonché le implicazioni ambientali, sostanzialmente tracciabili dalle perdite atmosferiche di metano. Saranno inoltre forniti elementi riguardo i pretrattamenti necessari o consigliati con lo scopo di rimuovere le impurità che contraddistinguono il biogas dal gas naturale. In generale non risulta semplice poter effettuare un confronto diretto tra le caratteristiche poiché il lay-out e le condizioni operative, variano molto in base al produttore ed alle dimensioni ed alle specifiche applicazioni che possono determinare variazioni significative.

Secondo IEA (2013), come riportato in Figura 4.16, ad oggi vi sono più di 200 impianti di upgrading in Europa e la tecnologia di maggior impiego risulta lo Scrubber ad acqua (38%). PSA e lo scrubber amminico hanno una simile percentuale di utilizzo, rispettivamente il 23% ed il 25%, mentre i sistemi a membrane ed assorbimento fisico hanno percentuali rispettivamente del 9% e 5%, in coda la tecnologia criogenica con un 0.4% di diffusione.

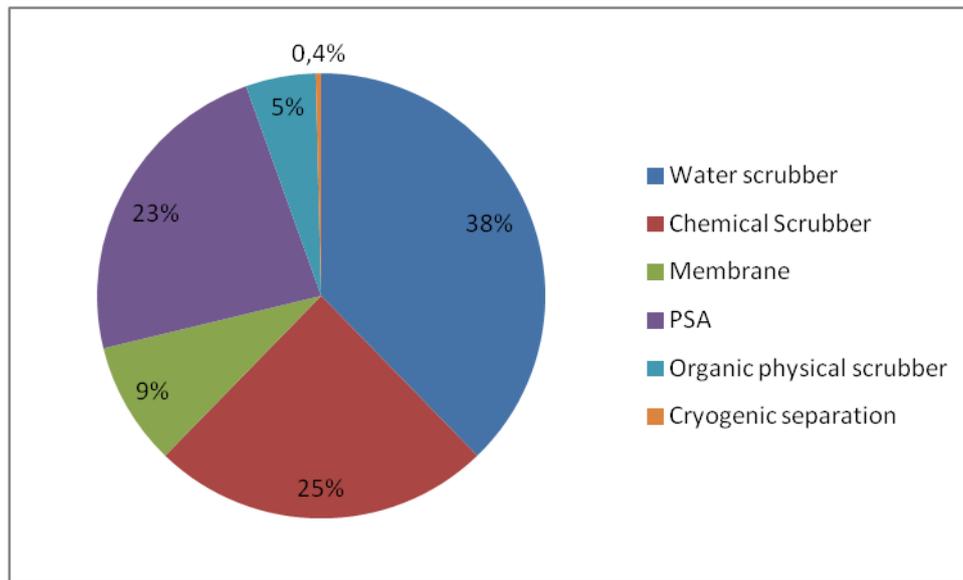


Figura 4.16 Percentuali di utilizzo delle diverse tecnologie di upgrading in Europa (elaborazione dati IEA Bioenergy 2013).

In Tabella 4.11 sono riassunti principali vantaggi e svantaggi legati alle diverse tecnologie. Tutte le tecnologie sono caratterizzate dai propri vantaggi e svantaggi ed i criteri di scelta, al di là del costo e dell'applicabilità in termini di taglia, dovrebbero considerare aspetti quali:

- consumi idrici, disponibilità idrica in loco e disponibilità di impianti di trattamento effluenti;
- fabbisogni termici, disponibilità di calore in loco;
- consumi energetici e loro costanza nel tempo;
- variabilità o rigidità rispetto alle portate da trattare, in ragione della variabilità oraria della produzione di biogas e di utilizzo del biometano;
- possibilità di funzionamento in discontinuo;
- pretrattamenti e post trattamenti (sul biometano) necessari;
- costo e facilità approvvigionamento dei chemicals eventualmente necessari;
- presenza o assenza di fornitori per la tecnologia nel Paese;
- pressione a cui viene reso disponibile il metano, in funzione del tipo di utilizzo scelto;
- tasso di recupero del metano;
- purezza del biometano e sua composizione;
- caratteristiche dell'off-gas, necessità e possibilità di trattamento;
- impegno di spazio e impatti visivi;
- possibilità e modularità rispetto ad ampliamenti;
- necessità di manutenzione e conduzione.

Tabella 4.11: Quadro riassuntivo dei vantaggi e svantaggi delle tecniche di rimozione della CO₂ (Ryckebosch et al., 2011).

Tecnologia	Vantaggi	Svantaggi
Scrubber ad acqua	Semplice da gestire; adattabile modificando pressione o temperatura; perdite ridotte di CH ₄ Tollerate impurità nel biogas	Elevati costi di investimento ed operativi Clogging per crescita batterica Possibili effetti schiumogeni Bassa flessibilità su variazioni di volumi di biogas da trattare
Scrubber Amminico:	Bassi costi operativi Rigenerativo Maggiore CO ₂ solubilizzata per unità di volume (rispetto allo Scrubber ad acqua)	Elevati investimenti Richiesta di calore per la rigenerazione Possibile corrosione Degradazione o reazioni indesiderate delle ammine in presenza di O ₂ o altri chemicals Precipitazione di sali Possibili effetti schiumogeni
Scrubber fisico	Rigenerativo Minori costi energetici rispetto a scrubber ad acqua Ridotte perdite CH ₄	Elevati costi di investimento ed operativi Ridotta capacità se glicole diluito con acqua Difficoltà operative ed incompleta rigenerazione durante lo stripping/messa a vuoto
PSA	Ridotto consumo energetico: alte pressioni ma rigenerativo Sistema compatto, adatto anche a piccoli volumi Tollerate impurità nel biogas	Elevati costi di investimento ed operativi Richiesto elevato controllo in fase operativa Possibili perdite di CH ₄ (in caso di malfunzionamento di valvole)
Membrane -Gas/gas	Semplice installazione Economicamente flessibile in caso di riduzione di volumi trattati	Bassa selettività delle membrane: purezza e volumi di CH ₄ ottenibili ridotti Richiesti più step (nei sistemi modulari) per ottenere elevata purezza
Membrane -Gas/liquido	Bassi costi operativi e di investimento Ottenebile CO ₂ pura	
Separazione CRIOGENICA	CH ₄ e CO ₂ di elevata purezza Ridotti costi extra per ottenere LBM (biometano liquido)	Elevati costi di investimento Elevati costi operativi

In Tabella 4.12 sono riportati i valori di alcuni parametri caratteristici delle performance operative per le diverse tecnologie di upgrading trattate nel testo. Tali parametri rappresentano la sintesi delle caratteristiche della tecnologia e sono principalmente riferiti alla purezza del biometano ottenibile, alle richieste di energia e calore, all'utilizzo di chemicals ed infine alla pressione tipica d'esercizio.

Tabella 4.12: Sintesi delle principali caratteristiche ottenibili dalle diverse tecnologie di separazione della CO₂ (Range di valori elaborati da DMT Environmental Technology, ETRA 2014, CPRA 2012, Bauer et al. 2013).

Parametro	Water scrubber	Ammine Scrubber	Scrubber fisico (solventi organici)	PSA	Membrane (2-4 step)	Criogenico
Contenuto tipico di CH₄ (%)	96-98	96-99	97-98	96-98	96-98	99
Slip di CH₄ (%)	1	0,1-1	1,5	2-3	0,5	0,5
Recupero di CH₄ %	99	99,5	98,5	97-98,5	99,5	99,5
Utilizzo chemicals	no	alto	alto	no	no	no
Pretrattamenti	no	si (H ₂ S, O ₂)	no	si	si	si

I parametri relativi alla purezza del prodotto sono il contenuto tipico % di CH₄, la percentuale di slip e di recupero di CH₄. La percentuale di recupero di metano è legata all'efficienza del sistema, ed è quindi complementare alla percentuale di slip di metano, così che all'aumentare dell'una diminuisce l'altra. La misura rilevante dal punto di vista degli standard qualitativi richiesti è però la % di CH₄ nel prodotto finale, e come si può notare in Tabella 4.12, questo valore è per le diverse tecnologie variabile tra il 96 ed il 99%. Operando un confronto appare evidente come tutte siano in grado di

determinare una percentuale di CH_4 sufficiente a raggiungere gli standard minimi richiesti (almeno nei paesi che hanno già una relativa norma vigente). Va rilevato che oltre alla CO_2 solitamente sono presenti nel biogas altre componenti da rimuovere. Riguardo tali impurità nessuna delle tecnologie nelle loro configurazioni standard è per ora in grado di separare azoto (N_2). La PSA e gli scrubber inoltre, non separano l'ossigeno, anzi lo scrubber amminico risulta irreversibilmente danneggiato in presenza di ossigeno poiché le ammine vengono ossidate risultando quindi incapaci di reagire con l'anidride carbonica. Il sistema PSA attraverso configurazioni con letti adsorbenti più complesse avrebbe la capacità di rimuovere sia l'azoto che l'ossigeno con significativi costi aggiuntivi se pensato solo per la rimozione di questi componenti presenti in traccia. Le membrane invece hanno una parziale capacità di separare ossigeno e non azoto il quale risulta avere la stessa velocità di permeazione del CH_4 . Ciò indica che tutto l'azoto presente in ingresso finirà nel prodotto finale e la purezza del prodotto sarà quindi funzione del contenuto di azoto nel biogas in ingresso al sistema. Per quanto riguarda altri contaminanti, tutte le tecnologie ad eccezione scrubber acqua, richiedono quindi un pretrattamento del biogas grezzo per eliminare H_2S che sarà altrimenti causa di danni al letto adsorbente, alle ammine e per le membrane. Il sistema di scrubber ad acqua è infatti l'unica tecnologia in grado di rimuovere idrogeno solforato. Un altro aspetto di distinzione riguarda la portata oraria di biogas tipica per le diverse tecnologie.

A questo riguardo, in Figura 4.16 è riportata la distribuzione, per la varie tipologie, delle taglie di impianto installate in Europa (IEA, 2013). Tutte le tecnologie, tranne le membrane sono contraddistinte da portate orarie medio alte, tranne le membrane, la cui scalabilità permette di trattare anche piccole portate di biogas. Nello specifico le membrane sono tipicamente usate per portate medio piccole, specialmente per quelle inferiori a $300 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Per gli altri sistemi quali lavaggio ad acqua, ad chimico e lavaggio fisico con solventi organici gli intervalli di portate sono medio alte con valori tipici di portata variabile tra 500 ed i $2000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. PSA è solitamente utilizzata per portate medio alte che non superino i $2000 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

5. Casi di specie

5.1 Biometano da biogas da discarica: discarica di Malagrotta, Roma, Italia

Attualmente la discarica di Malagrotta è stata chiusa, ma l'impianto di produzione del biometano installato nella discarica di Roma ha alimentato per anni una flotta di autocompattatori dell'AMA per la raccolta dei rifiuti urbani. La discarica di Malagrotta ha una superficie di oltre 200 Ha. Il biogas captato nella discarica di Malagrotta, circa 8000 Nmc/h, è utilizzato per alimentare i seguenti impianti:

- Impianto di produzione energia elettrica in un gruppo di motogeneratori;
- Impianto produzione energia elettrica in una turbina a gas;
- Impianto produzione biometano.

Il biometano è prodotto in un impianto (Figura 5.2) che prevede:

- La riduzione della quantità di composti acidi presenti nel biogas (Torri di desolfurazione);
- La concentrazione del metano mediante l'eliminazione della CO₂ presente nel biogas attraverso il suo assorbimento in acqua (Torri di lavaggio);
- La ulteriore concentrazione di metano e la riduzione della quantità di acqua (Colonne di adsorbimento).

La Figura 5.1 riporta lo schema di processo semplificato dell'impianto per la produzione di biometano installato a Malagrotta.

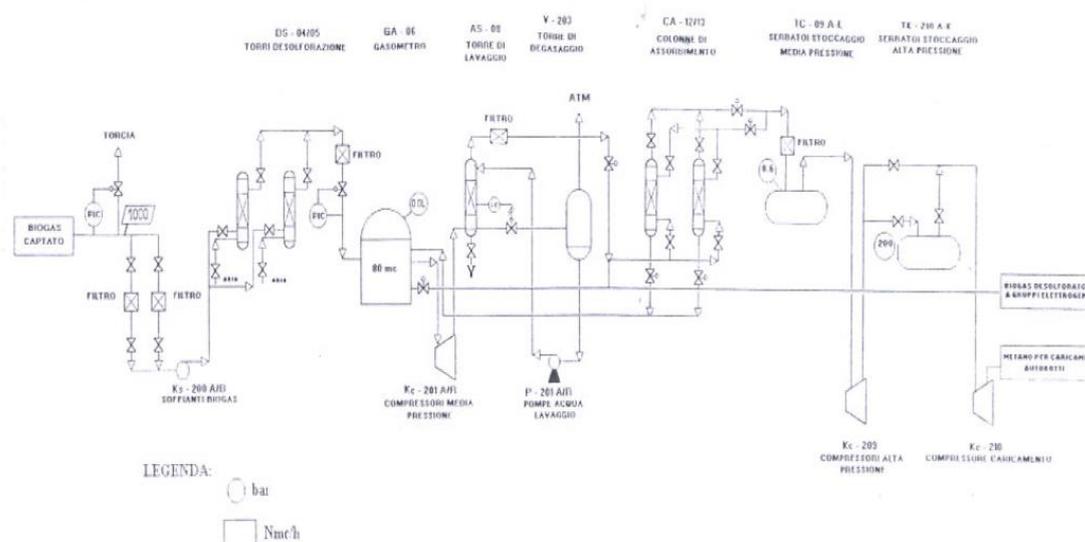


Figura 5.1: Schema di processo dell'impianto di upgrading di Malagrotta.



Figura 5.2: A sinistra l'impianto di purificazione del biogas, a destra l'autocompattatore di rifiuti AMA rifornito a biometano.

Le principali caratteristiche tecniche dell'impianto sono:

Portata biogas	m^3_n/h 1000
Produzione biometano	m^3_n/h 400
Pressione operativa	bar 8
Pressione stoccaggio	bar 200

Le caratteristiche principali del biogas captato nella discarica e del biometano prodotto nell'impianto sono:

Parametro	Biogas	Biometano
Metano, % vol.	50-58	97-99
Anidride carbonica, % vol.	35-45	1-3
Idrogeno solforato, ppm	50-100	0.15
Ossigeno+azoto+idrogeno, ppm	0.5	0.5
Acqua, ppm	saturo	1-3

Una stima del bilancio energetico globale di produzione di biometano a partire da un rifiuto urbano è sinteticamente riportato qui di seguito:

Biogas captato da 1 tonnellata di rifiuto, Nmc/ton rifiuto	11
Biometano prodotto, m^3_n /ton rifiuto	5
Energia spesa totale per la produzione di biometano, kw/ton rifiuto	2.7
Apporto energetico, kw/Nmc biometano prodotto	0.5
Energia lorda prodotta da 1 m^3_n di biometano kw/ m^3_n	9.4

5.2 Biometano da fanghi di depurazione: Zalaviz Waterworks Company, Ungheria

L'impianto di biogas/biometano è situato presso l'impianto di trattamento delle acque reflue provenienti da Zalaegerszeg, nel sud-ovest dell'Ungheria.

L'impianto per il trattamento occupa una superficie di circa 1 ettaro. L'impianto tratta circa 50.000 - 60.000 m^3 di fanghi attivi in eccesso prodotti in loco, e fanghi di depurazione importati da altri impianti locali di depurazione.

Il Biogas prodotto nello stabilimento può essere utilizzato in CHP e tramite l'upgrading può essere prodotto carburante per i veicoli a biometano. L'impianto di upgrading (Figura 5.3) usa la tecnologia di lavaggio ad acqua. L'installazione di una unità di upgrading e la stazione di rifornimento occupano una superficie di circa 500 m^2 . Questa è la prima stazione di rifornimento di biometano in Europa centrale e orientale.



Figura 5.3: Impianto di upgrading del biogas.

L'impianto di digestione anaerobica è progettato per il trattamento di circa 50.000 - 60.000 tonnellate annue di eccedenze di fanghi attivi e dei fanghi di depurazione. L'impianto di digestione anaerobica è costituito da due digestori, con le seguenti caratteristiche:

Volume ciascun digestore	1.460 m ³
Temperatura d'esercizio	mesofila (36 - 38 ° C)
Solidi totali	5%
Solidi volatili	70%
Ritenzione idraulica	20 giorni
Biogas prodotto	1000 - 1200 m ³ / giorno (30% della capacità di produzione totale dell'impianto AD)

Il biogas grezzo contiene circa, stoccato sul posto in una bolla di stoccaggio di 1.000 m³ di gas:

CH ₄	68,94%
CO ₂	31,02%
N ₂	0,4%

Prima dell'uso, il gas viene essiccato e compresso a circa 60 mbar. L'upgrading del biogas comprende due processi primari. In primo luogo:

- le concentrazioni di idrogeno solforato sono ridotte da circa 75 mg/m³ nel biogas grezzo a <1,5 mg/m³ mediante un assorbitore a carbone attivo. (Non è stata necessaria la sostituzione del filtro a carbone dall'inizio del funzionamento nel 2010);
- l'anidride carbonica viene rimossa dal flusso di gas pressurizzato utilizzando un sistema di scrubbing ad acqua (Figura 5.3).

L'impianto ha una capacità di 50Nm³/ora. Il consumo totale di acqua nel 2011 è stimato a 60 m³. A seguito dell'upgrading del gas, la qualità del biometano è di circa:

CH ₄	99,15%
CO ₂	0,85%
Slip CH ₄	0,1%

La produzione di biometano è di circa 15-20 kg al giorno, che è circa 1,5 - 2% del biogas totale che può essere prodotto in loco. Il Biogas che ha subito la procedura di upgrading è compresso a 200 bar e stoccato sul sito (in 25 contenitori per lo stoccaggio del gas da 80 litri (Figura 5.4).



Figura 5.4: A sinistra stoccaggio del biometano, a destra stazione di rifornimento del biometano.

L'infrastruttura per il rifornimento dei veicoli a riempimento veloce (Figura 5.4) è stata fornita da Fornovogas, Italia. L'impianto di upgrading e rifornimento soddisfa la domanda di 10 veicoli a metano (circa 30 m³/giorno). Una stima del bilancio energetico globale di produzione di è sinteticamente riportato qui di seguito:

I costi di investimento e gestione dell'impianto di upgrading sono stati stimati dal gestore come segue:

Capitale (Euro)	600,000 – 700,000
Elettricità (Euro)	1,000
Costi annuali per le prove antideflagrazione e certificazioni (Euro)	13,700
Ripristino carbone attivo (Euro)	6,700
Richiesta elettricità digestore	20kWh /giorno
Richiesta elettricità dell'impianto di upgrading	55 kWh /giorno (se funzionante in continuo)
Elettricità prodotta dal CHP (Solo di Backup)	1,200 – 1,700 kWh /giorno
Richiesta calore del digestore	3,600 – 6,000 kWh /giorno (150 – 200 kW)
Richiesta calore del sistema di Upgrading	0 kWh /giorno
Calore generato dal combustore del gas di scarico	3,120 kWh /giorno (circa)

Svezia: Lavaggio ad acqua per piccoli impianti

E' stato sviluppato dalla società MetenerOy, con la collaborazione dell'Università di Jyväskylä (Luostarinen, 2014) un sistema di upgrade basato su lavaggio ad acqua ad alta pressione su 2 colonne, disidratazione e compressione gas a 150 bar, per alimentare distributori gas per veicoli (2002) o trattori dualfuel (realizzati dalla Valtra, 2010).



A sinistra impianto di upgrading, a destra distributore biometano.

Queste piccole unità sono adatte ad allevamenti/ piccoli impianti di biogas, rendendoli quindi autosufficienti in termini di calore, elettricità e combustibile, o per trattare i flussi secondari di impianti più grandi, in tabella i principali vantaggi e svantaggi legati al sistema. Tra i vantaggi l'impiego di pistoni ad alta efficienza per la pressurizzazione dell'acqua e tra gli svantaggi la qualità del biometano, che ha un tenore medio di CH₄ medio tra il 93 - 96%.

La prima unità installata a piena scala all'allevamento Kalmar ha operato per 8000 h/anno, producendo l'equivalente di 1.300 MWh/anno di biometano, operando in un intervallo di portata tratta di 10-60 m³n/anno.

Dopo questa prima esperienza, la tecnologia è stata applicata anche ad un impianto che tratta fanghi municipali e scarti organici di una piccola comunità (Joutsa), che tratta 60m³/h di biogas ed ha una stazione di rifornimento sulla strada principale 75.



A sinistra la stazione di rifornimento sulla E75, a destra il sistema di upgrading.

5.3 Biometano da co-digestione scarti agro-alimentari: Bruck/Leitha Biogas plant, Austria

L' impianto a biogas/biometano si trova in una zona agricola a circa 40 km a est di Vienna. L'impianto biogas viene utilizzato in co-digestione e utilizza in larga misura rifiuti di materiale organico di varia origine per un consumo totale di 28.000 tonnellate all'anno. Questi comprendono:

- residui organici da processi produttivi agricoli e alimentari;
- alimenti confezionati e sfusi scaduti;
- frazioni di lecitina da produzione di biodiesel;
- materiale di scarto organico da raccolta differenziata presso le abitazioni e attività commerciali della zona, residui di separazione dei grassi;
- oli e grassi da cucina;
- scarti di macellazione e di lavorazione casearia.

L'impianto inizialmente produceva energia elettrica e calore per la rete locale di teleriscaldamento con cogenerazione con motori a gas CHP. Nel 2007 l'impianto di biogas è stato ampliato con un impianto di upgrading. Una parte del biogas viene consumato nella rete locale a bassa pressione, la parte restante (soprattutto d'estate e durante la notte) è compressa a 60 bar ed immessa nella rete regionale del gas ad alta pressione. Attualmente presso il sito vengono gestiti tre digestori primari e tre digestori secondari aventi le seguenti caratteristiche:

Volume ciascun digestore primario	3.000 m ³
Temperatura d'esercizio primario e secondario	Mesofilia 38 ° C
Energia richiesta per riscaldamento digestori primari	200kW/anno
Volume ciascun digestore secondario	5000 m ³
Tempo di ritenzione globale (primario + secondario)	50-60 giorni
Portata globale biogas	800 m ³ /ora
%CH₄ nel biogas	60-64
capacità produttiva di biometano	100 m ³ /ora

Il biogas grezzo prodotto in questo impianto di digestione anaerobica di solito contiene fino a 1.000 ppmv di idrogeno solforato. Il processo di desolfurazione preliminare attuale comprende diverse tecnologie per la desolfurazione:

- desolfurazione in-situ mediante aggiunta di sostanze chimiche (miscele liquide di Sali metallici) direttamente nel fermentatore (precipitazione zolfo);
- trattamento microbiologico di riduzione dell'H₂S a circa 50 ppmv. Per limitare l'immissione di azoto che non può essere rimosso con la tecnica di upgrading l'impianto è dotato di retrofitting con apporto di ossigeno puro;
- una tecnologia di desolfurazione supplementare consistente in una fase di lavaggio chimico-ossidativo (con soluzione acida caustica (NaOH)) per assorbire l'H₂S dal gas. Successivamente, l'H₂S assorbito viene ossidato con perossido di idrogeno al fine di accrescere la selettività di rimozione. Si ottiene una concentrazione finale tra 70 ppm a meno di 3,3 ppmv.

Per l'upgrading si utilizza la tecnologia di separazione a membrana a due stadi montata all'interno di uno contenitore standard da 30 piedi. La membrana utilizzata è in poliammide a fibre cave e viene con alta pressione di alimentazione/flusso del ritentato sul lato interno del tubo e bassa pressione (quasi atmosferica) di permeato all'esterno del tubo.

Il gas di scarico ricco di CO₂ contiene ancora piccole quantità di metano (solitamente dal 2 al 3% del biometano prodotto) e altre sostanze separate. Al fine di ottenere una strategia ad emissioni zero di metano, il gas di scarico viene riconsegnato agli esistenti motori a gas (cogenerazione con biogas grezzo). Sintesi delle principali caratteristiche dell'impianto:

Materie prime per impianto AD	28,000 t/a (approx. 3.3 t/h)
Biogas prodotto	6,800,000 m ³ /a (approx. 800 m ³ /h)
Immissione nella rete di biometano	800,000 m ³ /a (100 m ³ /h)
Richiesta elettricità dell'impianto	1,000,000 kWh/a (approx. 120 kW)
Richiesta elettricità impianto di upgrading	296,000 kWh/a (approx. 37kW)
Richiesta calore impianto AD	1,700,000 kWh/a (approx. 200 kW)
Richiesta calore impianto di Upgrading	nessuna
Calore fornito al teleriscaldamento	10,200,000 kWh/a (approx. 1,200 kW)
Costi complessivi di produzione specifici	0,30 € / m ³ di biogas grezzo

Il biometano prodotto viene trasportato alla stazione di distribuzione di gas attraverso una tubazione lunga 2,8 km. Il potere calorifico del gas è pari a circa 10,86 kWh/m³ ed è conforme agli standard austriaci della rete del gas. Questo caso di studio dimostra l'utilizzo della tecnologia a membrana per l'upgrading a biometano e l'immissione nella rete del gas naturale economicamente conveniente anche su piccola scala.

6. Incentivazione per la promozione dell'utilizzo del biometano

Il biometano, come fonte energetica rinnovabile, rientra in quelle promosse e riordinate dal Decreto Legislativo 28/2011, in cui per la prima volta si inizia a profilare una linea di incentivazione ad esso dedicata. Il Decreto Legislativo pone solo le basi per il sostegno alla fonte, rimandando ad un atto normativo apposito e dedicato.

È quindi con il Decreto Ministeriale 5 dicembre 2013 che si stabiliscono i criteri con cui incentivare il biometano, secondo modalità differenziate, soprattutto sulla base dell'utilizzo a cui lo si intende destinare.

La diffusione di impianti di upgrading di biogas a biometano è già partita nel resto del Mondo e soprattutto in Europa, con Svezia e Germania. A fine 2013 se ne contavano in tutto circa 340, con il 42% degli stessi in Germania, il 16% in Svezia e il 14% negli Stati Uniti. Interessante notare anche l'impiego che se ne fa nei diversi Stati: in Germania è soprattutto utilizzato per l'immissione in rete o scopi co-generativi, mentre in Svezia per l'autotrazione.

La decisione italiana di promuovere il biometano si inserisce in un programma più ampio derivante dalla Politica Europa sul clima del 2008, conosciuta come 20-20-20 al 2020. Gli obblighi europei e il piano italiano, impongono di approvvigionare una certa quota del consumo energetico mediante fonti rinnovabili. Mentre per il comparto elettrico l'Italia ha già ampiamente raggiunto i risultati programmati, rimane invece indietro per quanto riguarda i consumi termici e per autotrazione. Il biometano potrebbe quindi favorire la crescita delle energie rinnovabili anche in questi settori di utilizzo che al momento si basano su altre tipologie di risorse verdi.

Sono ora da considerare le modalità con cui il biometano viene incentivato e valutare i possibili investimenti in impianti atti alla sua produzione.

6.1 Modalità di incentivazione per il biometano in Italia

Il testo di riferimento per l'analisi degli incentivi è il Decreto del Ministero dello Sviluppo Economico del 5 dicembre 2013, pubblicato in Gazzetta Ufficiale numero 295 il 17 dicembre 2013.

Le modalità di utilizzo per cui il biometano può ricevere incentivi sono quelle elencate nell'articolo 1 del Decreto. In particolare il gas può essere immesso, alternativamente:

- nelle reti di trasporto e di distribuzione del gas naturale;
- in impianti di distribuzione di metano per autotrazione;
- in impianti di cogenerazione ad alto rendimento.

Sono importanti anche alcune definizioni, sempre contenute nello stesso articolo, ora presentate:

- **rete di distribuzione:** *“ai soli fini del presente decreto, la rete del gas naturale comprende tutte le reti e i sistemi di trasporto e distribuzione del gas naturale e del biometano, e include in particolare le reti di trasporto e distribuzione del gas naturale i cui gestori hanno l'obbligo di connessione di terzi (nel seguito anche: reti di trasporto e distribuzione), altre reti di trasporto, i sistemi di trasporto mediante carri bombolai e i distributori di carburanti per autotrazione sia stradali, che ad uso privato, compreso l'uso agricolo, anche non connessi alle reti di trasporto e distribuzione”.* Grazie a questa definizione e quella sull'immissione dell'art. 2, il biometano può essere convogliato ai sistemi atti al suo consumo, come ad esempio i distributori di carburanti, con diversi metodi, non necessariamente basati sulla rete nazionale o locale di trasporto del gas naturale. Un caso interessante sono sicuramente i carri bombolai, poiché possono essere utilizzati ove la rete interrata non è presente o evitarne i costi di connessione;
- **capacità produttiva:** *“Per capacità produttiva di un impianto di biometano si intende la produzione oraria nominale di biometano, espressa in standard metri cubi/ora, come risultante dalla targa del dispositivo di depurazione e raffinazione del biogas. Lo standard metro cubo (Smc) è la quantità di gas contenuta in un metro cubo a condizioni standard di temperatura (15 C°) e pressione (1.013,25 millibar)”.* Anche questa definizione è importante per il proseguo dell'analisi del Decreto in quanto le incentivazioni sono stabilite in modo differenziato in base alla dimensione dell'impianto di upgrading. Inoltre sarà necessario prestare attenzione al confronto con gli aspetti tecnologici, che possono invece riportare dati di targa riferiti alla capacità di trattamento orario del biogas in ingresso.

Altre definizioni sono quelle relative ad aspetti di carattere temporale:

- gli incentivi possono essere percepiti da impianti nuovi, cioè entrati in esercizio successivamente all'emanazione del Decreto e *“in cui tutte le pertinenti parti per la produzione, il convogliamento, la depurazione e la raffinazione del biogas, ovvero del gas di discarica o dei gas residuati dai processi di depurazione, sono di nuova realizzazione”*. L'impianto nuovo è quindi tale se vede la costruzione anche delle strutture per la produzione del biogas, che possono avere un costo importante nell'economia complessiva dell'investimento;
- anche gli impianti esistenti di produzione e utilizzo del biogas possono essere ammessi agli incentivi se effettuano una totale o parziale riconversione verso il biometano. Si vedrà nel seguito che in Decreto include in questa fattispecie anche gli impianti biogas potenziati e che destinano la sovra-produzione all'upgrading a biometano (art. 6);
- possono godere dell'incentivazione gli impianti che entrano in esercizio per la produzione di biometano entro 5 anni dall'emanazione del Decreto.

Infine, nelle disposizioni trasversali comuni a tutte le modalità di utilizzo del biometano, vi sono anche le caratteristiche di qualità del biometano stesso nonché le modalità tecnico-economiche di connessione alla rete del gas naturale.

Il Decreto 5 dicembre 2013, come pure il Decreto Legislativo 28/2011, si rifanno ad apposite delibere in capo all'Autorità per l'energia elettrica e il gas, stabilendo inoltre tempi precisi di emanazione.

Al momento tali delibere non sono ancora state prodotte e rimane quindi un vuoto regolamentativo importante. In particolare questa mancanza è vera per la questione della connessione alla rete del gas in quanto la delibera dovrebbe stabilire, oltre alle caratteristiche tecniche, anche il soggetto che deve sostenere gli oneri di realizzazione. È chiaro che se tale costo dovesse ricadere interamente sul gestore dell'impianto di upgrading, soprattutto se di taglia ridotta, le valutazioni d'investimento ne potrebbero essere influenzate negativamente.

Infine, il Decreto di incentivazione si applica agli impianti che producono biometano da biogas anche di discarica o da fanghi di depurazione (art. 1 comma 5). Attualmente, in attesa dell'emanazione delle citate norme europee riguardanti la qualità del biometano per autotrazione, è consentito il solo utilizzo per questo impiego di biogas derivante da prodotti biologici e sottoprodotti. È invece escluso il biometano che deriva *“da biogas prodotto per via termochimica, quali i processi di gassificazione di biomasse, da gas di discarica e da gas residuati dai processi di depurazione, da fanghi, da rifiuti urbani e non urbani indifferenziati e dalla frazione organica ottenuta dal trattamento di rifiuti urbani e non urbani indifferenziati”* (art. 8 comma 9). Non sono citati, né nelle inclusioni né nelle esclusioni, i rifiuti urbani organici da raccolta differenziata (FORSU), anche se sembra scontato il fatto che essi siano ricompresi nei materiali utilizzabili senza vincoli.

Analizzate le parti del Decreto generali per i diversi utilizzi è opportuno focalizzarsi sulle specifiche fattispecie di incentivi relazionati all'uso del biometano che si intende condurre.

6.1.1 Biometano immesso in rete

L'incentivo per l'immissione in rete del biometano è differenziato sulla base di taglia e matrici utilizzate.

Partendo dalle dimensioni di impianto maggiori, cioè quelli superiori ad una capacità di 250 Smc/h, la tariffa è fissata pari alla differenza di due valori così indicati nel Decreto:

- “il doppio del prezzo medio annuale del gas naturale, riscontrato nel 2012 nel mercato di bilanciamento del gas naturale gestito dal Gestore dei Mercati Energetici Spa;*
- il prezzo medio mensile del gas naturale nel medesimo mercato di cui alla lettera a), riscontrato in ciascun mese di immissione del biometano nella rete”.*

Sostanzialmente una tariffa di questo tipo può essere chiamata *“Premium tariff”* in quanto assegna un incentivo al fatto di aver prodotto un'energia rinnovabile, lasciando nella disponibilità del produttore l'energia stessa, in questo caso il biometano. Tale prodotto deve quindi essere valorizzato economicamente dal produttore, che presumibilmente lo venderà sul mercato, ricavando quindi mediamente il prezzo medio mensile scaturito dalle contrattazioni. L'aver fissato la base di partenza dell'incentivo come due volte il prezzo del 2012 consente sostanzialmente di ammortizzare le oscillazioni di mercato: quando il mercato registrerà prezzi alti sarà maggiore il ricavo da vendita, quando viceversa scenderà, la tariffa premio smorzerà la diminuzione di tale voce economica.

Nel 2012 il prezzo medio registrato è stato pari a circa 28,5 €/MWh. A dicembre 2014 il prezzo di vendita del gas naturale sul mercato è stato invece di 25,7 €/MWh. Trasformando i valori in €/mc, con PCI del metano pari a 9,75 kWh/mc, si ottiene per il 2012 un prezzo di circa 28 centesimi di euro a metro cubo e per il dicembre 2014 di circa 25 centesimi di euro a metro cubo.

Con questi prezzi, attualmente, la tariffa di incentivazione sarebbe di 31 c€/mc a cui sommare appunto il valore di vendita registrato sul mercato.

Gli impianti di taglia superiore ai 250 Smc/h devono obbligatoriamente avere un'alimentazione mista, basata su prodotti e sottoprodotti o rifiuti, con la percentuale in peso delle ultime due tipologie di matrici di almeno il 50%. La dieta prevista deve essere specificata nel titolo autorizzativo dell'impianto mentre i sottoprodotti ammessi sono quelli della tabella 1A del Decreto 6 luglio 2012 di incentivazione alle fonti rinnovabili elettriche non fotovoltaiche. A titolo di esempio, nella lista compaiono i residui di origine animale, vegetale, dell'agricoltura e dell'agro-industria.

Per impianti di minor taglia invece è prevista una soluzione, alternativa a quella appena presentata, di ritiro diretto del biometano prodotto da parte del Gestore dei Servizi Energetici (GSE). L'opzione è per quegli impianti di taglia inferiori ai 500 standard metri cubi/ora di capacità produttiva. In questo caso l'ente statale assegna una tariffa fissa ad ogni metro cubo di biometano ritirato, pari al doppio della prezzo medio riscontrato sul mercato nel 2012. Si può quindi parlare di "Feed in tariff" che incentiva la produzione rinnovabile e remunera anche il biometano prodotto. Il grande vantaggio di una soluzione del genere riguarda la sostanziale stabilità dell'incentivo nel tempo nonché la semplificazione nell'atto della vendita del gas prodotto, che ha un solo interlocutore prefissato e non necessita quindi di relazionarsi, direttamente o per il tramite di un broker, con il mercato del gas. Inoltre, la certezza dell'incentivo è sicuramente ben vista dagli istituti finanziari e di credito.

Anche per questa opzione sembra fermo l'obbligo di produrre biogas in co-digestione tra prodotti e sottoprodotti/rifiuti in un rapporto di almeno 1:1.

Esistono poi delle modifiche alla tariffa in base alla taglia, per tenere conto delle economie di scala e i relativi costi più alti per gli impianti più piccoli. Infatti l'incentivo è:

- a) *"è incrementato del 10% per impianti con taglie fino a 500 standard metri cubi/ora di capacità produttiva;*
- b) *non subisce variazioni per impianti da 501 a 1000 standard metri cubi/ora di capacità produttiva;*
- c) *è ridotto del 10% per impianti oltre 1000 standard metri cubi/ora di capacità produttiva".*

Come si scriveva all'inizio, anche l'utilizzo di alcune particolari matrici viene tenuto in considerazione nell'incentivazione. Mentre esiste un obbligo di utilizzo di sottoprodotti o rifiuti in impianti di capacità produttiva sopra i 250 standard metri cubi/ora, vi è poi un incentivo per quelli che utilizzano esclusivamente sottoprodotti e rifiuti. In questo caso la tariffa incentivante spettante è aumentata del 50%. Tale incremento si calcola successivamente all'eventuale ulteriore modifica della tariffa base effettuata secondo la taglia dell'impianto, prima presentata (-10%, 0, +10%). I sottoprodotti ammessi sono sempre quelli della tabella 1A dell'allegato 1 del DM 6 luglio 2012.

Per gli impianti di taglia piccola, inferiore ai 250 standard metri cubi/ora di capacità produttiva, è invece lasciata una sostanziale libertà di scelta in tema di alimentazione, con l'eventuale aumento della tariffa base in caso di totale alimentazione a rifiuti e sottoprodotti.

Le tariffe appena presentate sono erogate per 20 anni dall'entrata in esercizio dell'impianto, qualsiasi sia la modalità incentivante scelta (Feed in o Premium).

6.1.2 Biometano utilizzato nei trasporti

L'articolo 4 del Decreto stabilisce gli incentivi per il biometano utilizzato nel settore dei trasporti. La tipologia di incentivo prevista è molto simile a quella dei Certificati Verdi dedicati agli impianti a fonte energetica rinnovabile di maggior dimensione. Sono infatti rilasciati dei Certificati di Immissione in Consumo (CIC) come definiti dalla normativa sui biocarburanti emanata tramite il Dm Politiche agricole alimentari e forestali 29 aprile 2008, n. 110, recante "Criteri, condizioni e modalità per l'attuazione dell'obbligo di immissione di una quota minima di biocarburanti, ai sensi della legge Finanziaria 2007".

Norme comunitarie e nazionali, tra cui le Direttive 2003/30/CE, 2009/28/CE, 2009/30/CE e i Decreti Legislativi 128 del 30 maggio 2005, 28 del 3 marzo 2011 e la Legge 81 dell'11 marzo 2006, hanno stabilito degli obblighi di parziale sostituzione dei carburanti di origine fossile con altri di tipo biologico. La quota iniziale, del 2006, era dell'1% dell'immesso al consumo. Per il 2015 è prevista invece una percentuale del 5%, a salire nel corso degli anni (Tabella 6.1: obblighi di immissione al consumo di biocombustibili Tabella 6.1).

Il CIC attesta quindi l'immissione al consumo di carburanti rinnovabili di origine biologica. Ne viene rilasciato uno per ogni 10 GCal di biocarburante. Un CIC corrisponde a circa 11,62 MWh e quindi a circa 1.231 Smc di biometano. Il Decreto Legislativo 28/2011 introduce inoltre delle facilitazioni per i biocarburanti prodotti partendo da rifiuti e sottoprodotti,

introducendo il concetto del “*Double counting*”: in questo caso un CIC viene rilasciato ogni 5 GCal, dando di fatto il doppio di incentivo a parità di contenuto energetico.

I biocarburanti che accedono al meccanismo del *Double counting* sono quelli prodotti a partire dalle seguenti matrici (art. 4 comma 3):

- a) *frazione biodegradabile dei rifiuti urbani a valle della raccolta differenziata;*
- b) *sottoprodotti di cui al comma 5-ter dell'articolo 33 del decreto legislativo 3 marzo 2011, n. 28, che non presentino altra utilità produttiva o commerciale al di fuori del loro impiego per la produzione di carburanti o a fini energetici, come definiti, individuati e tracciati ai sensi del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152;*
- c) *alghe e materie di origine non alimentare, intendendosi per tali ultime, ai sensi dell'articolo 33, comma 5, del decreto legislativo 28/2011, quelle indicate nella tabella 1B del decreto del Ministro dello sviluppo economico 6 luglio 2012;*
- d) *in attuazione dell'articolo 33, comma 5-quater, del decreto legislativo 3 marzo 2011, n. 28, sottoprodotti elencati nella tabella 1.A del decreto del Ministro dello sviluppo economico 6 luglio 2012, fermo restando il rispetto delle disposizioni di cui al decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152.*

Per completezza i sottoprodotti di cui al punto b) sono sostanzialmente olii e grassi che si originano da altri processi produttivi, quali ad esempio la raffinazione o la distillazione.

I CIC sono attualmente contrattati con modalità per cui difficilmente si conosce il valore di scambio degli stessi, per cui non è possibile indicarne un prezzo. Sono comunque degli incentivi basati su meccanismo di mercato e quindi non hanno un ammontare fisso ma variabile nel tempo, sulla base delle domanda e dell'offerta. La domanda è stabilita sostanzialmente per legge, fissando l'obbligo annuale già discusso. L'offerta dipende invece dal numero di soggetti e dai quantitativi di biocarburanti che si rendono disponibili per l'assolvimento di tale vincolo normativo. È inoltre da tenere in considerazione anche l'andamento della domanda complessiva di carburanti per autotrazione, in quanto l'obbligo di immissione è di tipo percentuale sul quantitativo del consumato.

Le ipotesi di prezzo attuali dei CIC partono da un valore di 300 € (25,82 €/MWh) fino a 600 € (51,64 €/MWh). Questo valore viene posto come limite in quanto è prevista una sanzione se i soggetti obbligati non adempiono all'obbligo di immissione di biocarburante, che è appunto di 600 € per ogni CIC non posseduto.

Affinché si possa accedere al meccanismo della maggiorazione dei Certificati di Immissione in Consumo è necessario che già in autorizzazione siano indicate le tipologie di matrici, quelle dalla lettera a) alla d), utilizzate presso l'impianto.

Come per le FER elettriche, anche nel caso del biometano è accettata un'alimentazione in co-digestione dell'impianto che produce biogas. In particolare è necessario che l'autorizzazione all'esercizio riporti questa opzione e che comunque i prodotti di origine biologica non superino il 30% in peso del totale in alimento. Sicuramente, almeno dal punto di vista normativo, questa facilitazione può aiutare ad aumentare la potenza degli impianti, sfruttando il contenuto energetico delle *energycrops*. Si nota infatti che nell'incentivazione al biometano per autotrazione non esistono differenziazioni di premio basate sulla taglia ma solo sulla tipologia di alimento prescelto.

Nel caso di co-digestione i CIC sono riconosciuti su tutta la produzione, ma solo sul 70% del biometano prodotto si riconosce il meccanismo del *Double counting*.

Il Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali verifica la congruità di quanto dichiarato in merito alla quantità di prodotti e sottoprodotti impiegate, anche mediante controlli a campione.

L'incentivazione come presentata fino ad ora ha durata di 20 anni dall'entrata in esercizio dell'impianto. I CIC sono rilasciati al soggetto che immette il biometano al consumo. Vi è un obbligo (art. 4, comma 2) tra questo soggetto e il produttore: si deve stipulare un contratto bilaterale di fornitura del biometano in cui è specificata la parte di incentivazione destinata al produttore stesso e la durata dell'accordo.

Vi è infine una premialità per i produttori che realizzano in proprio un nuovo impianto di vendita del biometano che non si appoggia alla rete di trasporto o distribuzione del gas naturale: per 10 anni dall'entrata in esercizio del distributore ha diritto ad una maggiorazione del 50% sui CIC rilasciati.

6.1.3 Biometano utilizzato nella cogenerazione ad alto rendimento

Nel caso in cui il biometano sia immesso in rete e utilizzato in impianti di cogenerazione ad alto rendimento, così come definiti dalla normativa e riconosciuti dal GSE, è previsto un incentivo così come rilasciato alle fonti energetiche elettriche non fotovoltaiche secondo il DM 6 luglio 2012.

L'accesso agli incentivi è comunque regolato da Aste e Registri (per biogas di potenza superiore ai 100 kWe) ed inoltre il costo del sostegno concorre al raggiungimento del tetto massimo di incentivazione alle rinnovabili non fotovoltaiche (5,8 miliardi di euro l'anno).

Inoltre la tariffa spettante è quella individuata dall'Allegato 1 del DM 6 luglio 2012, in cui si considerano le diverse taglie e le alimentazioni per determinarne l'ammontare, nonché la durata della stessa.

L'incentivo è riconosciuto sull'energia elettrica netta prodotta ed immessa in rete secondo modalità stabilite dall'Autorità per l'Energia Elettrica e il Gas e il sistema idrico che tengano conto dei *"consumi attribuibili ai servizi ausiliari, inclusi i servizi dell'impianto di produzione del biometano, alle perdite nei trasformatori principali e alle perdite di linea fino al punto di consegna dell'energia alla rete elettrica"*.

Per questa tipologia di utilizzo del biometano non sono previsti specifici premi. Essendo inoltre agganciata al DM FER elettriche non fotovoltaiche, l'opzione sembra essere residuale rispetto a quelle fino ad ora analizzate in quanto, al momento, vi sono problemi in termini di apertura di Registri ed Aste e di raggiungimento del tetto massima di spesa per questa linea di incentivazione.

6.1.4 Riconversione di impianti biogas esistenti

Come già anticipato, il Decreto biometano non esclude dall'incentivazione gli impianti esistenti. Per poter accedere ai meccanismi fin qui presentati devono effettuare una riconversione totale o parziale della produzione di biogas verso la purificazione a biometano. Interessante anche l'opzione del potenziamento dell'esistente, presente all'articolo 6 del DM, che consente quindi di utilizzare digestori già realizzati a cui è possibile aggiungere volume di digestione o ottimizzare quanto disponibile. Riconversione e potenziamento sono fattispecie applicabili anche ai biogas di discarica e residuati dalla depurazione.

L'incentivo in questi casi è ridotto rispetto al caso di impianti di nuova realizzazione, in quanto alcune o molte parti di impianto dovrebbero essere già realizzate ed in quota ammortate.

Nel caso l'upgrading da biogas a biometano avvenga per una successiva immissione in rete o l'utilizzo in impianti di cogenerazione ad alto rendimento, l'incentivo riconosciuto è pari al 40% di quello spettante ai nuovi impianti con la medesima destinazione d'uso. Nel caso invece il biometano dell'impianto riconvertito o potenziato sia utilizzato per autotrazione, la quota di incentivo riconosciuta è pari al 70% di quella concessa ai nuovi impianti. Per questi impianti vale inoltre il meccanismo del *Double counting*.

Nel Decreto sono inoltre indicati i tempi di godimento degli incentivi per biometano in due casi distinti:

- che l'impianto trasformato riceva incentivi per la produzione elettrica rinnovabile;
- che l'impianto trasformato non riceva incentivi per la produzione elettrica rinnovabile.

Nel primo caso il tempo di diritto dell'incentivo è pari *"al residuo periodo di diritto agli incentivi per la produzione di energia elettrica incrementato di cinque anni"* mentre nel secondo *"al periodo di diritto spettante ai nuovi impianti"* che producono biometano, precedentemente trattati.

All'interno delle possibilità di ricevere l'incentivo del DM 5 dicembre 2013 per impianti esistente, quella che sembra di maggior interesse riguarda probabilmente l'opzione del potenziamento. Non è infatti inusuale che i digestori anaerobici siano sovradimensionati rispetto alla reali necessità processistiche, come il tempo di ritenzione idraulica, consentendo quindi una produzione aggiuntiva con l'opportuna alimentazione. È il caso di impianti realizzati in ambito agricolo.

Ipotizzando quindi di considerare il classico impianto a biogas da 1 MWe di potenza elettrica, questo produce circa 500 mc/h di biogas a cui cautelativamente se ne potrebbe aggiungere circa un 20% a seguito dell'aumento del quantitativo di matrici in alimento e di un miglioramento delle gestione biologica. I 100 mc/h disponibili di biogas equivalgono a circa 50 mc/h di biometano. Sul mercato sono proposti già da alcuni impiantisti soluzioni chiavi in mano per la gestione di flussi così ridotti di gas, che viene depurato e trattato al fine di un suo utilizzo per l'autotrazione. La soluzione impiantistica offerta prevede anche la pompa di erogazione del biocombustibile, al fine di rendere indipendente l'azienda già dotata di impianto che decidesse per questa opzione. È da notare anche la versatilità del sistema in quanto nei momenti di ridotta domanda del biometano per autotrazione, il biogas potrebbe essere stoccato nelle cupole gasometriche o utilizzato, se possibile, nella generazione elettrica. Vista la grande diffusione degli impianti a biogas nel contesto agricolo, soprattutto nelle regioni del Nord Italia, e la loro presenza anche presso strade di intenso traffico, sarebbe quindi

ipotizzabile e auspicabile l'espansione di tale soluzione, se opportunamente supportata da un incremento del parco veicoli alimentati a metano.

Alcune considerazioni conclusive riguardano la struttura del Decreto e le modalità di incentivazione per le diverse forme di impiego del biometano. Tutte le diverse opzioni disponibili sembrano essere indirizzate all'impiego di sottoprodotti, scarti e prodotti residuali per la produzione di biogas da cui successivamente estrarre il biometano: le premialità per questo tipo di alimentazione, anche in co-digestione con prodotti vegetali, rafforzano questa considerazione. Inoltre tra le diverse tipologie di utilizzo del biometano, quello per autotrazione, mostra i presupposti per uno sviluppo interessante. È comunque da considerare che il CIC non assicura un'incentivazione certa nel tempo, essendo di valore variabile. Questo fattore potrebbe scoraggiare gli investimenti in impianti di minore dimensione, a favore di altri in cui i soggetti attuatori abbiano una maggiore conoscenza e controllo del rischio imprenditoriale legato a queste oscillazioni. La cogenerazione effettuata con biometano non sembra invece avere interessanti scenari di sviluppo. Fra le diverse opzioni si inserisce la possibilità di riconvertire o potenziare gli impianti esistenti a biogas verso la produzione esclusiva o congiunta di biometano, a cui si potrebbero orientare i gestori delle attuali installazioni.

	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
% immissione biocarburanti	5,0	5,5	6,5	7,5	9,0	10,0	10,0	10,0
% obbligatoria biocarburanti avanzati				1,2	1,2	1,6	1,6	2,0

Tabella 6.1: obblighi di immissione al consumo di biocombustibili.

7. Valutazioni di convenienza economica di impianti a biometano

In generale, le fonti rinnovabili hanno bisogno di un sostegno economico, almeno nella fase iniziale di sviluppo e diffusione, per essere appetibili per iniziative imprenditoriali. Anche per il biometano l'incentivo è necessario al fine di innalzare i valori caratteristici di valutazione di un investimento, quali ad esempio il rendimento, a livelli adeguati al rischio intrinseco dell'iniziativa e all'interesse del mercato.

Con la precedente analisi del sistema di incentivazione, nei diversi casi possibili, sono stati messi in evidenza entità e modalità di erogazione del sostegno statale al biometano. Si tratta ora di valutare, dal punto di vista economico, quali potrebbero essere gli scenari migliori di investimento in questa fonte rinnovabile.

È indubbio che il Decreto già tracci in parte questa strada, privilegiando alcune forme di utilizzo rispetto ad altre, anche in relazione alle strategie europee e nazionali sui temi energetici e ambientali. Sono sicuramente favorite alcune matrici in alimento piuttosto che altre, nonché l'utilizzo per scopi diversi dalla produzione elettrica.

La valutazione economica è stata eseguita mediante il metodo del Valore Attualizzato Netto (VAN) ed in particolare del Tasso Interno di Rendimento (TIR), al fine di mettere in evidenza il massimo rendimento raggiungibile dall'investimento. Il vantaggio dell'utilizzo del parametro TIR risiede nel non dover indicare un tasso di attualizzazione fisso, che tenga conto del costo del capitale di debito e proprio, secondo le rispettive quote sul totale dell'investimento. In queste simulazioni si è fissato come valore di riferimento del TIR dell'8%, considerando questo valore appropriato per un progetto con questo profilo di rischio-rendimento.

La valutazione d'investimento per gli impianti a biometano pone diverse questioni. In prima battuta le possibili configurazioni, determinate dal DM 5 dicembre 2013, sono molteplici, in termini di utilizzo del gas, taglia e alimentazione utilizzata. Inoltre si deve considerare che nel sito si dovrà prevedere la realizzazione di un impianto biogas e di un impianto di upgrading, ognuno con costi di investimento, gestione e manutenzione differenziati. Infine permangono alcune incertezze relative a parametri importanti della valutazioni, sia in termini di costi che di ricavi.

Per questi motivi si è scelto di analizzare i seguenti scenari:

- Biometano immesso in rete;
- Biometano immesso in rete con ritiro dedicato da parte del GSE;
- Biometano per autotrazione.

Per ognuno di questi gruppi sono state inoltre individuate taglie di capacità produttiva di biometano differenziate, sulla base dei dettami del Decreto: 250 Smc/h, 500 Smc/h, oltre i 1.000 Smc/h. Nel caso del ritiro dedicato l'analisi ha contemplato solo le due fasce di capacità inferiori.

Non è stata considerata l'opzione della cogenerazione ad alto rendimento per i problemi che pone in termini di accesso agli incentivi.

Sono state inoltre valutate le diverse tipologie di alimentazione, costruendo in questo caso tre differenti opzioni:

- Alimentazione in co-digestione tra prodotti e sottoprodotti, in cui si utilizza mais acquistato sul mercato e deiezioni animali senza costo di approvvigionamento. Nel caso dell'immissione in rete il rapporto tra le due matrici è di 1:1 in peso, mentre per l'utilizzo in autotrazione è del 30% prodotti e 70% sottoprodotti, per rispettare le quote minime imposte dal Decreto;
- Alimentazione totalmente basata su sottoprodotti, in cui metà del biogas è prodotto da deiezioni a costo nullo e l'altra metà da un generico sottoprodotto con costo e resa metanigena medi e rapportati a quelli attualmente proposti sul mercato;
- Alimentazione a Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU), in cui il fabbisogno è garantito totalmente dai rifiuti biodegradabili urbani.

Sempre dal punto di vista tecnologico alcuni dati caratteristici considerati sono i seguenti:

- Ore di funzionamento del sistema, pari a circa 8.300 ore/anno;
- Fabbisogni termici ed elettrici dell'impianto a biogas e di purificazione a biometano;
- Resa in termini di metano delle matrici utilizzate, differenziata per tipologia di alimentazione prescelta e con valori medi di letteratura;
- Efficienze di trattamento del biogas e perdite degli impianti;
- Percentuale di metano nel biogas pari al 55% del totale.

A livello di costi d'investimento sono stati considerati dei valori di mercato per le diverse taglie e tecnologie. Al momento questi prezzi non possono essere considerati definitivi in quanto la diffusione degli impianti, lo sviluppo tecnologico e la definizione di alcune variabili ancora dubbie, come ad esempio la ripartizione dei costi di connessione, potrebbero comportare variazioni. I valori sono stati raccolti dall'Energy & Strategy Group del Politecnico di Milano e sono presentati in Figura 7.1. Si nota come per taglie ridotte i costi siano maggiormente contenuti per le tecnologie basate sulle membrane, più facilmente scalabili e modulabili, mentre salendo di dimensione si tende ad una sostanziale uniformità.

I costi dell'impianto a biogas sono invece più stabili e ormai conosciuti dai diversi operatori di mercato. Per quanto riguarda i costi d'esercizio sono stati considerati:

- Costi di approvvigionamento delle materie prime, se applicabili;
- Costi di personale operante sull'impianto;
- Costi dell'energia elettrica e termica necessari per il funzionamento dell'impianto a biogas e di upgrading;
- Costi di manutenzione meccanica sugli impianti.

Non sono stati invece considerati i costi di connessione alla rete o di trasporto mediante carri bombolai in quanto non vi è chiarezza sul soggetto che dovrebbe sopportare l'investimento per l'allaccio e l'opzione di trasporto con automezzi non è esemplificativa delle diverse soluzioni possibili. Inoltre quest'ultima è sicuramente soggetta a politiche e accordi commerciali di varia natura tra produttori, trasportatori e acquirenti del biometano.

I ricavi derivano sia dalla tariffa sia dalla vendita del biometano. Le tariffe incentivanti possono essere inoltre aumentate o diminuite secondo le diverse indicazioni del Decreto. Le variazioni sono contemplate negli scenari, differenziati per taglia e alimentazione.

Per quanto riguarda i prezzi del biometano ci si è riferiti a quelli del 2012 e del 2014 prima presentati e reperibili mediante i dati statistici del GME.

L'orizzonte temporale d'analisi è di 20 anni, la lunghezza del periodo di incentivazione.

I risultati ora presentati riguardano degli scenari standard costruiti con i dati appena esposti. I casi che però potrebbero presentarsi nella realtà sono molteplici e differenziati fra loro, con valori caratteristici che sono difficilmente contemplabili in casi generali. È quindi opportuno valutare ogni situazione come a se stante.

I valori qui riassunti devono essere interpretati come delle indicazioni di massima per individuare le opzioni più interessanti e maggiormente adatte al contesto in cui si intende realizzare l'impianto. Per questo motivo si è scelto di individuare mediante grafici a matrici, con colori esemplificativi, le migliori scelte possibili, tra taglia, alimentazione e modalità di utilizzo del biometano. Nel dettaglio, i colori sono così utilizzati:

- Cella rossa: il TIR di progetto è prossimo o inferiore allo zero;
- Cella gialla: il TIR di progetto è compreso tra zero e 8%;
- Cella verde: il TIR di progetto è superiore all'8%.

Partendo dal caso dell'immissione in rete con vendita del biometano (Figura 7.2), si evince come i rendimenti migliori si abbiano nel caso di alimentazione a sottoprodotti o a FORSU. Il caso dell'utilizzo misto di prodotti e sottoprodotti è sconsigliato in quanto mostra rendimenti decisamente molto bassi se non negativi.

Il motivo di questi risultati è spiegabile soprattutto con i premi per impianti che non utilizzano prodotti, con un aumento del 50% della tariffa, cioè della parte maggioritaria dei ricavi. L'aumento del rendimento non dipende dai costi di approvvigionamento delle matrici, in quanto in entrambi gli scenari, il costo dei prodotti vegetali è paragonabile a quello dei sottoprodotti acquistati. I sottoprodotti senza costo, le deiezioni, hanno il medesimo contributo in termine energetico, non influenzando quindi i risultati.

Diverso è invece il discorso con l'utilizzo di FORSU: alla maggiorazione dell'incentivo si unisce anche il ricavo generato dal ritiro del rifiuto, che può arrivare ad essere valorizzato fino a circa 70 €/tonnellata. Il maggior costo d'investimento iniziale per l'impianto di digestione anaerobica con i suoi pretrattamenti è più che assorbito dai ricavi, generati sia dal biometano sia dall'attività di recupero dei rifiuti.

Il caso del ritiro dedicato del biometano da parte del GSE (Figura 7.3) non è molto dissimile dal precedente. Nello scenario non è stata considerata la taglia di maggiore dimensione (> di 500 Smc/h) in quanto non ammessa dal Decreto e nemmeno quella più piccola con alimentazione a FORSU per limiti tecnologici. Una dieta basata in parte su prodotti non porta a risultati accettabili in quanto riceverebbe un incentivo base. Sicuramente il ritiro dedicato è interessante anche per la sicurezza, in termini di ricavi, che riesce a restituire grazie alla fissazione ventennale della tariffa di incentivazione.

Passando ora all'ultimo scenario, quello dell'utilizzo del biometano per autotrazione (Figura 7.4), i risultati sono positivi in ogni configurazione. Non è stata considerata l'opzione dell'utilizzo di prodotti per percentuali in peso superiori al 30% del totale in alimento in quanto si andrebbero a perdere il doppio dei CIC sulla parte di biometano imputabile ai

sottoprodotti (70% del totale generato), avendo quindi un grave danno. Inoltre questa tipologia di dieta è forse quella con il miglior rapporto costi-benefici in quanto raggiungere la soglia in peso richiesta ai sottoprodotti non è particolarmente difficile, ad esempio prevedendo l'impiego di deiezioni animali. Una considerazione importante riguarda i ricavi, che sono composti dalla valorizzazione del CIC e dal prezzo di vendita del biometano. Per quest'ultimo è stato utilizzato il valore attuale di mercato, quindi conosciuto. Diverso invece per il CIC che, come spiegato precedentemente, non ha un prezzo prefissato e conosciuto con certezza. Per le simulazioni si è utilizzato un valore di 500 €/CIC. È chiaro che con variazioni al ribasso del prezzo del CIC i risultati potrebbero peggiorare, soprattutto nella soluzioni in co-digestione. Il caso FORSU, grazie ai ricavi aggiuntivi derivanti dal ritiro dei rifiuti, ha comunque una buona leva economica che attutisce le variazioni dell'altra voce di ricavi.

Un ultimo caso, a cui si è accennato nel capitolo relativo all'incentivazione, è quello del potenziamento di un impianto esistente per la creazione di un piccolo distributore di biometano per autotrazione. Come scritto, lo scenario vedrebbe l'utilizzo di un impianto esistente della potenza di un megawatt elettrico da cui si ricava circa il 20% di produzione aggiuntiva di biogas grazie ad un'opportuna alimentazione e gestione. La soluzione sconterebbe il vantaggio di non dover realizzare la parte d'impianto dedicata al biogas e mantenerla, almeno per quanto riguarda la manutenzione e il consumo delle utenze. Con queste considerazioni, tenendo sempre valido il valore del CIC a 500 €, i valori del TIR superano il 10%, rendendolo quindi uno scenario di interesse.

Alcune considerazioni conclusive sulle valutazioni economiche portano a dire che le scelte di investimento sono in massima parte guidate dalla struttura degli incentivi, che favoriscono particolari tipologie di realizzazioni. Fra queste l'impiego di FORSU in alimento garantisce importanti vantaggi economici, sia sul lato della maggiorazione degli incentivi sia sulle entrate aggiuntive generate dalla raccolta dei rifiuti.

Si nota inoltre come l'alimentazione totalmente o con la prevalenza di sottoprodotti aumenta i rendimenti, sempre grazie al maggior incentivo percepito. È da considerare comunque la taglia dell'impianto e i quantitativi necessari per garantirne l'approvvigionamento: già con 250 Smc/h di capacità produttiva di biometano gli stock in gioco sono notevoli e anche la filiera di raccolta e conferimento deve essere conosciuta e presidiata.

Infine, vista la complessità di situazioni che si possono presentare, è opportuno sviluppare piani di investimento puntuali che tengano conto di tutte le variabili di progetto.

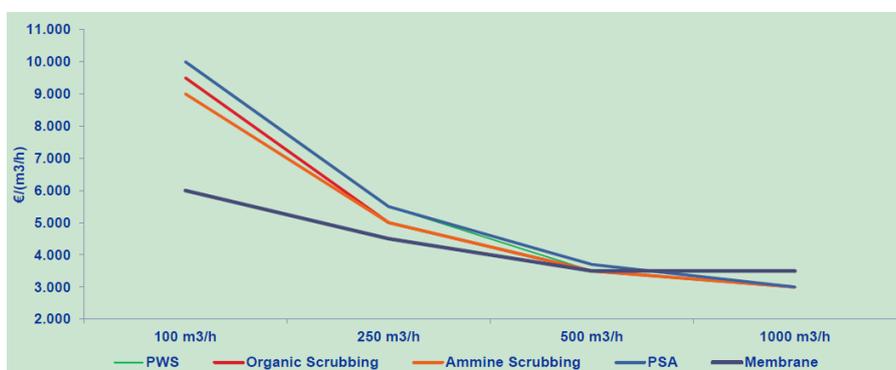


Figura 7.1: Costi d'investimento per le tecnologie di upgrading (fonte: E&S Group).

capacità produttiva [m³/h]	250	500÷1000	>1000
alimento			
50% Sottoprodotti	Red	Red	Red
100% Sottoprodotti	Yellow	Green	Green
100% FORSU	Green	Green	Green

Figura 7.2: Valutazione d'investimento caso "Biometano immesso in rete".

capacità produttiva [m ³ /h]	250	500
alimentazione		
50% Sottoprodotti		
100% Sottoprodotti		
100% FORSU		

Figura 7.3: Valutazione d'investimento caso "Biometano immesso in rete con ritiro dedicato da parte del GSE".

capacità produttiva [m ³ /h]	250	500÷1000	>1000
alimentazione			
Sottoprodotti cogenerazione in con insilato di mais			
100% FORSU			

Figura 7.4: Valutazione d'investimento caso "Biometano per autotrazione".

Glossario

BIOGAS: è la miscela di gas derivante da reazioni di tipo anaerobico. È costituito principalmente da metano, anidride carbonica, idrogeno più eventuali altri gas in quantità minori. La percentuale di metano (CH₄) nel biogas varia solitamente tra il 50 e 80%, in relazione al substrato prescelto.

BIOMETANO: gas ottenuto a partire da fonti rinnovabili avente caratteristiche e condizioni di utilizzo corrispondenti a quelle del gas metano e idoneo alla immissione nella rete del gas naturale.

FORTE RINNOVABILE: si intende con fonte rinnovabile una fonte di energia derivante dall'utilizzo di una risorsa che risulta rinnovabile o nello stesso tempo in cui viene consumata o che comunque non risulti esauribile nella scala dei tempi di "ere geologiche". Sono ritenute rinnovabili le fonti eolica, geotermica, idroelettrica, marina, solare e quella derivante dall'utilizzo di biomasse tra le quali vi è il biogas.

CEN/TC: il Comitato Europeo di Normazione è un ente normativo che ha lo scopo di armonizzare e produrre norme tecniche (EN) in Europa in collaborazione con enti normativi nazionali e sovranazionali quali per esempio l'ISO. Il TC è invece il Comitato Tecnico al quale viene assegnato dal comitato la stesura dei documenti di standardizzazione poi sottoposti a procedura di inchiesta pubblica.

NCS: Non-conventional source gas, sono i gas derivati da fonti non convenzionali quali il biogas.

GNL: Gas Naturale Liquefatto.

INDICE DI WOBBE: misura l'intercambiabilità energetica in termini di utilizzo tra diversi combustibili.

DIGESTIONE ANAEROBICA: trattamento di degradazione della sostanza organica ad opera di microorganismi in condizioni di anaerobiosi.

FORSU: frazione organica del rifiuto solido urbano, è il materiale organico (l'umido) che viene raccolto attraverso la raccolta differenziata dei rifiuti. Può quindi contenere tutti gli scarti alimentari che vengono prodotti da utenze domestiche o ad esse assimilabili.

pH: è una scala di misura della acidità o basicità di una soluzione acquosa.

CHP: dall'acronimo anglosassone Combined Heat and Power, sono gli impianti di cogenerazione, ossia la produzione contemporanea di energia meccanica (solitamente trasformata in energia elettrica) e calore.

PCI/PCS: si intende rispettivamente il Potere calorifico inferiore o superiore. Il potere calorifico è la quantità massima di energia che si può ricavare convertendo completamente una massa unitaria di un vettore energetico in condizioni standard. Il potere calorifico superiore è la quantità di calore che si rende disponibile per effetto della combustione completa a pressione costante della massa unitaria del combustibile, quando i prodotti della combustione siano riportati alla temperatura iniziale del combustibile e del comburente. Il potere calorifico inferiore è il valore del potere calorifico superiore diminuito del calore di condensazione del vapore d'acqua durante la combustione.

COD: Chemical Oxygen Demand cioè Domanda Chimica di Ossigeno. È una misura del quantitativo di ossigeno necessario all'ossidazione chimica di un composto. Questa analisi può essere svolta seguendo le istruzioni riportate nella metodica per le acque reflue di IRSA CNR (n° 5130).

RAPPORTO C/N: si intende il rapporto tra i quantitativi di carbonio e il quantitativo di azoto sempre espresso presenti nel reattore di digestione.

SOLIDI TOTALI - SOSTANZA SECCA (ST): residuo dopo rimozione del contenuto d'acqua per mezzo di essiccazione a 105°C fino a raggiungimento di peso costante.

SOSTANZA ORGANICA - SOSTANZA VOLATILE (SV): sostanza secca persa durante il trattamento di incenerimento a 550°C di un campione preventivamente essiccato a 105°C, fino a peso costante.

PPM: parti per milione, si intende la misura di una concentrazione adimensionale (peso/peso o volume/volume) di una quantità omogenee con un rapporto di un milione, ad esempio 1ppm = mg/kg (il milligrammo è la milionesima parte di un kilogrammo).

VOC: acronimo anglosassone di Volatile Organic Compounds in italiano: composti organici volatili sono composti di diversa specie caratterizzati da avere una volatilità elevata, sono ad esempio VOC il benzene ed il metano.

GWP: acronimo anglosassone di Global Warming Potential, in italiano: potenziale di riscaldamento globale esprime il contributo di un gas serra all'effetto serra. Si utilizza come riferimento il GWP della $CO_2=1$, il CH_4 ad esempio con un $GWP=24$ ha un potere riscaldante 24 volte maggiore dell'anidride carbonica.

Bibliografia

- Ajhar M., Travasset M., Yüce S., Melin T., (2010) "Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview, *Bioresource Technology* 101 (2010) 2913–2923
- Allen, A. Braithwaite, C. Hills, (1997), "Trace Organic Compounds in Landfill Gas at Seven U.K. Waste Disposal Sites", *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1054-1061
- Arrhenius K., Johansson U., (2012) "Characterization of contaminants in biogas before and after upgrading to vehicle gas", *Rapport SGC 246*
- Bailón A. L., Hinge J., (2012) "Report-Biogas and bio-syngas upgrading", Danish Technological Institute
- Baker Richard W. and LokhandwalaKaaeid "Natural Gas Processing with Membranes: An Overview". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 2109-2121
- Bauer F., Hulteberg C., Persson T., Tamm D., (2013) *SGC Report 2013: 270, Biogas upgrading – Review of commercial technologies*
- Beil M. & Beyrich W. (2013) Chapter 15: Biogas upgrading to biomethane. In *Biogas Handbook*. Woodhead Publishing Limited, 2013
- Biernat K., Samson-Brek I., Automotive Industry Institute PIMOT, Warsaw, (2011). Review of technology for cleaning biogas to natural gas quality, *CHEMIK* 2011, 65, 5, 435-444.
- Bio.Ret.E- Quaderni di ricerca 2011, Cernuschi S., Ripamonti G., "Trattamenti di depurazione e raffinazione del biogas per l'immissione in reti di gas naturale", Dipartimento Dica, sezione Ambientale, Politecnico di Milano.
- Bonomo L., "Trattamenti delle acque reflue", McGraw-Hill, 2008
- Buswell AM, Mueller HF (1952) "Mechanism of methane fermentation". *Industrial & Engineering Chemistry* 44, 550-2.
- CEN/TC 234/WG 9 Gases from non-conventional sources "Injection into natural gas grids, Requirements and recommendations".
- Christensen T.H., Cossu R., Stegmann R., "Landfilling waste: biogas", E&FN SPON, 1996
- CTI Comitato termotecnico italiano, (2007), "Apparecchi per la conversione energetica del biogas"
- Decreto 16 aprile 2008, "Regola tecnica per la progettazione, costruzione, collaudo, esercizio e sorveglianza delle opere e dei sistemi di distribuzione e di linee dirette del gas naturale con densità non superiore a 0,8".
- Decreto 19 febbraio 2007 "Regola tecnica sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulla presenza di altri componenti nel gas da vettore":
http://www.gazzettaufficiale.it/atto/serie_generale/caricaDettaglioAtto/originario?atto.dataPubblicazioneGazzetta=2007-03-19&atto.codiceRedazionale=07A02400&elenco30giorni=false
- Decreto legislativo 3 marzo 2011, n. 28 Attuazione della 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
- Decreto Ministeriale 5 dicembre 2013 "Modalità di incentivazione del biometano immesso nella rete del gas naturale"
- DENA, Biogaspartner - <http://www.biogaspartner.de/en/biomethane/value-chain/biogas-upgrade.html>
- Doublein D., Steinhäuser A., (2008) "Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction" WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-31841-4

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

EBA (2013) Proposal for a European Biomethane Road Map WP3 progetto Green Gas Grid www.greengasgrids.eu

Enama, Progetto Biomasse "Valorizzazione energetica del biogas", 2010.

Enama, Progetto Biomasse Parte 1 "Biomasse ed energia" Capitolo 4 "Quadro normativo", 2008.

ENEA (2011) Analisi dello stato dell'arte dei processi di rimozione della CO₂ da biogas Stefania Baccaro Cristina Amelio, Enrica Ghisolfi Report RdS/2011/97

Ericsson K., Nikoleris A., Nilsson L. J., "Biogas utilization chains" IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change (2007)

Erler R. "Biogas utilization chains", 2009. REDUBAR WP09 D35.

EurObserv'ER, 2014 "Biogas Barometer" November 2014

Gardoni D. e Malpei F. (2008) La digestione anaerobica: i principi del processo biologico e i criteri di dimensionamento, in "Biogas da rifiuti solidi urbani" (a cura di R. Vismara, F. Malpei, M. Centemero), Dario Flaccovio Editore

Hagen M., Polman E., Jensen K., Jan M. A., Lönnsson O. e Anders D. (2001), Adding gas from biomass to the gasgrid, Swedish Gas Center, report 118, Malmö

<http://www.biogaspartner.de/en/europe.html>.

Lau C.S., Tsolakis A., Wyszynski M.L. (2011) Biogas upgrade to syn-gas (H₂-CO) via dry and oxidative reforming. International Journal of Hydrogen Energy, 36, 397-404

Lems R., Dirkse E.H.M. (2009) "Making pressurized water scrubbing the ultimate biogas upgrading technology with the DMT Carborex® PWS system", (DMT Environmental Technology)

Luthardt E. (2012) Off-gas treatment technologies. Presentazione alla 20th European Biomass Conference and Exhibition, Milan, 20 June 2012

McBean E., (2008), "Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters". Can. J. Civ. Eng. 35: 431-436 (2008).

Molino A., Nanna F., Iovane P., "Test sperimentali con moduli di membrane polimeriche commerciali di tipo hollowfiber e polimero PEEK, Ottimizzazione di processi chimico-fisici di abbattimento degli inquinanti e upgrading del biogas a biometano", Report RdS/2012/298, ENEA

Mona A. "Reduction and monitoring of biogas trace compounds", Espoo 2009. VTT Tiedotteita – Research Notes 2496. 74 p. + app. 5 p

MT-Energie, Documentazione tecnica reperibile <http://www.mt-biomethan.com>.

NGVA, (2010) "Position Paper: Biomethane The renewable natural gas".

Osorio F., Torres J.C., "Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production" Renewable Energy 34 (2009) 2164–2171

Persson M., A. Wellinger, "Biogas upgrading and utilization", IEA Bioenergy Task 24: Energy from biological conversion of organic waste, Ottobre 2000

Persson M., Jonsson O. Wellinger, "Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection", IEA Bioenergy Task 37: Energy from biogas and landfill gas, 2007.

Persson T., Bauer F., Hultheberg C, Tamm D. (2014) Atti Regatec1st International Conference on Renewable Energy Gas Technology, Malmö 2014.

Petersson A., Wellinger A., (2009) "Biogas upgrading technologies –developments and innovations", IEA Bioenergy Task 37: Energy from biogas and landfill gas

Piccinini, (2009), "Studio di fattibilità della filiera del biometano da effluenti zootecnici e/o da discarica per autotrazione / immissione in rete" C.R.P.A.

Piccinno K., (2006), Utilizzo del biogas di discarica per la produzione di biometano per autotrazione. Tesi Ispra.

Politecnico di Milano, Report "Rinnovabili elettriche non fotovoltaiche", energystategy.it, Maggio 2014.

Promotion of bio-methane and its market development through local and regional partnerships A project under the Intelligent Energy – Europe programme, 2012 University Of Technology: TUV Task 3.1.1, VIENNA.

Rasi S., (2009), "Biogas composition and upgrading to biomethane", Jyvaskyla Studies in Biological Environmental Science ISSN 145697;202.

Rasi S., Läntelä J., Rintala J., (2011) "Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review", Energy Conversion and Management 52 (2011) 3369–3375

Rota A., Malpei F. (2010) Biometano per generazione elettrica o come combustibile per trazione L'Energia Elettrica, 1

Ryckebosch E., Drouillon M., Vervaeren H., (2011) "Techniques for transformation of biogas to biomethane"- Review, biomass and bioenergy 35 (2011) 1633 e 1645

Schomaker A.H.H.M., Boerboom, A.A.M., Visser A., Pfeifer A.E., (2000), Anaerobic digestion of agro-industrial wastes: information networks; Technical Summary on Gas Treatment, AD-NETT

SGC, (2012), "BASIC DATA ON BIOGAS", SvensktGastekniskt Center.

Symons GE and Buswell AM (1933) The methane fermentation of carbohydrates 1,2. Journal of the American Chemical Society55, 2028-36.

The biogas Handbook, Cap 15

Themelis N. J., Ulloa P. A., (2007) "Methane generation in landfills", Renewable Energy 32 1243–1257.

Thrän et al. 2014. Biomethane – status and factors affecting market development and trade. IEA Task 40 and Task 37 Joint Study

Tonen (2014) "Inspired solutions for a changing world" AttiRegatec, 1st International Conference on Renewable Energy Gas Technology, Malmo, Sweden 2014

TU WIEN (University of Technology), "Biogas to biomethane technology review", Vienna 2012

TUV, "Promotion of bio-methane and its market development through local and regional partnerships" A project under the Intelligent Energy – Europe programme, 2012 University Of Technology: Task 3.1.1, VIENNA.

Van Zessen E., Reitsma G., 2014, "20 Years of Experience with THIOPAQ®- a cost effective technology for biogas desulphurization". AttiRegatec 1st International Conference on Renewable Energy Gas Technology, Malmo, Sweden 2014.

Vijav V.k., Kapoor R. and Narale P., (2014)“Developments in Biogas Upgrading & Bottling for Transportation and Cooking Applications and its Prospects in India”. AttiRegatec 1st International Conference on Renewable Energy Gas Technology, Malmo, Sweden 2014

Weiland P., “Biogas production: current state and perspectives”. Appl. Microbiol. Biotechnol. 88, pg. 849 – 860 (2010).

Willumsen H.C., (2001) ”Energy recovery from landfill gas in Denmark and worldwide”, Denmark