



DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE AGRARIE

SOLUZIONI IMPIANTISTICHE PER IL PROCESSO DI UPGRADING DEL BIOGAS

TESI COMPILATIVA

Studente:
Enrico Bardeggia

Relatore:
DOTT. ALESSIO ILARI

Correlatore:
PROF. ESTER FOPPA PEDRETTI

ANNO ACCADEMICO 2022-2023

Consapevole che il mio percorso universitario è stato e sarà parte inscindibile della mia crescita personale, dedico a tutte le persone che vi hanno partecipato:
"Incapace di percepire la tua forma, ti trovo tutto intorno a me. La tua presenza mi riempie gli occhi del tuo amore, umilia il mio cuore, perché tu sei ovunque".
Grazie.

SOMMARIO

SOMMARIO	1
ELENCO DELLE TABELLE.....	3
ELENCO DELLE FIGURE	4
ACRONIMI E ABBREVIAZIONI	5
1. INTRODUZIONE.....	6
1.1 La geopolitica del gas in Europa.....	6
1.2 Il biometano come risorsa per la transizione ecologica	8
2. SCOPO DELLA TESI	11
3. INTRODUZIONE AI BIODIGESTORI	12
3.1 La digestione anaerobica.....	12
3.2 Pretrattamenti delle biomasse	14
3.3 Composizione biogas	15
3.4 Pulizia del Biogas	16
3.4.1 Rimozione H ₂ S	16
3.4.2 Rimozione H ₂ O.....	19
4. INQUADRAMENTO NORMATIVO IN ITALIA	21
4.1 Definizioni	21
4.2 Incentivazione produzione biometano	21
5. TECNOLOGIE DI UPGRADING	26
5.1 Introduzione al processo di upgrading	26
5.2 Tecnologie fisiche per l'upgrading del biogas	27
5.2.1 Water scrubbing.....	27
5.2.2 Scrubbing con solventi organici.....	28
5.2.3 Adsorbimento a pressione oscillante (PSA)	29
5.2.4 Separazione criogenica	30

5.2.5 Separazione a membrane	31
5.3 Tecnologie chimiche per l'upgrading del biogas	33
5.3.1 Scrubbing con soluzioni a base di ammine.....	34
5.3.2 Scrubbing con solventi caustici	35
5.3.3 Scrubbing con Sali di amminoacidi	36
5.4 Tecnologie Biologiche per l'upgrading del biogas	37
5.4.1 Upgrading chemioautotrofico	38
5.4.2 Upgrading fotosintetico	40
5.4.3 Upgrading mediante desorbimento	42
5.4.4 Upgrading per dissoluzione enzimatica	43
5.4.5 Riduzione fermentativa.....	44
5.5 Analisi Comparativa delle Tecnologie di Upgrading.....	44
5.5.1 Parametri per il confronto tra tecnologie di upgrading	46
5.5.2 Tabella comparativa tecnologie convenzionali e commento	47
5.5.3Tecnologie di upgrading alternative	48
CONCLUSIONI	50
BIBLIOGRAFIA	51
SITOGRAFIA	56

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 3-1: Composizione biogas (Bharathiraja et al., 2018)	15
Tabella 3-2 Confronto tra le tecnologie di rimozione di H ₂ S (<i>Golmakani et al., 2022b</i>)	18
Tabella 5-1 casi pubblicati che utilizzano solventi caustici e loro performance.....	36
Tabella 5-2 Comparativa tecnologie di upgrading.....	47
Tabella 5 3 Tecnologie di upgrading biologiche a confronto (Khan et al., 2021).....	49

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1-1 Diversificazione delle importazioni di metano in Europa (Da dove proviene il gas dell'UE? - Consilium (europa.eu)).....	7
Figura 1-2 Previsione della domanda globale di biometano in risposta alle politiche (IEA, 2020)	10
Figura 3-1 Passaggi chiave del processo di digestione anaerobico (Al Seadi, 2008)	13
Figura 4-1 Bandi per le procedure competitive da Accesso agli incentivi (gse.it)	23
Figura 4-2 Costi specifici massimi ammissibili (€/Smc/h) da Accesso agli incentivi (gse.it)	23
Figura 5-1 Diagramma di flusso del processo di scrubbing con solventi (Bauer et al., 2013a)	28
Figura 5-3 Schema di un impianto di separazione criogenica (Bauer et al., 2013a)	31
Figura 5-4 Schema di upgrading biologico ex situ.....	39
Figura 5-5 tecnologie di upgrading biologico in-situ, ex-situ e ibrido (Angelidaki et al., 2018)	40
Figura 5-6 Schema di upgrading fotosintetico con sistema HRAP (Ahmed et al., 2021)..	42
Figura 5-7 Configurazione impianto con unità di desorbimento (Ahmed et al., 2021).....	43
Figura 5-8 Numero di impianti in Europa per tecnologia di upgrading (Khan et al., 2021).	47

ACRONIMI E ABBREVIAZIONI

TAP TRANS-ADRIATIC PIPELINE

TANAP TRANS ANATOLIAN PIPELINE

GNL GAS NATURALE LIQUEFATTO

TFUE TRATTATO SUL FUNZIONAMENTO DELL'UNIONE EUROPEA

GHG GREEN HOUSE GASES

RED RENEWBLE ENERGY DIRECTIVES

IUPAC INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

CHP COMBINED HEAT AND POWER

DMPEG DIMETHYL ETHERS OF POLYETHYLENE GLYCOL

1. INTRODUZIONE

1.1 La geopolitica del gas in Europa

Le forniture energetiche possono essere declinate in chiave politica da chi le controlla.

L'idea che la politica energetica potesse giocare un ruolo fondamentale nella crescita economica di uno stato era già ampiamente diffusa negli anni 90, a tal punto che l'attuale presidente della Federazione Russa, Vladimir Putin, ne aveva fatto il tema della sua dissertazione di laurea del 1997. (Roger Kanet, 2019)

Ma l'importanza del settore energetico non è limitata alla sola crescita economica e ben presto si scoprì come gli approvvigionamenti di idrocarburi potessero divenire leve di pressione nei rapporti bilaterali con gli altri stati.

La Russia è il più grande produttore ed esportatore di gas naturale, possedendo un quarto delle riserve di metano globali e i primi rapporti energetici con l'Europa iniziarono nel 1970 con la Germania di Willy Brandt, la quale fu l'apripista per tutti gli altri stati europei negli anni a seguire.

L'eccessiva dipendenza degli alleati dalle forniture energetiche provenienti dal blocco sovietico generò però forti preoccupazioni a Washington, a tal punto che nel 1982 Ronald Reagan decise di imporre sanzioni nei confronti di quanti avessero contribuito alla costruzione del gasdotto Yamal. (Angela Stent, 2019)

L'errore europeo nel non costruire un consorzio di acquisto degli idrocarburi permise alla Russia di trasformare la possibilità di formulare tariffe differenti tra stato e stato in un potente strumento politico.

Il metano, divenuto così "arma", venne usato più volte nella storia recente (un esempio lampante sono le "guerre del gas" e la "rivoluzione arancione" ucraina).

Gli avvenimenti geopolitici che si susseguirono ebbero effetti rilevanti nelle politiche dell'unione europea, in primis con la decisione nel 2014 di diversificare i propri approvvigionamenti energetici (sancito dalla "Strategia europea per la sicurezza energetica").

Un secondo punto era quello di implementare le misure contenute nel "Third Energy Package" (2009) in modo tale da regolarizzare il mercato dell'energia entro i confini comunitari.

Negli anni si susseguirono così politiche e piani per la costruzione di infrastrutture (il fallimentare Nabucco, i TAP e i TANAP) che potessero ridurre il predominio russo e garantire una stabilità energetica all'Europa, spesso appoggiati e finanziati dagli Stati Uniti che manifestarono così gli interessi a limitare i rapporti con la Russia. (N. Gvosdev & C. Marsh, 2014)

Tirando le somme, L'Europa è stata territorio negli ultimi 50 anni di piani geopolitici ben più ampi del semplice approvvigionamento energetico, palesando in alcuni casi gli interessi e la partecipazione di stati lontani dal nostro continente.

La forte dipendenza energetica dell'unione europea nei confronti della Russia le ha impedito in alcuni casi di difendere gli abusi di potere della Federazione Russa nei confronti degli ex stati satelliti, ormai indipendenti, permettendo quindi di compiere scelte dall'etica decisamente contestabile.

Attualmente l'Europa importa l'83% del gas naturale che utilizza di cui la Russia copriva circa il 50%.

Dal conflitto ucraino nel 2021, l'unione europea ha deciso di ridurre drasticamente le importazioni di gas russo, iniziando un lungo e costoso investimento in infrastrutture.

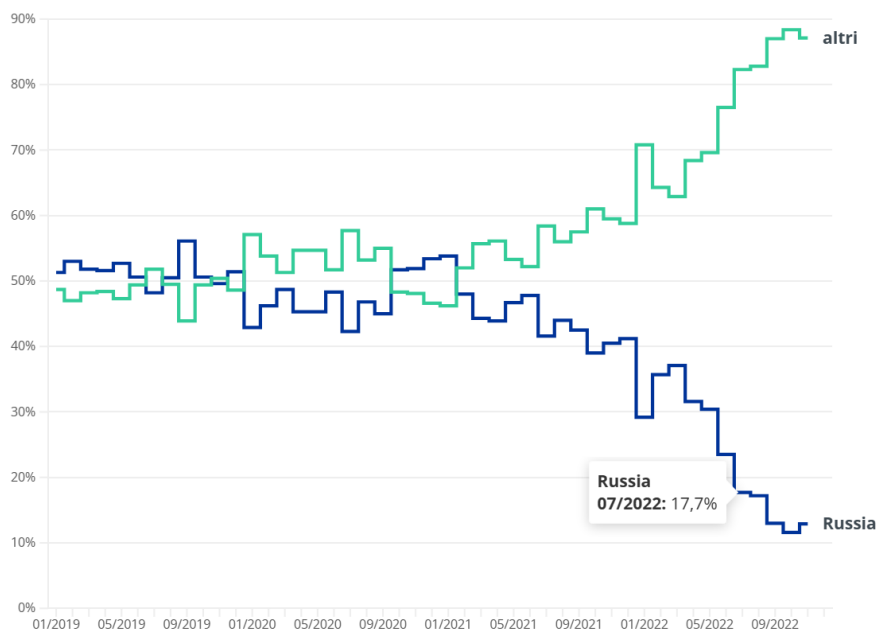


Figura 1-1 Diversificazione delle importazioni di metano in Europa ([Da dove proviene il gas dell'UE? - Consilium \(europa.eu\)](#))

Buona parte del gas Russo è stato sostituito grazie all'aumento delle importazioni provenienti da Norvegia e Algeria, oltre alla consistente quota di GNL proveniente da Stati Uniti d'America e Qatar che negli ultimi due anni è più che raddoppiata.

Nonostante le politiche europee mirino a ridurre sensibilmente i consumi di combustibili fossili, il gas naturale svolge ancora un ruolo importante nella Comunità europea, tanto che il 30% delle famiglie UE riscalda ancora le proprie abitazioni con metano. [Da dove proviene il gas dell'UE? - Consilium \(europa.eu\)](#)

Con la pubblicazione del piano REPowerEU (Commissione Europea, 2022), l'Unione Europea denuncia l'aggressione della Russia nei confronti dell'Ucraina e dichiara l'intenzione di ridurre la dipendenza di combustibili fossili russi e accelerare la transizione energetica secondo 4 punti cardine:

- Risparmiare energia;
- Diversificare l'approvvigionamento;
- Sostituire i combustibili fossili accelerando la transizione all'energia pulita;
- Combinare investimenti e riforme in modo intelligente.

Ed è proprio nel terzo punto cardine che l'Europa manifesta in modo esplicito l'intenzione ad espandere l'uso del biometano, ponendosi come obiettivo il tetto minimo di 35 miliardi di m³ entro il 2030 e disponendo un ampio budget a finanziare l'incentivazione.

La produzione di biometano sembra quindi una vantaggiosa via percorribile da parte degli stati europei per ridurre il potere geopolitico del gas naturale ed è chiaro come nei prossimi anni le energie si concentreranno su questo settore di produzione.

1.2 Il biometano come risorsa per la transizione ecologica

Le politiche ambientali hanno sempre rappresentato un tassello fondamentale della base giuridica che forma l'Unione europea (art. 11, art. 191-193 del trattato sul funzionamento dell'Unione europea-TFUE).

Una prima politica comunitaria ambientale risale al consiglio europeo di Parigi del 1972, dove gli stati manifestarono la necessità di un piano di azione che accompagnasse la crescita economica.

Negli anni si susseguirono revisioni ai trattati che rafforzarono l'impegno della comunità a favore della tutela dell'ambiente e il ruolo del parlamento europeo nello sviluppo della politica in materia.

Con i trattati di Maastricht (1993) e Amsterdam (1999), l'ambiente diventa un settore ufficiale della politica europea e nasce l'obbligo di integrare la tutela ambientale in tutte le politiche settoriali degli stati membri.

Parallelamente, la comunità europea inizia a identificare le energie rinnovabili come potenti armi per la realizzazione dei propri obiettivi ecologici (con il “White Paper for a Community Strategy and Action Plan” 1997) e successivamente per “Combattere i cambiamenti climatici” (Lisbona 2009).

Per l'Unione europea le fonti di energia rinnovabili costituiscono alternative ai combustibili fossili e contribuiscono a:

- Ridurre le emissioni di gas a effetto serra;
- Diversificare l'approvvigionamento energetico;
- Ridurre la dipendenza dai volatili mercati dei combustibili fossili.

La legislazione dell'UE in materia si è evoluta in maniera significativa negli ultimi 15 anni a partire dalla direttiva sulle energie rinnovabili nel 2009 (RED I) che stabilì che entro il 2020 una quota obbligatoria del 20 % del consumo energetico dell'UE sarebbe dovuta provenire da fonti rinnovabili.

Nel luglio 2021, nell'ambito del pacchetto legislativo finalizzato alla realizzazione del Green Deal europeo, la Commissione ha proposto una modifica (RED II) alla direttiva sulle energie rinnovabili per allineare gli obiettivi della sua nuova ambizione climatica.

La commissione europea propone così di aumentare la quota vincolante di energie da fonti rinnovabili nel mix energetico dell'UE al 40 % entro il 2030 e ha promosso la diffusione dei combustibili rinnovabili come idrogeno e biometano.

Inoltre, al fine di decarbonizzare e diversificare il settore dei trasporti, viene fissata una quota del 2,2 % di biocarburanti avanzati e biogas entro il 2030, con un obiettivo intermedio dell'0,5 % entro il 2025.

Per l'agenzia internazionale dell'energia (IEA) il biometano, grazie alla capacità di trasformare i rifiuti organici in un prodotto carbon-neutral del tutto simile al gas naturale, ha il potenziale per supportare gli aspetti delle politiche ambientali e conseguire gli ambiziosi obiettivi comunitari.

Guardando attraverso la lente della decarbonizzazione, gli usi ottimali del biometano appartengono a quei settori difficilmente elettrificabili dove le alternative low-carbon sono ridotte:

- Industrie che utilizzano calore ad alte temperature (come acciaierie e vetrerie);
- Trasporto pesante;

- Settore navale;
- Settore petrolchimico;
- Grandi macchine agricole. (IEA, 2020)

Oltre alla riduzione delle emissioni di GHG, il biometano contribuirebbe ad aumentare la sicurezza degli approvvigionamenti energetici e lo sviluppo delle aree rurali, argomento cardine del secondo pilastro nella politica agraria comunitaria (PAC).

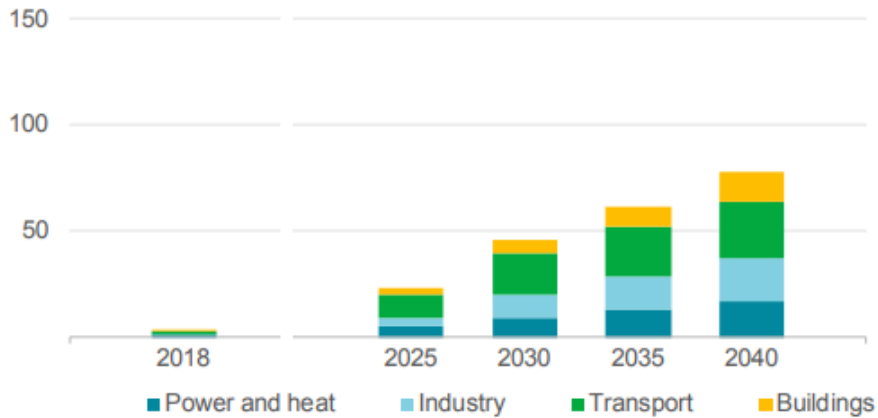


Figura 1-2 Previsione della domanda globale di biometano in risposta alle politiche (IEA, 2020)

In conclusione, le politiche comunitarie europee hanno già tracciato nel prossimo futuro la crescita della domanda di biometano da parte del mercato e i decreti legislativi emanati in Italia stanno promuovendo attivamente la conversione di vecchi impianti di biogas e la costruzione ex-novo di impianti di upgrading, aumentando così la fiducia negli investitori.

2. SCOPO DELLA TESI

Lo scopo della tesi è quello di raccogliere a livello bibliografico le informazioni necessarie a elencare e descrivere le soluzioni tecniche disponibili per l'upgrading del biogas a biometano. Si cercherà inoltre di fare maggiore luce sul quadro normativo che circonda il tema del biometano, tra gli obiettivi delle politiche comunitarie e le strategie di incentivazione per la costruzione e conversione degli impianti, nonché per la produzione di tale combustibile.

L'obiettivo ultimo è quello di provare a informare quanti utilizzeranno il presente lavoro sulle soluzioni che potrebbero essere applicate al mondo agroenergetico, senza escludere le applicazioni ad altri settori.

La lettura di questo elaborato è dedicata quindi a studenti, operatori tecnici del settore, investitori e gestori dei bioreattori, dei biodigestori e delle centrali a biogas

3. INTRODUZIONE AI BIODIGESTORI

Il biodigestore è un reattore che crea il luogo fisico adatto a tutte le reazioni anaerobiche di biodegradazione della materia organica che culminano con la produzione di una frazione gassosa, ovvero il biogas e una frazione solido-liquida, il digestato.

Il biogas è un gas combustibile composto principalmente da metano e anidride carbonica mentre il digestato è il substrato decomposto, contenente diversi elementi nutritivi e quindi adatto all'utilizzo come fertilizzante per le colture agrarie.

(Jesus et al., 2021)

3.1 La digestione anaerobica

L'intero processo di biodegradazione può essere suddiviso in tre fasi fondamentali:

- **Idrolisi:** la materia organica complessa deve essere scissa nei suoi costituenti base, grazie all'azione combinata di vari organismi come batteri e funghi. L'idrolisi delle macromolecole permette di ottenere molecole semplici facilmente attaccabili dai batteri fermentativi durante la prossima fase;
- **Fermentazione:** in questa fase i batteri acidogeni processano le molecole semplici ottenendo acidi grassi volatili (acidogenesi). Gli acidi grassi volatili (AGV) entrano nel metabolismo di alcuni batteri acetogeni ad ottenere acido acetico, idrogeno e anidride Carbonica (acetogenesi);
- **Metanogenesi:** Fase in cui si produce il biogas, diretta dai batteri metanigeni. I batteri acetoclasti consumano acetato per ottenere metano e anidride carbonica mentre gli idrogenotrofi ottengono metano dal metabolismo di idrogeno e anidride carbonica (Bálint Lóránt¹*, 2020).

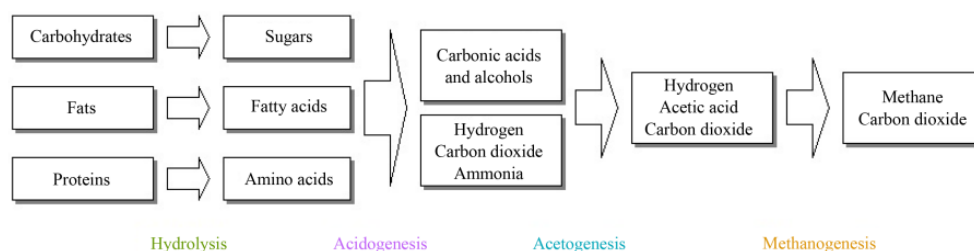


Figura 3-1 Passaggi chiave del processo di digestione anaerobica (Al Seadi, 2008)

Le 3 fasi della digestione anaerobica possono avvenire in un unico reattore nel caso di impianti per la produzione di biogas “Monostadio”.

La criticità di questa tipologia di impianto risiede nell’avere un equilibrio tra la fase di acetogenesi e quella di metanogenesi, poiché una elevata attività dei batteri acetogeni, non al passo con quella degli acetoclasti porterebbe a un accumulo di acidi grassi volatili con una conseguente diminuzione del pH a destabilizzare l’intero processo.

Per ottenere un miglior controllo si sono sviluppate procedure per separare nello spazio e nel tempo le fasi di idrolisi e fermentazione, da quella di metanogenesi.

In questo caso è inevitabile la costruzione di due reattori separati, il primo alimentato dalle masse organiche e il secondo dagli effluenti fermentati provenienti dal primo biodigestore.

Questa tipologia di impianto prende il nome di “Bistadio” e sembra permettere di ottenere maggiori concentrazioni di metano rispetto alla prima tipologia, rendendolo interessante nella filiera di produzione di biometano. (Holl et al., 2022)

L’intero processo di digestione anaerobica può avvenire all’interno di specifici range di temperatura che insieme alla dieta del biodigestore rappresentano uno dei parametri più importanti del processo fermentativo.

Si classificano tre range di temperatura di processo:

- Termofilia (50-60°C)
- Mesofilia (35-37°C)
- Psicrofilia (15-25°C)

Queste condizioni influenzano la composizione della comunità microbiologica, le performance della digestione anaerobica e le tecnologie che si dovranno installare per la gestione di tali temperature.

A parità di volume del reattore, la biodigestione in condizioni termofile e mesofile permette di aumentare la quantità di biogas prodotto e di ridurre i tempi di residenza della materia organica.

In questo modo, a parità di volume si potranno avere impianti di maggiore potenza, oppure con pari potenza installata si possono scegliere soluzioni dal minor ingombro spaziale. (Ramaraj & Unpaprom, 2016)

3.2 Pretrattamenti delle biomasse

Una delle valutazioni più importanti quando si prepara la dieta del biodigestore, e quindi si scelgono gli alimenti che vi verranno introdotti, è quella sulla digeribilità da parte dei microrganismi.

Questa può essere migliorata da una serie di trattamenti che hanno lo scopo di aumentare la superficie esposta all'attacco microbiologico e scindere alcune molecole dalla difficile aggressione (come la cellulosa e la lignina) in prodotti semplici.

Esistono pretrattamenti:

- Fisici: considerati i più semplici, spesso la biomassa viene processata da un mulino o da un tritatore per aumentare la superficie di contatto e la sua porosità. (Mishra et al., 2021) Rientrano in questa classificazione anche i trattamenti termici, con l'effetto di migliorare il processo di idrolisi della biomassa. È stato osservato che un pretrattamento a 80°C ha migliorato il contenuto in metano del biogas del 27% rendendo la procedura economicamente vantaggiosa (Kumar Biswal et al., 2020).
- Chimici: la biomassa viene esposta a sostanze alcaline o acide con lo scopo di attaccare le molecole di difficile digestione. I trattamenti alcalini (spesso con NaOH) vengono utilizzati per velocizzare la degradazione della lignina mentre quelli acidi distruggono la cellulosa. È possibile utilizzare anche acqua ossigenata e ozono, particolarmente efficaci per il trattamento di biomasse derivate da residui colturali (come paglie e stocchi). Il più grande problema di questa tipologia di trattamenti è il costo elevato che non rende attuabili queste pratiche da parte del mercato. (Mishra et al., 2021)
- Biologici: rappresentati dall'utilizzo di preparati enzimatici o dall'inoculo di microrganismi (in alcuni casi sono utilizzati anche i funghi), con lo scopo di migliorare o velocizzare l'idrolisi enzimatica delle biomasse nella prima fase della biodigestione. (Uçkun Kiran et al., 2015)

Ad oggi, qualsiasi tecnica di pretrattamento deve essere valutato e scelto in funzione della natura della biomassa inserita nel biodigestore, con il fine di ottenere soluzioni praticabili ed economicamente convenienti.(Mishra et al., 2021)

3.3 Composizione biogas

Il biogas ottenuto dai processi di digestione anaerobica è composto principalmente da Metano, anidride carbonica e da diversi composti presenti in quantità ridotte. La percentuale di questi elementi varia in base a numerosi fattori come la dieta del biodigestore e le tecnologie impiegate durante la produzione e pulizia dello stesso. (Rafiee et al., 2021a)

Tabella 3-1: Composizione biogas (Bharathiraja et al., 2018)

Costituente	formula	Concentrazione
Metano	CH ₄	40-75%
Anidride carbonica	CO ₂	15-60%
Acqua	H ₂ O	1-5%
Azoto	N ₂	0-5%
Idrogeno	H ₂	Tracce
Idrogeno solforato	H ₂ S	0-5000 ppm
Ossigeno	O ₂	<2%

Ad eccezione del metano, tutti gli altri composti sono considerati indesiderati:

- L'anidride carbonica risulta una tara energetica, responsabile della riduzione del potere calorifico del biogas;
- L'idrogeno solforato è un composto tossico e dannoso per l'ambiente, oltre ad essere pericoloso per motori e tubazioni in metallo per via delle sue proprietà corrosive. Proprio in ragione di tali comportamenti esistono limiti di emissione sia motoristici che sulla salute umana;
- Umidità e composti derivati dell'azoto possono creare reazioni indesiderate durante la combustione.

Per questi motivi e quindi per poterlo usare come combustibile in un impianto di cogenerazione, il biogas intraprende una serie di processi di pulizia. (Lóránt & Tardy, 2022a) Tali processi sono a carico principalmente dell'acido solfidrico e dell'acqua, rimossi questi due composti il biogas risulta combustibile. La "pulizia" del biogas può poi culminare nei processi di upgrading che permettono di ottenere Biometano e quindi un prodotto che può

essere introdotto nella rete metano nazionale. Il biometano è del tutto simile al gas naturale ed è utilizzabile come combustibile nel settore dell'autotrasporto. La sua produzione verrà nel prossimo capitolo dedicato trattandosi dell'obiettivo principale di tale lavoro di tesi.

3.4 Pulizia del Biogas

Con lo scopo di ottenere gli standard qualitativi richiesti dalle tecnologie di cogeneratori utilizzate nell'impianto, il biogas grezzo ottenuto dalla fase di metanogenesi deve essere purificato, rimuovendo composti tossici, corrosivi e indesiderati. Il prodotto finale di questa fase sarà composto quasi esclusivamente da metano e anidride carbonica.

3.4.1 Rimozione H_2S

La rimozione dei composti dello zolfo è un importante passaggio, poiché questi prodotti, come l'idrogeno solforato (solfuro di diidrogeno IUPAC), sono altamente corrosivi per le parti metalliche di tubazioni e motori.

La concentrazione di H_2S deve essere ridotta sotto le 1000 ppm nel caso dell'utilizzo del gas come combustibile per i sistemi di cogenerazione (CHP) e sotto le 16 ppm se l'obiettivo finale è la produzione di biometano.

Questo contaminante può essere rimosso mediante adsorbimento, assorbimento, separazione con membrane e tramite biofiltrazione.

L'adsorbimento sfrutta la capacità di alcuni materiali solidi (come idrossido di ferro, carboni attivi e zeolite) di legare sulla loro superficie le molecole di H_2S .

Generalmente il biogas viene introdotto in delle strutture dette "fixed-bed" dove entra in contatto con il materiale adsorbente.

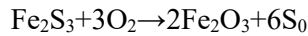
I materiali dedicati a questa tecnica possono essere divisi in:

- Composti ferrici;
- Carboni attivi
- Adsorbenti funzionali
- Zeolite
- MOFs (Metal Organic Frameworks)

Una delle classi più frequentemente utilizzata negli impianti è quella dei composti ferrici, dove l'uso di Fe_2O_3 (Ossido ferrico) oppure $Fe_2(OH)_3$ (idrossido ferrico) rende il processo di rimozione di H_2S altamente efficiente, seguendo le reazioni:

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

Il Fe_2S_3 (Solfuro ferroso) può essere rigenerato per ottenere zolfo elementale e ossido ferroso:



Il processo di assorbimento invece, consiste nel causare la dissoluzione di H_2S in solventi liquidi di natura organica o inorganica.

La separazione avviene all'interno di colonne scrubber o "spray" le quali servono ad aumentare la superficie di contatto tra gas e solvente e quindi a facilitare la rimozione dell'acido solfidrico.

I solventi più utilizzati sono acqua, metanolo, DMPEG, soluzioni di ammine o eteri di polietilene glicole e devono soddisfare requisiti di selettività, viscosità e corrosività.

Il solvente saturo può essere rigenerato durante una fase di strippaggio dove l'imposizione di calore o l'uso di sali come NaOH o FeCl_2 permette di ripristinare il solvente e separare lo zolfo.

Infine, H_2S può essere rimosso per assorbimento sfruttando il ferro chelato per formare zolfo, il quale può essere rimosso per precipitazione:



La separazione mediante membrane si basa sulle permeabilità selettiva di alcuni materiali nei confronti dell'idrogeno solforato e sulla ritenzione del metano.

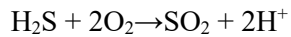
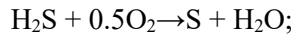
Esistono due tipi di membrane:

- Membrane a pressione: dove la filtrazione sotto pressione separa una fase gassosa ricca di metano e una ricca di idrogeno solforato.
- Membrane con fase liquida-gassosa: dove su di un lato della membrana è presente una fase liquida dall'alta capacità di adsorbimento di H_2S (spesso una soluzione di idrossido di sodio) che facilita il processo di filtrazione.

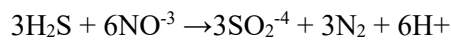
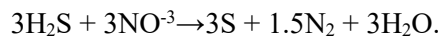
Infine, l'idrogeno solforato può essere rimosso mediante biofiltrazione, sfruttando quindi organismi capaci di trasformare H_2S in zolfo elementare o anidride solforosa.

Il gas viene processato da dei solfo-batteri chemiolitotrofi che in presenza di ossigeno, o in ambiente anaerobico da batteri fototrofi, ossidano il composto dello zolfo secondo le seguenti reazioni:

Ambiente aerobico



Ambiente anaerobico



Nel primo caso, l'impianto deve provvedere all'iniezione di ossigeno per garantire le condizioni aerobiche, con particolare attenzione alle quantità che, se eccessive possono determinare rischio di esplosione.

Nonostante l'efficienza del 98% nella rimozione di H₂S e i bassi costi di mantenimento rispetto ai precedenti metodi di rimozione, la scelta di questa tecnologia comporta l'attenzione al mantenimento dell'ambiente vitale per questi microrganismi (ossigeno, pH e Temperature), oltre che al garantire la loro nutrizione. (Golmakani et al., 2022b)

Le tecnologie di rimozione di H₂S sono riassunte nella seguente tabella, elencando vantaggi e svantaggi:

Tabella 3-2 Confronto tra le tecnologie di rimozione di H₂S (Golmakani et al., 2022b)

Tecnologia	Vantaggi	Svantaggi
<i>Adsorbimento</i>	Semplice, i costi di operazione sono ridotti	Necessità di sostituire i materiali adsorbenti una volta saturi; alcuni materiali come i carboni attivi sono molto costosi
<i>Assorbimento</i>	Varie alternative in commercio, possibilità di rimuovere H ₂ S e CO ₂ in contemporanea	Costoso, Alto consumo energetico per la rigenerazione degli assorbenti
<i>Separazione a membrane</i>	Praticabile in piccoli spazi	Ridotta efficienza, Sostituzione periodica delle membrane per usura.
<i>Biofiltrazione</i>	Semplice, considerato ecologico, può essere applicato facilmente a impianti di varie dimensioni	Basse prestazioni ad alte concentrazioni di H ₂ S, Necessità di approvvigionamento di ossigeno o di nitrati

3.4.2 Rimozione H₂O

Nell'ottica dell'utilizzo del biogas come combustibile è senz'altro importante la rimozione dell'umidità, la quale oltre ad abbassare il potere calorifico del gas, può essere pericolosa per strutture metalliche e motori per via della sua possibile interazione con alcuni composti (come, per esempio, H₂S con cui forma acido solforico H₂SO₄, altamente corrosivo.).(Rashed & Mamun, 2015)

L'umidità nel gas può essere rimossa tramite:

- **Condensazione:** dove il biogas viene raffreddato e la fase acquosa viene separata mediante antiappannanti (Reti metalliche), tramite separatori ciclonici che sfruttano la forza centrifuga o tramite trappole di umidità.
Questo metodo è semplice e poco costoso ma risulta meno efficiente rapportato alle altre tecnologie.
- **Adsorbimento:** dove l'imposizione del biogas ad una pressione (6-8 bar) permette alle molecole di acqua di legarsi ad un materiale adsorbente di natura silicea o alluminea. Normalmente sono presenti due colonne in modo tale che si alternino in una fase di separazione e in una di rigenerazione dove l'acqua adsorbita viene rimossa.
Questa tecnologia ha un costo di operazione basso e un alto grado di efficienza ma richiede un importante investimento iniziale e nella fase gassosa non devono essere presenti polvere o particelle di olio.
- **Assorbimento:** simile all'adsorbimento, vengono utilizzati composti dall'alta capacità di creare legami con l'acqua (come il trietilene glicole).
Questa tecnologia richiede alte pressioni e un elevato dispendio energetico nel garantire gli adeguati range di temperatura (-5°C/-15°C nella fase di assorbimento, oltre i 200°C in quella di rigenerazione), rendendola troppo costosa per portate di biogas inferiori ai 500 m³/h.
- **Sali igroscopici:** dove vengono utilizzati dei Sali che assorbendo umidità si disciolgono e possono essere così rimossi per caduta. I Sali sono atossici e sicuri ma non possono essere rigenerati e quindi richiedono una continua introduzione del materiale nell'impianto. (Golmakani et al., 2022b)

Il biogas ottenuto al termine di questi processi risulta sicuro e può ora essere utilizzato come combustibile per sistemi di cogenerazione CHP dove dei motori a combustione vengono associati a dei gruppi elettrogeni, permettendo la produzione associata di energia termica ed elettrica.

La pratica della cogenerazione CHP è l'unica via percorribile dal biogas che a fine del processo di cleaning risulta ancora costituito da una cospicua parte di CO₂.

4. INQUADRAMENTO NORMATIVO IN ITALIA

4.1 Definizioni

Dal punto di vista normativo, il biometano è un combustibile ottenuto dalla purificazione del biogas che, a seguito di opportuni trattamenti chimico-fisici, anche svolti in luogo diverso da quello di produzione, è idoneo alla compressione ed immissione nella rete del gas naturale.

[\(Quadro Normativo · Biogas e Biometano · Biowaste\)](#)

Il biometano può inoltre essere definito “Avanzato” se prodotto a partire da materie prime di scarto elencate dell'allegato A, parte 3 del DM 10 ottobre 2014 e riassumibili in:

- Alghe coltivate in lago o in bioreattori;
- Frazione di biomassa corrispondente ai rifiuti urbani non differenziati;
- Rifiuti organici provenienti dalla raccolta domestica;
- Frazione della biomassa corrispondente ai rifiuti delle industrie non idonei a rientrare nell'uso nella catena alimentare umana e animale;
- Biomassa di rifiuto derivante dall'industria forestale;
- Altre materie cellulosiche di origine non alimentare;
- Combustibili rinnovabili liquidi e gassosi di origine non biologica.

A seguito dell'emanazione del DM 2 marzo 2018, il biometano viene considerato a tutti gli effetti una fonte di energia rinnovabile e la sua produzione viene incentivata per l'immissione nella rete del gas naturale, ma soprattutto per l'utilizzo come combustibile per i trasporti.

4.2 Incentivazione produzione biometano

Fino a poco tempo fa, lo sviluppo della produzione di biogas in molti stati si è basata quasi esclusivamente sulla cogenerazione (CHP) ottenendo elettricità e calore.

Idealmente, l'energia termica prodotta dalla combustione viene riutilizzata all'interno dell'impianto (per esempio per riscaldare il biodigestore) e sfruttata tramite teleriscaldamento

nelle zone limitrofe, mentre l'energia elettrica viene venduta al mercato delle energie rinnovabili ad un prezzo vantaggioso.

Nell'effettivo, la lontananza dei biodigestori dai centri abitati e la mancanza di infrastrutture causano delle difficoltà nella gestione del calore e una buona parte dell'energia prodotta dal biogas viene così dissipata.

L'energia elettrica prodotta, in relazione alle altre energie rinnovabili, risulta particolarmente costosa e la sua produzione sembra essere economicamente sostenibile solo se supportata da cospicui incentivi (molto più alti rispetto a quelli dedicati per l'energia eolica o solare). (Sulewski et al., 2023)

La componente dell'incentivazione della produzione di energia basata sul biogas è in scadenza e non è chiaro se questa verrà rinnovata o se le tariffe di vendita rimarranno vantaggiose come in passato.

La legislazione europea ed italiana promulgata in questi ultimi anni ha fortemente incentivato la produzione di biometano come mezzo per il raggiungimento degli obiettivi strategici di decarbonizzazione e di autosufficienza energetica.

Gli interessi politici si concretizzano con la pubblicazione nel 2022 della misura M2C2 1.4 del PNRR "Sviluppo del biometano, secondo criteri per la promozione dell'economia circolare", il quale vede come obiettivo di sostenere gli investimenti per la realizzazione di nuovi impianti di produzione di biometano e per la riconversione, totale o parziale, di impianti esistenti a biogas. (GSE, 2022)

L'ufficializzazione del DM 15 settembre 2022 consente l'accesso alle risorse previste dal PNRR per lo sviluppo degli impianti di produzione di biometano tramite l'emissione di 5 bandi distribuiti nell'arco temporale 2022/2025.

I soggetti richiedenti che partecipano al bando stipulano un contratto con il "gestore dei servizi energetici" GSE S.p.A., società interamente partecipata dal Ministero dell'economia e delle finanze e che ricopre il ruolo di promozione ed incentivazione economica dell'uso delle fonti rinnovabili.

Nr. Procedura	Apertura procedura	Chiusura procedura	Limite pubblicazione graduatoria	Contingente disponibile [Smc/h]
1	30/01/2023	31/03/2023	29/06/2023	67.000
2	14/07/2023	12/09/2023	11/12/2023	71.250
3	22/12/2023	20/02/2024	20/05/2024	23.750
4	3/06/2024	2/08/2024	31/10/2024	71.250
5	18/11/2024	17/1/2025	17/04/2025	23.750
TOTALE				257.000

Figura 4-1 Bandi per le procedure competitive da [Accesso agli incentivi \(gse.it\)](#)

Il contributo erogato in conto capitale viene riconosciuto in riferimento alle spese sostenute per la progettazione e la realizzazione dell'intervento ed equivale al 40% dei pagamenti quietanzati rientranti tra le spese ammissibili.

I costi specifici di investimento massimi ammissibili vengono stabiliti in funzione della tipologia di impianto, della categoria d'intervento e della capacità produttiva (Cp) e sono riassunti nella tabella sottostante.

Tipologia di impianto	Categoria di intervento	
	Nuova costruzione	Riconversione
Impianto agricolo		
Cp ≤ 100 Smc/h	33.000	12.600
100 < Cp ≤ 500 Smc/h	29.000	
Cp > 500 Smc/h	13.000	11.600
Impianto a rifiuti organici Cp qualsiasi	50.000	

Figura 4-2 Costi specifici massimi ammissibili (€/Smc/h) da [Accesso agli incentivi \(gse.it\)](#)

Per poter accedere a tali contributi, l'impianto dovrà entrare in esercizio entro il 30/06/2026. Il DM 15/09/2022 riconosce anche l'accesso da parte dei produttori ad un incentivo al quantitativo di biometano netto prodotto e immesso in rete.

Vengono delineate tre tariffe agevolanti:

- Tariffa di riferimento: valore posto alla base dell'asta delle singole procedure competitive, espresso in €/MWh;
- Tariffa offerta: calcolata applicando una riduzione percentuale offerta dal soggetto richiedente in fase di partecipazione alla procedura, al fine di beneficiare del relativo criterio di priorità;
- Tariffa spettante: è la tariffa finale spettante al vincitore del bando, e comprende anche l'eventuale riduzione dovuta al mancato rispetto dei tempi massimi stabiliti dal DM 15/09/2022 di entrata in produzione dell'impianto.

Il decreto prevede due differenti meccanismi di incentivazione in funzione della capacità produttiva dell'impianto:

- Tariffa omnicomprensiva (TO): dedicata ad impianti con una capacità produttiva fino a 250 Smc/h e con la garanzia del ritiro del biometano da parte del GSE.
La TO corrisponde alla tariffa spettante, comprensiva del valore economico derivante dalla vendita del gas, nonché del valore delle GO (numero di garanzie di origine del biometano);
- Tariffa premio (TP): calcolata come differenza tra la tariffa spettante e la somma del prezzo medio mensile del gas naturale e il prezzo medio mensile delle GO.
Per gli impianti che beneficiano della TP, la vendita del biometano è nelle responsabilità del soggetto richiedente.

La tariffa premio è l'unico meccanismo accessibile per impianti con Cp superiore ai 250 Smc/h mentre può essere scelta in alternativa alla TO per gli impianti più piccoli.

Entrambe le tariffe sono erogate dal GSE dal momento dell'entrata in esercizio dell'impianto e per una durata massima di 15 anni.

L'allegato 3, appendice B del DM biometano(GSE, 2023) espone le tariffe di riferimento poste a base d'asta per le procedure competitive del 2024 identificando 3 tipologie di impianto:

- Impianto agricolo con $C_p < 100$ Smc/h = 112,7€/MWh;
- Impianto agricolo con $C_p > 100$ Smc/h = 107,8€/MWh;
- Impianto a rifiuti organici (di qualsiasi Cp) = 60,76€/MWh.

Il DM 2022 prevede l'incentivazione di impianti di produzione di biometano "sostenibile".

I soggetti richiedenti possono accedere a tali incentivi se gli impianti soddisfano specifici limiti di riduzione dei gas a effetto serra (GHG) rispetto al combustibile fossile di riferimento, ovvero:

- Una riduzione di almeno il 65% di GHG in caso di produzione di biometano destinato al settore dei trasporti;
- Una riduzione superiore all'80% di GHG in caso di produzione di biometano destinato ad altri usi.

Va specificato che il raggiungimento da parte del soggetto richiedente di una riduzione di GHG superiore ai limiti elencati costituisce un criterio di priorità per la formazione delle graduatorie.

5. TECNOLOGIE DI UPGRADING

5.1 Introduzione al processo di upgrading

Durante questo processo il biogas viene valorizzato, aumentando il contenuto di metano, concentrandolo a partire dalla miscela di biogas, per ottenere un prodotto dal più alto potere calorifico e dalle caratteristiche più simili possibile al gas naturale.

In questo modo, il prodotto finale può assumere il nuovo nome di biometano ed essere utilizzato in scenari analoghi al suo corrispettivo fossile, come ad esempio essere immesso nella rete nazionale o essere utilizzato come carburante per veicoli a motore (in motori CNG per il trasporto leggero o in forma liquida nei trasporti pesati come autocarri e navi).

Confrontandosi con la più comune via del biogas, ovvero l'utilizzo in sistemi CHP, le tecnologie di upgrading richiedono oltre che alla gestione di nuovi processi e delle relative criticità, un importante investimento economico, con il vantaggio però, di ottenere un prodotto flessibile e dalle ampie applicazioni, che può essere facilmente trasportato, immagazzinato e utilizzato nei vari scenari possibili. (Lóránt & Tardy, 2022b)

Normalmente gran parte del processo di upgrading consiste nella rimozione di anidride carbonica, con un conseguente aumento della concentrazione di metano nel gas e quindi con un aumento del potere calorifico della miscela gassosa risultante (La densità energetica del biogas è direttamente proporzionale al contenuto in metano).

Il biogas giunto a questa fase può aver già subito i processi di pulizia per rendere il gas compatibile e sicuro con le strutture di upgrading.

Esistono però tecnologie di upgrading che rendono efficiente la rimozione contemporanea di anidride carbonica e di altre impurità (come umidità e l'idrogeno solforato) rendendo facoltativa la fase preparatoria del biogas. (Rafiee et al., 2021b)

Un altro approccio per valorizzare il biogas è quello della Biometanazione, dove i batteri metanogeni, con il giusto apporto di idrogeno, possono innalzare la concentrazione finale di metano nel biogas fino al 96%.

L'idrogeno utilizzato può essere ottenuto per idrolisi da fonti rinnovabili inserendo questa tecnologia all'interno della strategia P2G (Power to gas), considerata uno strumento cardine per la ineludibile transizione ecologica.

Il biogas può essere purificato in soluzione impiantistiche:

- In-situ dove il processo di upgrading viene effettuato all'interno del reattore dove avviene la digestione anaerobica (quindi all'interno del biodigestore)
- Ex-situ dove il biogas viene raccolto e immesso in un apposito reattore o impianto (esterno quindi al biodigestore) in cui avverrà la purificazione del gas.

Le tecnologie di Upgrading che si prestano per le soluzioni in-situ sembrano essere vantaggiose dal punto di vista economico ma le difficoltà nella gestione delle condizioni che si formano dall'interazione tra digestione anaerobica e upgrading rendono le soluzioni ex-situ maggiormente richieste. (Signorini A et al., n.d.)

5.2 Tecnologie fisiche per l'upgrading del biogas

Queste tecnologie possono sfruttare la diversa solubilità dei gas all'interno di un solvente come l'acqua, oppure la capacità di alcuni materiali porosi di assorbire anidride carbonica.

Un altro metodo è quello di utilizzare bassissime temperature sfruttando i diversi punti di liquefazione/solidificazione dei gas, permettendo di separare oltre che alla CO₂, anche acqua, idrogeno solforato e altri composti secondari.

Infine, di recente applicazione sono i sistemi di separazione a membrane, dove viene sfruttata la diversa permeazione attraverso i solidi dei componenti del biogas processato. (Ahmed et al., 2021)

5.2.1 Water scrubbing

L'anidride carbonica risulta essere molto più solubile in acqua rispetto al metano (la solubilità della CO₂ è 0.609×10^{-3} mol a 25°C, ventisei volte quella del metano), caratteristica che viene sfruttata per purificare il biogas all'interno di colonne scrubber dove l'opportuna imposizione di pressione velocizza e migliora il processo.

Il biogas viene introdotto in pressione alla base della colonna mentre l'acqua rilasciata dalla sua sommità tratterrà l'anidride carbonica durante il processo.

Nella porzione alta della colonna verrà raccolto il biometano mentre sul fondo il mezzo liquido ricco in CO₂ può essere rigenerato rimuovendo la pressione e permettendo all'anidride carbonica di tornare in fase gassosa.

Durante il processo una piccola parte del metano presente nel biogas si discioglie inevitabilmente nel mezzo acquoso (circa 3-5%) rappresentando una perdita da tenere in considerazione nella scelta di questa tecnologia ma l'efficienza complessiva del processo permette di ottenere un biometano con concentrazione del 95-99% di metano.

In questo caso è importante che il biogas da processare abbia già subito la rimozione dei composti dello zolfo, in modo tale da non permettere all'idrogeno solforato di legarsi all'acqua creando composti corrosivi. (Kapoor et al., 2017)

5.2.2 Scrubbing con solventi organici

Questo processo è simile a quello visto precedentemente con l'acqua, ma qui vengono utilizzati diversi solventi organici come metanolo, N-metil-pirrolidone (NMP) oppure eteri di glicole polietilene (PEG).

L'anidride carbonica in questi solventi presenta una solubilità fino a cinque volte maggiore rispetto all'acqua, permettendo di usare un volume di solvente assai minore all'interno delle colonne.

Anche in questo caso al biogas entrante nella colonna di assorbimento viene imposta una pressione di circa 6-7 bar, mentre per mantenere una temperatura di processo intorno ai 20°C, sia il solvente che il gas vengono raffreddati.

Una volta che il solvente ha compiuto la discesa della colonna e ora si trova saturo di CO₂, viene prelevato e spedito nella colonna "Flash" dove la pressione viene ridotta e una parte del gas rilasciato, ancora ricco di metano, viene prelevato e riprocessato nella prima fase.

Ora il solvente deve essere rigenerato e viene introdotto nella colonna di desorbimento, dove viene riscaldato a 40°C e portato ad una pressione di 1 bar. (Bauer et al., 2013a)

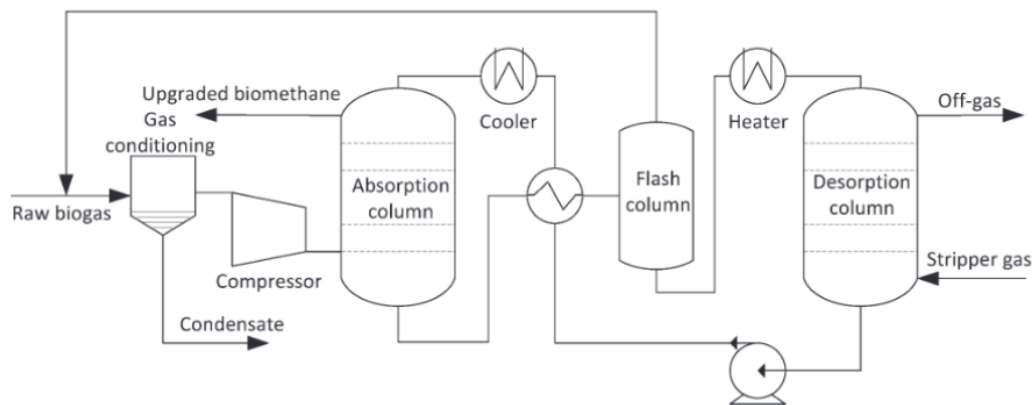


Figura 5-1 Diagramma di flusso del processo di scrubbing con solventi (Bauer et al., 2013a)

Il processo presenta una efficienza simile a quella del comune scrubbing ad acqua con circa il 4% di perdita di metano e una concentrazione di metano superiore al 95% nel gas prodotto.

5.2.3 Adsorbimento a pressione oscillante (PSA)

Con questa tecnica vengono sfruttate le proprietà di alcuni materiali porosi come la zeolite, carboni attivi, gel di silicio e altri materiali polimerici, di offrire una superficie per l'adsorbimento molto selettivo nei confronti dell'anidride carbonica.

I materiali adsorbenti vengono utilizzati come dei setacci molecolari, lasciando passare la CO_2 mentre trattengono molecole più grandi come CH_4 .

Il processo si avvicenda in una fase di adsorbimento dove il biogas viene pressurizzato e la CO_2 viene separata dal metano e una fase di rigenerazione dove la colonna perde pressione, la CO_2 viene allontanata e il metano recuperato.

Solitamente il materiale poroso viene inserito in colonne verticali, spesso sono accoppiate due o più colonne in modo tale che una volta saturata una, il flusso di biogas si sposti sulla colonna successiva rendendo il processo continuo.

Durante la separazione, appena la colonna risulta satura di anidride carbonica inizia la fase di "Blowdown" dove la pressione viene spedita alla colonna successiva, causando una depressurizzazione e lo spurgo della colonna satura.

Un ciclo di adsorbimento e rigenerazione dura in totale dai 2 ai 10 minuti.

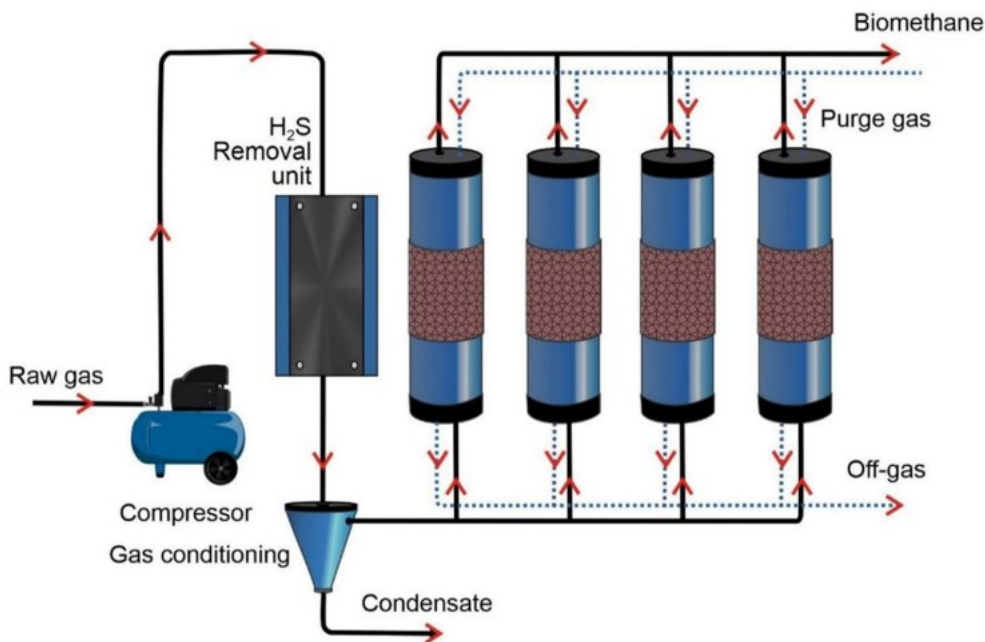


Figura 5-2 Schema di funzionamento dell'adsorbimento a pressione oscillante (Ahmed et al., 2021)

Ai fini di mantenere intatta l'integrità dei materiali adsorbenti, il biogas prima di intraprendere questo processo deve subire la rimozione dell'idrogeno solforato e dell'umidità.

Questa tecnologia risulta avere buona efficienza (paragonabile allo scrubbing classico o con solventi organici) e basso costo di gestione, rendendola applicabile anche in piccoli impianti. (Ahmed et al., 2021)

5.2.4 Separazione criogenica

Questa tecnologia permette la separazione dei gas attraverso un graduale calo di temperatura e si basa sui differenti punti di liquefazione del metano e degli altri componenti presenti nel biogas.

Come si può intuire, questo tipo di separazione permette di allontanare, oltre che la CO₂, anche numerosi altri composti presenti del biogas e quindi non necessita di operazioni preliminari di pulizia.

L'intero processo è svolto ad una pressione di 10 bar e come prima fase, il biogas viene portato ad una temperatura di -25°C dove acqua, idrogeno solforato e altri composti possono essere separati facilmente.

Segue una seconda fase a -55°C dove parte dell'anidride carbonica si liquefa e può essere recuperata e venduta per migliorare il bilancio economico del processo.

Nell'ultima fase le temperature vengono portate a -85°C dove tutta la CO₂ rimanente viene solidificata e rimossa.

Un altro approccio a questa tecnologia è quello di imporre al biogas una pressione di 80 bar, in modo tale da abbassare il punto di liquefazione e utilizzare temperature maggiori (tra i -45°C e i -55°C).

Il prodotto finale di questo processo è un biometano liquido puro (LBM), analogo del gas naturale liquefatto (GNL) che può essere utilizzato nei trasporti pesanti o rigassificato in appositi impianti.

Come si vede nella **figura 5-3**, il biogas viene compresso e fatto passare attraverso 3 scambiatori di calore dove raggiungerà gli steps di abbassamento di temperatura. A questo punto il gas può entrare nella colonna di distillazione criogenica dove i due prodotti vengono separati.

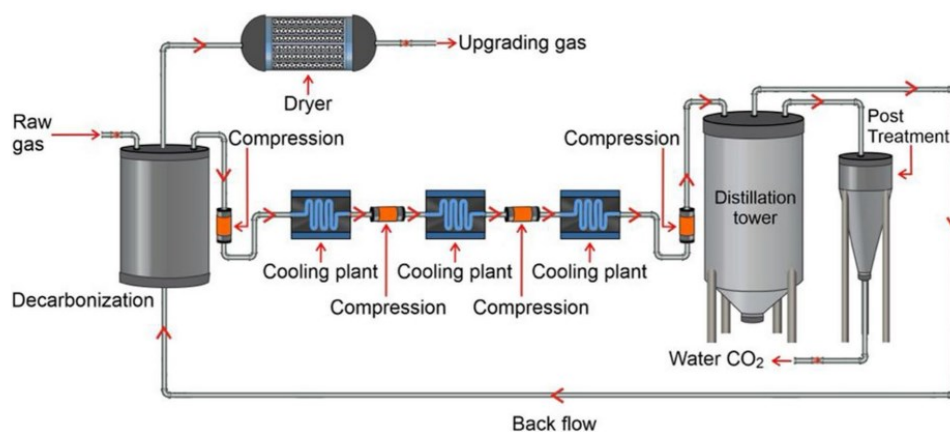


Figura 5-3 *Schema di un impianto di separazione criogenica* (Bauer et al., 2013a)

I punti di forza di questa tecnologia sono:

- l'ottenimento di prodotti dall'alto grado di purezza, molti dei quali (come la CO₂) possono essere venduti alle industrie chimiche;
- l'assenza di solventi o composti assorbenti che la rendono interessante dal punto di vista ambientale;
- L'ottenimento di un prodotto liquido che può essere facilmente trasportato a costi minori.

La separazione criogenica è però caratterizzata da un grande dispendio energetico che si tramuta in un maggiore costo di operazione (soprattutto in confronto alle altre tecnologie presenti sul mercato).

Sono in corso di studi alternative ibride che combinano le tecnologie di upgrading analizzate precedentemente con quella di separazione criogenica, al fine di unire i punti di forza e ridurre i costi di operazione, ma non sono ancora state prodotte soluzioni impiantistiche applicabili.

(Baena-Moreno et al., 2019)

5.2.5 Separazione a membrane

Questa tecnologia sembra essere molto appetibile grazie al basso dispendio energetico, all'alto grado di purezza ottenibile e al minor costo di gestione rispetto alle altre tecnologie analizzate. La separazione si basa sulla dissoluzione e diffusione del gas attraverso membrane di materiali polimerici.

I due composti principali del biogas, anidride carbonica e metano, presentano importanti differenze per forma e dimensione delle molecole:

- La CO_2 ha una forma ellissoidale, con dimensioni $3.03 \text{ \AA} \times 5.35 \text{ \AA}$;
- Il CH_4 invece è assimilabile a una sfera di diametro 3.72 \AA (Richard W. Baker, 2012);

Tali differenze vengono sfruttate utilizzando membrane che lasciano passare i composti di minor dimensione, mentre offrono resistenza al passaggio di molecole di eccessiva grandezza.

Nel corso del tempo sono state prodotte e analizzate membrane di diversa natura:

- Inorganiche: sfruttando le proprietà di materiali metallici (come alluminio, rame, palladio e platino), zeolite e ceramica.

Generalmente queste membrane hanno alte performance di separazione e resistono bene alle alte temperature ma sono difficili da produrre e risultano costose, oltre ad essere fragili;

- Organiche: vengono utilizzati polimeri organici come il policarbonato, l'acetato di cellulosa e il poliestere.

Questi materiali hanno ottime proprietà termiche, chimiche e meccaniche e sono facilmente plasmabili in membrane ma hanno una bassa selettività $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$;

- MMM (Mixed Matrix Membrane): una nuova classe di membrane che consistono in una combinazione di materiali inorganici e organici con l'obiettivo di sommare i vantaggi e superare i limiti delle membrane inorganiche, migliorando la selettività.

Spesso sono composte da una matrice polimerica organica in cui vengono disperse particelle inorganiche come la zeolite o dei nanotubi di carbonio.

In generale, le membrane possono essere costruite stratificando diversi materiali sulla base della composizione del biogas da trattare in modo tale da ottenere la massima efficienza di separazione in base alla tipologia di composto da allontanare (differenti materiali hanno diversa permeabilità nei confronti della natura chimica del composto).

Il risultato finale deve essere una membrana che abbia il più alto tasso di permeazione per l'anidride carbonica e il più basso tasso nei confronti del metano.

Durante il processo di separazione devono essere tenuti in considerazione temperatura, pressione e i coefficienti di assorbimento e diffusione (normalmente questi coefficienti dipendono dalla grandezza delle molecole del composto che deve permeare il materiale e dalle sue cariche, nonché dall'affinità del composto con il materiale della membrana). (Chen et al., 2015)

La separazione tramite membrane viene attuata negli impianti di upgrading in due possibili modalità: Gas-Gas ad alta pressione e Gas-Liquido a bassa pressione.

Nella prima modalità su entrambi i lati della membrana è presente una fase gassosa e la pressione del gas durante tutto il processo deve essere mantenuta tra 20-40 bar.

il biogas subisce l'opportuno condizionamento e successivamente viene compresso e fatto passare attraverso dei moduli di membrane (organizzate in parallelo).

All'interno di questi moduli, i gas dalla più alta permeabilità attraverseranno i materiali e saranno recuperati sul lato opposto della membrana, mentre i composti poco affini (in questo caso vogliamo che sia il metano) che non superano lo strato selettivo, si concentreranno sul primo lato, dove verranno poi recuperati.

Nella seconda modalità si opera a pressione atmosferica e la membrana usata deve presentare uno strato di materiale idrofobico che aiuterà a mantenere una fase liquida di solvente (spesso a base di alkanolammine).

Il biogas e il solvente fluiscono l'uno verso l'altro con il fine di facilitare il passaggio del gas attraverso la fase liquida che potrà così assorbire la CO₂ e separare i due composti.

Il solvente saturo viene facilmente rigenerato in una fase di desorbimento imposta dall'aumento di temperatura.

Questo sistema è sicuramente meno costoso del gas-gas e permette di ottenere un alto livello di purezza del biometano (fino ad un 99%).

In conclusione, la separazione a membrane è una tecnologia di upgrading semplice, facile da installare e applicabile a piccoli impianti senza particolari aumenti di costo.

I limiti risiedono nella somma d'investimento iniziale (leggermente maggiore rispetto alcune delle tecnologie già analizzate) e nella vita utile delle membrane, indicata tra i 5 e i 10 anni e che rende necessario un importante costo ricorrente per sostituirle. (Bauer et al., 2013a)

5.3 Tecnologie chimiche per l'upgrading del biogas

In queste tecnologie viene sfruttata la capacità di alcuni solventi di legare l'anidride carbonica presente in una miscela di gas.

A contatto con il solvente, la CO₂ può creare legami intermolecolari deboli (assorbimento fisico) oppure instaurare dei legami covalenti (vero assorbimento chimico) rendendo la separazione particolarmente efficiente, anche a condizioni di temperatura e pressione atmosferiche.

I processi avvengono solitamente in colonne scrubber, analoghe ai sistemi fisici visti a inizio capitolo, al cui interno solvente e biogas si incrociano in flussi di direzione opposta per facilitare l'estrazione dell'anidride carbonica.

Il solvente da utilizzare durante il processo viene scelto in base alla solubilità di CO₂ e CH₄, con l'obiettivo di avere un composto chimico in cui l'anidride carbonica si dissolva facilmente mentre il metano sia il più recalcitrante possibile a divenire soluto.

Di seguito verranno elencate le tecnologie di upgrading che utilizzano i 3 principali liquidi solventi: soluzioni di ammine, solventi caustici, Sali di amminoacidi. (Abdeen et al., 2016)

5.3.1 Scrubbing con soluzioni a base di ammine

Questo scrubbing chimico è praticato utilizzando solventi a base di ammine come la monoetanolamina (MEA), diglicolammina (DGA), metilidietanolamina (MDEA) e la piperazina (PZ).

Il più utilizzato è a base di MEA che può reagire con la CO₂ disciolta nella soluzione nelle seguenti modalità:

- Via del carbammato $2RNH_2 + CO_2 \rightleftharpoons RNH_3 + RNHCOO^-$
- Via del bicarbonato $RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3 + HCO_3^-$

A mano a mano che la reazione chimica prosegue consumando CO₂, il solvente spinge la dissoluzione di nuova anidride carbonica dalla fase gassosa (per effetto dello sbilanciamento della reazione).

Recenti studi hanno analizzato la possibilità di utilizzare una miscela di MDEA e PZ con lo scopo di velocizzare la reazione e di associare alla rimozione di anidride carbonica anche altre impurità presenti nel biogas come l'idrogeno solforato.

Le 3 sfide nell'utilizzo di questo tipo di solventi sono di ridurre il consumo energetico durante la fase di rigenerazione, inibire la corrosione e prevenire la degradazione delle ammine.

La fase di rigenerazione chiamata anche strippaggio, consiste nel trasferimento del gas disciolto nella fase liquida a quella gassosa.

Questo avviene in una apposita colonna "Stripper" dove il solvente viene portato a temperature di 100-120°C in flusso di vapore per facilitare l'estrazione dell'anidride carbonica.

La degradazione delle ammine avviene quando queste vengono ossidate dai composti presenti nel biogas formando specie chimiche irreversibili.

Questa trasformazione può essere ridotta utilizzando temperature di strippaggio ridotte oppure inserendo composti dalla capacità di inibire l'ossidazione delle ammine come il 2,5-dimercapto-1,3,4-tiodiazolo (DMcT).

Le alte temperature e la degradazione dei composti che costituiscono il solvente aumentano i rischi di corrosione con un conseguente danneggiamento delle strutture metalliche che ospitano il processo di separazione.

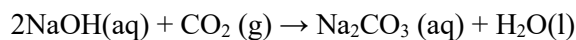
Alcune ricerche hanno provato che è possibile ridurre il consumo energetico durante la fase di rigenerazione e diminuire il potere corrosivo del solvente utilizzando DGA (mantenendo il livello di purezza del biometano al 97,3%).

Ad oggi è sicuramente la tecnologia per l'upgrading chimico del biogas più matura e utilizzata. (Abdeen et al., 2016)

5.3.2 Scrubbing con solventi caustici

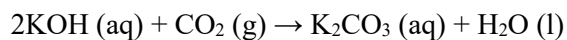
Questi solventi sono soluzioni acquose di idrossido di sodio, di calcio e di potassio, in grado di assorbire efficacemente la CO₂ dalla fase gassosa.

La soluzione più utilizzata e studiata è a base di idrossido di sodio che reagisce con l'anidride carbonica secondo la seguente modalità:



Il processo avviene in opportune colonne contenenti ugelli che hanno il compito di ridurre il solvente in un finissimo spray, in modo tale da massimizzare il tasso di cattura della CO₂ e ridurre le pressioni utilizzate.

Le soluzioni a base di idrossido di potassio, utilizzate in sistemi analoghi a quello visto per l'idrossido di sodio, risultano più costose ma hanno il vantaggio di produrre carbonato di potassio (K₂CO₃), molto richiesto dalle industrie chimiche.



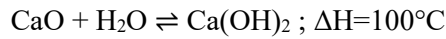
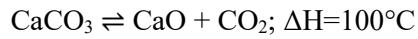
La rigenerazione di questi solventi, a confronto di quelli a base di ammine, risulta decisamente più complessa e spesso non necessaria vista la richiesta dei composti di risulta da parte delle industrie chimiche.

Per estrarre l'anidride carbonica dal solvente esausto e rigenerare NaOH, si rendono necessarie temperature vicine agli 800°C, rendendo questa via poco conveniente.

La strategia più ragionevole è quella di trattare il bicarbonato di sodio con idrossido di calcio (Ca(OH)₂) a temperatura di 100°C



Il carbonato di calcio (CaCO_3) così prodotto può essere più facilmente gestito nella fase di rigenerazione di seguito elencata, dove la CO_2 può essere rilasciata in forma gassosa:



I solventi a base di idrossido di potassio possono essere rigenerati in modo analogo.

Una delle criticità di questo sistema risiede nell'utilizzo della calce (idrossido di calcio) che viene prodotta dalle industrie con un non trascurabile impatto ambientale, e che sta spingendo la ricerca di un composto a base di calcio proveniente dagli scarti delle industrie (necessità di un approccio ecologico).

Di seguito sono riassunti alcuni casi pratici pubblicati di upgrading con solventi caustici:

Tabella 5-1 casi pubblicati che utilizzano solventi caustici e loro performance

	Solvente utilizzato	Biogas iniziale	Condizioni operazione	Biometano finale	Fonte
1	KOH al 53%	CH ₄ = 50% CO ₂ =45% N ₂ =5%	T=45°C	CH ₄ = 97% CO ₂ = 3%	(Lombardi et al., 2011)
2	NaOH 0,4% Ca(OH) ₂ 0,74%	CH ₄ =53,1% CO ₂ =56,8% H ₂ S= 2150 ppm	T=30°C 0,1 MPa	CH ₄ = 95,5% CO ₂ = 4,5% H ₂ S=0	(Tippayawong & Thanompongchart, 2010)
3	NaOH 10%	CH ₄ =60% CO ₂ =40%	T=30°C 0,1 MPa	CH ₄ =94% CO ₂ =6%	(Zhao et al., n.d.)

5.3.3 Scrubbing con Sali di aminoacidi

Convenzionalmente, gli aminoacidi vengono neutralizzati da idrossido di potassio per ottenere dei Sali di aminoacidi (AAS), questa reazione è alla base della più recente tipologia di solvente utilizzata nei processi di upgrading del biogas.

Grazie alla loro natura ionica, gli AAS reagiscono con la CO₂ in modo molto simile alle ammine, ma presentano minore volatilità che si traduce in una minore perdita di solvente durante il processo di rigenerazione.

Altri vantaggi nell'utilizzo di questi Sali sono:

- Resistenza alla degradazione ossidativa
- Biodegradabilità (vantaggio dal punto di vista ambientale)
- Alta selettività CO₂/CH₄ (due volte maggiore di quella della MEA)

Gli AAS risultano però più costosi e con un peso molecolare maggiore dei normali solventi e richiedendo impianti di maggiori dimensioni.

Diversi studi hanno constatato che i Sali di amminoacidi maggiormente adatti a questo tipo di processo sono Sali di potassio di taurina, di glicina e di sarcosina.

Sono stati studiati Sali di amminoacidi a base di ammine, ottenuti per esempio neutralizzando la sarcosina con 3-metilammina-propilammina (MAPA) ottenendo un solvente dalle prestazioni migliori rispetto ai comuni sali a base di potassio.

Il processo di upgrading è del tutto simile a quello praticato usando solventi caustici, ottenendo Biometano puro al 99%, a condizioni di operazione prossime a quelle ambiente.

Le tecnologie a base di AAS rimangono però ancora poco utilizzate e richiedono ulteriori sforzi da parte della ricerca e di analisi tecnico-economiche maggiormente dettagliate. (Abdeen et al., 2016)

5.4 Tecnologie Biologiche per l'upgrading del biogas

Le strategie di upgrading viste finora, seppur largamente praticate a livello mondiale, continuano ad avere due principali criticità.

Da un lato queste tecnologie richiedono l'utilizzo di energia elettrica, spesso ottenuta con un impatto ambientale non trascurabile.

Dall'altro il costo del processo di upgrading rappresenta il 30% del costo del biometano, un valore troppo alto per le richieste del mercato.

Davanti alle criticità proposte, le tecnologie biologiche di upgrading del biogas sembrano avere un alto potenziale e potrebbero vincere diverse sfide proposte per il raggiungimento della neutralità carbonica. (Bose et al., 2019)

Queste tecnologie di recente studio si basano sul trasferimento dell'anidride carbonica dal biogas ad un sistema microbiologico in grado di ridurla chimicamente.

Questo processo può avvenire in modalità differenti a seconda della tecnica e dei processi biochimici sfruttati.

In generale identifichiamo tecnologie di upgrading biologico di tipo:

- Chemioautotrofico
- Fotosintetico
- Desorbimento

Verranno trattate anche tecnologie sperimentali ancora in fase di studio come la dissoluzione enzimatica e la riduzione fermentativa. (Muñoz et al., 2015)

5.4.1 Upgrading chemioautotrofico

In questo processo, grazie ai batteri metanogeni idrogenotrofi, l'anidride carbonica contenuta nel biogas viene ridotta a metano, sfruttando l'idrogeno molecolare.

La reazione di riduzione è la seguente:



Solitamente la metanogenesi chemioautotrofica avviene per mezzo dell'attività metabolica di batteri dei generi *Methanobacterium* sp., *Methanobrevibacter* sp., *Methanoculleus* sp., *Methanothermobacter* sp., e molti altri.

L'idrogeno richiesto da questa via metabolica, non presente naturalmente nella miscela di gas della biodigestione se non in minuscole dosi, deve essere introdotto artificialmente e può essere ottenuto mediante scissione elettrochimica dell'acqua, alimentata preferibilmente da fonti di energie rinnovabili (E.g. Fotovoltaico, eolico ecc.).

Generalmente, nella tecnologia Power-to-Gas, gli eccessi di energia elettrica proveniente dalle tipiche fluttuazioni delle fonti rinnovabili, vengono sfruttati per trasformare energia in idrogeno, il quale può essere immagazzinato e utilizzato all'occorrenza.

Un'alternativa a questa tecnologia ancora difficilmente praticabile per via delle difficoltà di gestione dell'idrogeno, potrebbe essere quella di sfruttare l'elettrolisi per praticare metanazione.

In questo caso si parla di Power-to-Methane e sembra essere una valida alternativa per via della facilità di stoccaggio del gas e delle sue ampie utilizzazioni.

Ad ogni modo, il processo di metanogenesi può essere svolto in due modalità:

- In situ: l'idrogeno viene inserito direttamente all'interno del biodigestore dove la produzione di biogas e il suo upgrading avvengono in concomitanza.

Questa pratica ha il rischio di innalzare il pH dell'ambiente, con un conseguente squilibrio dell'attività microbiologica e una diminuzione della quantità di metano prodotta.

Al vantaggio di dover solamente convertire il preesistente reattore (e quindi di sostenere investimenti economici ridotti), bisogna sopperire all'alterazione del pH creando diete del biodigestore contenenti materia organica acida (come, per esempio, gli scarti caseari).

Questa tipologia di upgrading non è in grado da solo di produrre un biometano con le caratteristiche richieste dalla legislazione, necessitando quindi di essere accoppiata ad un secondo sistema fisico o chimico di upgrading.
- Ex situ: in questo caso, il biogas prodotto viene introdotto in un apposito reattore di biometanazione dove l'ambiente viene arricchito di idrogeno.

I batteri contenuti del reattore attueranno le normali reazioni di metanogenesi sfruttando H_2 e la CO_2 presente nel biogas.

Chiaramente questa tipologia non è strettamente collegata alla digestione anaerobica e quindi risulta molto più controllabile.

La metanogenesi ex situ rimane la più attuata, nonostante il costo maggiore e la necessità di costruire un reattore secondario.

Recentemente si sta valutando la possibilità di arricchire l'ambiente del reattore con gas "alternativi", ovvero gas ricchi di CO_2 diversi dal biogas.

Possono essere usati gas di scarico proveniente dalle industrie migliorando così la loro carbon footprint.

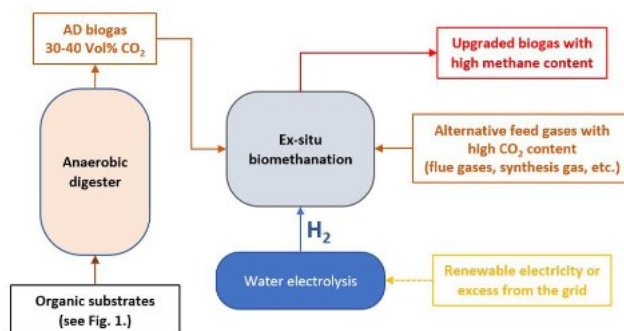


Figura 5-4 Schema di upgrading biologico ex situ (Bálint Lóránt1, 2022)

Le tecnologie di upgrading in-situ risultano economicamente vantaggiose per piccoli impianti, con produzioni di biogas inferiori ai 500 m³/giorno, ma hanno sicuramente bisogno di essere accoppiate a sistemi dalla migliore efficienza, nel caso in cui l'obiettivo finale sia quello di ottenere biometano.

Le soluzioni ex-situ invece, risultano più che sufficienti per l'ottenimento di un prodotto altamente concentrato, ma sono costose e richiedono impianti di elevata grandezza, oltre che un prezzo dell'energia elettrica contenuto (la competitività economica di questa tecnologia è altamente legata al prezzo di mercato dell'elettricità). (Bálint Lóránt1, 2022)

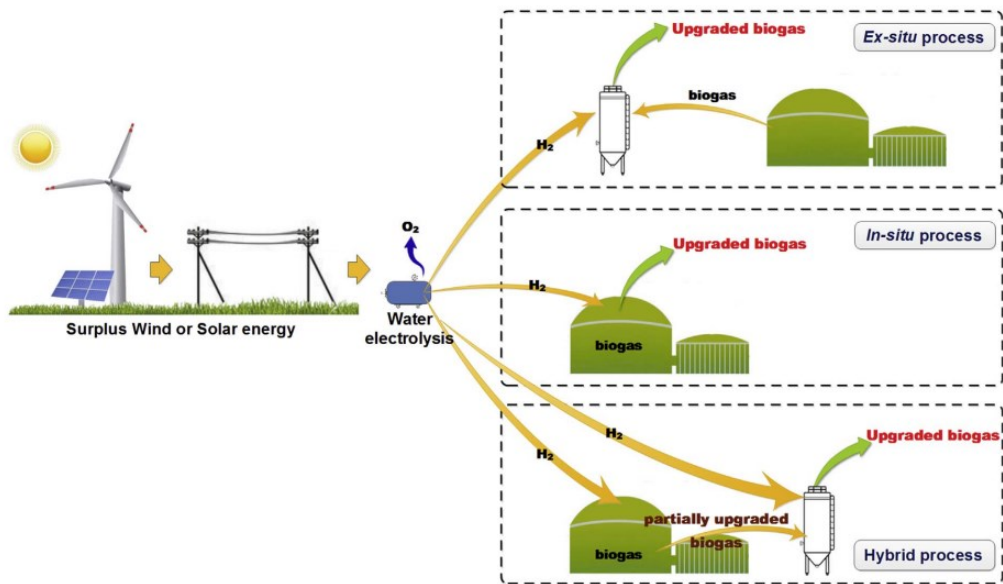


Figura 5-5 tecnologie di upgrading biologico in-situ, ex-situ e ibrido (Angelidaki et al., 2018)

5.4.2 Upgrading fotosintetico

L'upgrading fotosintetico è un metodo biologico alternativo per la sottrazione della CO_2 , e quindi, per la valorizzazione del biogas.

Questa tecnologia di upgrading sfrutta le proprietà degli organismi fotosintetici di trasformare l'energia solare in energia chimica, utilizzata per dismutare l'acqua e ottenere potere riducente. Durante il ciclo di Calvin, la CO_2 ambientale viene prelevata dall'ambiente e fissata su composti organici con lo scopo di produrre zuccheri o più generalmente scheletri carboniosi, necessari all'organismo per la sua crescita. (Raines, 2003)

In questi impianti, vengono costruiti dei fotobioreattori dove vengono coltivati microrganismi fotoautotrofici come i cianobatteri o le microalghe, necessari per la cattura dell'anidride carbonica.

I reattori "aperti", come gli stagni algali (HRAP: High Rate Algal Pond) sono le strutture più semplici e meno costose da costruire ma hanno un tasso di cattura della CO₂ ridotto e un consumo di risorse naturali elevato.

Invece, i reattori chiusi, come i fotobioreattori tubulari, sono considerati molto più efficienti e richiedono meno spazio e meno consumo di acqua, ma risultano dispendiosi sia nell'investimento iniziale che nei costi di operazione.

La possibilità di utilizzare luci artificiali, controllando lunghezza d'onda della radiazione luminosa e fotoperiodo risulta vantaggiosa rispetto all'utilizzo della luce solare.

In entrambi i casi, durante il processo di upgrading, il biogas viene iniettato direttamente all'interno del fotobioreattore oppure può entrare in una colonna di assorbimento dove il solvente è rappresentato dal liquido colturale, in ricircolo con il fotobioreattore.

Alla fine del processo si ottiene un prodotto con una concentrazione di metano fino al 97%, la quale dipende dal tipo di reattore e dalle specie di organismi fotosintetici selezionate.

È preferibile la coltura di popolazioni microbiologiche miste, utilizzando per esempio alghe del genere *Chlorella* sp o *Spirulina* sp con dei cianobatteri del genere *Arthrospira* sp.

In aggiunta è consigliato la coltura di batteri solfo-ossidanti che possono risolvere il problema della produzione di ossigeno dovuta alla fotosintesi e utilizzarlo per ossidare i composti dello zolfo come l'idrogeno solforato.

Un prodotto secondario prezioso di questo sistema di upgrading sono le masse algali, che possono essere recuperate quando sovrabbondanti e utilizzate o vendute per ampi utilizzi come:

- Dieta del biodigestore
- Produzione di oli
- Alimentazione umana e zootecnica (in particolare per *Spirulina* sp.)
- Produzione di biocarburanti

(Angelidaki et al., 2018)

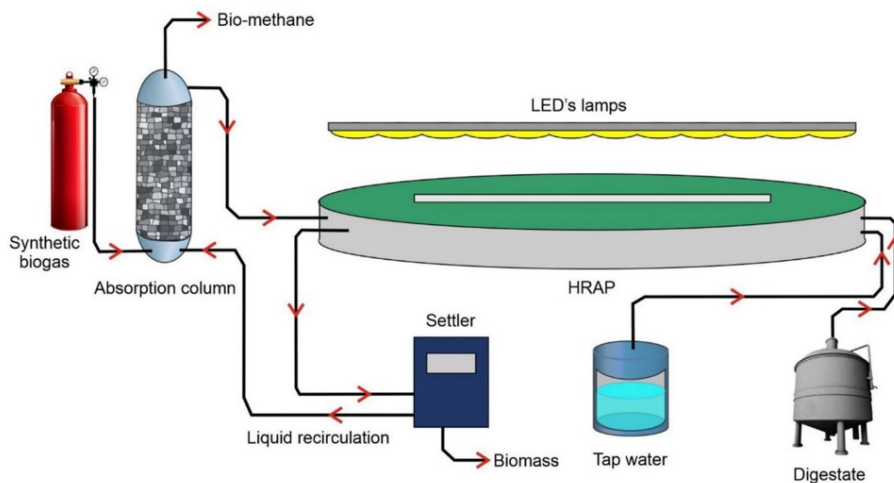


Figura 5-6 Schema di upgrading fotosintetico con sistema HRAP (Ahmed et al., 2021)

5.4.3 Upgrading mediante desorbimento

Questa innovativa tipologia di upgrading, ancora in corso di sviluppo, sfrutta la maggior solubilità in acqua dell'anidride carbonica rispetto al metano con principi diversi da quelli dello scrubbing standard.

Alla normale configurazione di un biodigestore, si aggiunge un'unità esterna di desorbimento in comunicazione con il reattore.

La fase liquida del biodigestore ricircola continuamente all'interno dell'unità di desorbimento, mentre un flusso di aria in pressione, responsabile dello strippaggio dei composti disciolti, fluisce controcorrente allontanandoli.

Questo tipo di separazione è definita "quasi-selective", poiché oltre alla CO_2 e a H_2S , viene rimossa anche una parte di metano disciolta nel liquido fermentativo.

Nelle prove di laboratorio si sono raggiunte percentuali di purezza in metano pari all'87%, con perdite del 8%. In una recente pubblicazione di Luo et al. (Luo et al., 2014), l'aggiunta di una membrana selettiva ha permesso di ottenere un biometano con il 95% di purezza. (Muñoz et al., 2015)

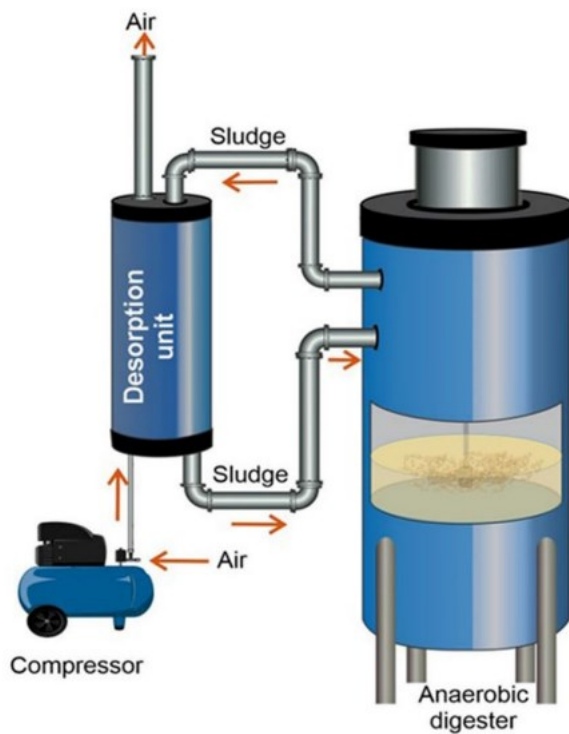
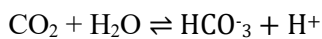


Figura 5-7 Configurazione impianto con unità di desorbimento (Ahmed et al., 2021)

5.4.4 Upgrading per dissoluzione enzimatica

Di recente studio, la dissoluzione enzimatica sfrutta la capacità dell'enzima anidrasi carbonica (appartenente alla classe delle liasi, N° EC: 4.2.1.1) di catalizzare la reazione tra anidride carbonica e acqua a formare H_2CO_3 (acido carbonico) secondo la reazione:



Questo enzima è naturalmente presente nel sangue e nei mesofilli delle piante C4 e rappresenta un composto chiave nel trasporto della CO_2 attraverso i vasi. (Chegwidden D Carter & Edwards, 2000)

Riprodotta artificialmente e utilizzato negli impianti di produzione di biogas, è responsabile dell'immobilizzazione dell'anidride carbonica presente nella fase gassosa, permettendo di ottenere un biometano con il 99% di purezza.

Questa tecnologia risulta ancora di difficile applicazione per via del costo eccessivo per la produzione dell'enzima e per la sua breve vita utile. (Muñoz et al., 2015)

5.4.5 Riduzione fermentativa

La valorizzazione del biogas mediante i processi di upgrading può essere ottenuta grazie alla capacità di alcuni microrganismi di utilizzare l'anidride carbonica come fonte di carbonio durante alcune attività fermentative.

Alcuni batteri, come *Actinobacillus succinogenes*, *Mannheimia succiniciproducens* e *Anaerobiospirillum succiniciproducens* possono fissare la CO₂ presente nel biogas su degli zuccheri semplici (ma anche su disaccaridi come fruttosio e lattosio) producendo acido succinico, un composto intermedio importante nel loro metabolismo energetico.

In un caso studio pubblicato su "Environmental Science & Technology" (Gunnarsson et al., 2014) partendo da un biogas con una percentuale di metano del 60% si è ottenuto prodotto finale con il 95,4% di purezza, dimostrando risultati promettenti. (Muñoz et al., 2015)

5.5 Analisi Comparativa delle Tecnologie di Upgrading

Ad oggi le tecnologie di upgrading fisico-chimiche, dette anche "convenzionali", sono sfruttate nella quasi totalità degli impianti di produzione di biometano presenti nel mondo.

La tecnologia più utilizzata negli impianti di upgrading è il water scrubbing, a cui seguono scrubbing chimico e separazione a membrane.

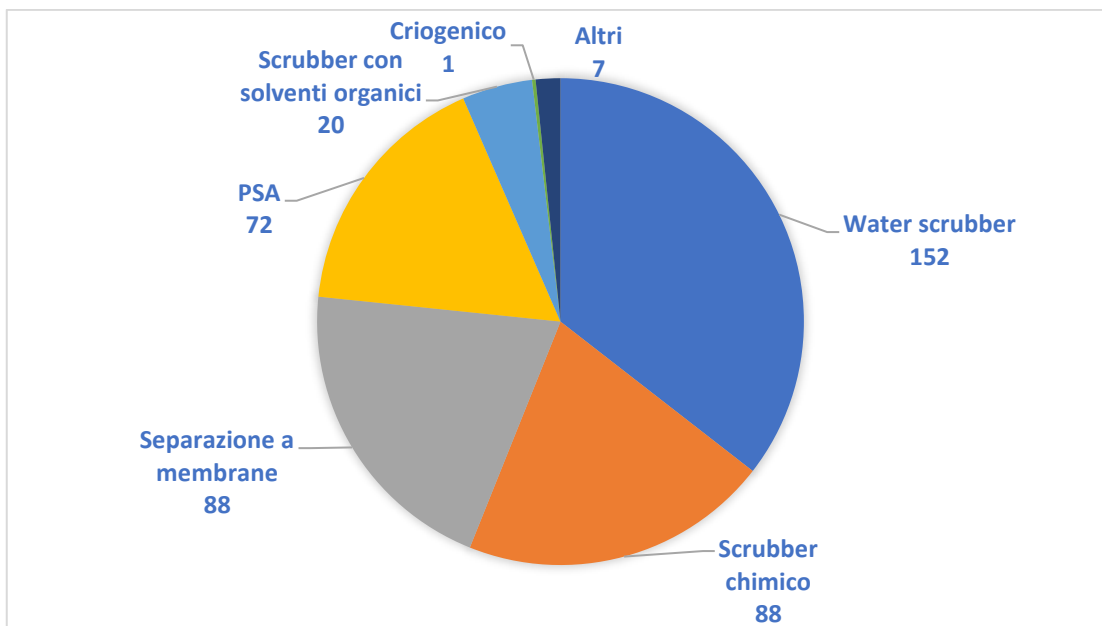


Figura 5-8 Numero di impianti in Europa per tecnologia di upgrading(Khan et al., 2021a)

Come si può osservare in figura 5-8, le tipologie di impianto presenti sul territorio europeo sfruttano nella maggior parte dei casi tecnologie considerate mature e consolidate.

L'interesse verso la separazione mediante membrane è aumentato negli ultimi dieci anni passando da un 8% nel 2012 (Bauer et al., 2013b) ad un 20%.

Anche l'utilizzo di solventi organici, fino a qualche tempo fa considerata non praticabile, sta gradualmente acquisendo fiducia da parte del mercato, rappresentando un 4,6% delle tecnologie sfruttate sul totale. (Khan et al., 2021a)

Le tecnologie di upgrading biologiche non sono attualmente applicabili ad impianti reali, per via di una moltitudine di variabili di natura abiotica e biotica che devono essere ancora approfondite con la sperimentazione, ma la speranza è che diventino una valida alternativa in un futuro prossimo.

5.5.1 Parametri per il confronto tra tecnologie di upgrading

Quando vengono comparate tecnologie di upgrading, il parametro più importante è sicuramente la purezza del prodotto finale.

Un biometano che non soddisfa i requisiti minimi per il suo utilizzo è frutto di un processo di upgrading che ha fallito nella valorizzazione del biogas di partenza e che non può essere praticato dalle aziende.

Le tecnologie attualmente sfruttate e confrontate nella **tabella 5-2** superano tutte il 96% di purezza in metano, alcune avvicinandosi anche al 100%, rendendo il prodotto finale utilizzabile in qualsiasi dei destini possibili (incluso l'utilizzo come combustibile per veicoli). È altrettanto vero che un processo di upgrading il cui costo supera il valore del prodotto finale è da considerarsi un fallimento alla stregua dell'insufficiente purezza.

Il costo delle tecnologie di upgrading può essere rappresentato da tre parametri:

- Perdite di CH₄: Può essere un costo occulto non trascurabile, rappresentato da quella percentuale di metano che viene separato insieme alla CO₂;
- Costi d'investimento: Sono la somma dei costi di costruzione ed installazione delle tecnologie;
- Costi di operazione: includono i costi energetici e il costo delle materie prime utilizzate (come, per esempio, l'acqua e i solventi).

Sebbene in tutte le tecnologie di upgrading confrontate sia sempre consigliato di imporre al biogas un processo di pulizia preventivo, può essere utile indicare alcune alternative in cui la rimozione dell'H₂S avviene in concomitanza con la CO₂.

Temperatura e pressione di esercizio sono due parametri interessanti al fine di indicare le condizioni di lavoro per programmare le strategie e le tecnologie necessarie alla loro gestione (Come compressori, scambiatori di calore e tubazioni adeguate alle alte pressioni).

È inoltre interessante valutare la quantità di consumabili che i diversi processi di upgrading necessitano, al di là del loro costo che è già stato considerato nel costo di operazione, per valutare e programmare approvvigionamento e smaltimento.

Questo parametro indica quindi i solventi utilizzati dalle varie tecnologie (come l'acqua o i solventi chimici), oltre che altri coadiuvanti tecnologici come gli antischiumogeni.

Infine, il prodotto finale di quasi tutte queste tecnologie è un biometano gassoso, ma la separazione criogenica permette di ottenere LBM, un prodotto liquido particolarmente

richiesto dal settore dell'autotrasporto pesante, e che sembra rendere il costoso processo conveniente. (Bauer et al., 2013b)

5.5.2 Tabella comparativa tecnologie convenzionali e commento

A parità di grado di purezza in metano, le tecnologie maggiormente sfruttate sono quelle che comportano costi minori.

Al water scrubbing seguono per ridotti costi lo scrubbing con solventi chimici (il cui costo dipende notevolmente dal solvente utilizzato) e la separazione a membrane.

	Water scrubbing	Scrubbing chimico	P S A	Scrubbing con solventi organici	Separazione Criogenica	Separazione a membrane
Purezza CH ₄	++	+++	++	++	+++	++
Perdite CH ₄	--	+/-	+	--	-	+
Costo investimento	+	+	-	-	-	+
Costi di operazione	+	--	--	--	---	--
Pressione di esercizio	-	-	-	+	--	+
Temperatura	+	--	+	--	---	+
Co-rimozione H ₂ S	x	x	+/-	+/-	+	+/-
Consumabili	-	--	+/-	--	+	+/-
Biometano liquido	x	x	x	x	+	x

+ Indica un livello di positività nel parametro che descrive, in relazione alle altre tecnologie confrontate

- Indica un livello di negatività nel parametro che descrive, in relazione alle altre tecnologie confrontate

+/- Indica un valore intermedio.

x Indica l'impossibilità di esecuzione

N.B. in "Co-rimozione H₂S", +/- rappresenta la possibilità di esecuzione con opportuni accorgimenti

Tabella 5-2 Comparativa tecnologie di upgrading ((Khan et al., 2021a);(Angelidaki et al., 2018);(Ahmed et al., 2021);(Rafiee et al., 2021b)

Anche il costo di investimento è utile se rapportato alla scala dell'impianto.

Lo scrubbing con solventi organici risulta costoso in piccoli e medi impianti, mentre converge con le precedenti tecnologie su grandi impianti.

Il costo di investimento specifico delle tecnologie di separazione a membrana è invece ridotto sulle medie dimensioni ma non sembra beneficiare delle economie di scala.

La separazione criogenica è sicuramente la tecnologia più costosa tra quelle analizzate ma il prodotto liquido finale sta catturando sempre più interesse da parte del mercato e sembra rendere il processo in alcune situazioni vantaggioso.

La possibilità da parte di alcune soluzioni di upgrading di rimuovere in contemporanea anche l'acido solfidrico è da considerarsi un'importante risorsa visto che permette di risparmiare notevoli costi durante la fase di pulizia del biogas.

Particolare attenzione viene posta sulle tecnologie che prevedano l'utilizzo ridotto di materie prime e in questo la separazione a membrane e la separazione criogenica sembrano essere valide proposte.

Inoltre, la possibilità per alcune configurazioni di ottenere CO₂ pura da vendere come prodotto secondario sta acquisendo sempre più importanza. (Bauer et al., 2013b)

5.5.3 Tecnologie di upgrading alternative

Attualmente le tecnologie convenzionali, usate nel 99% dei casi, risultano molto costose.

Il diffusissimo water scrubbing comporta un consumo di acqua notevole, un bene divenuto sempre più prezioso, soprattutto negli ultimi anni.

Le tecnologie di scrubbing che utilizzano solventi, oltre a richiedere un dispendio energetico notevole per la loro rigenerazione, comportano delle criticità dovute dalle proprietà corrosive di questi composti (come i solventi a base di ammine).

Inoltre, la separazione mediante membrane risulta costosa per via della breve vita utile delle membrane che devono essere periodicamente sostituite e smaltite.

La CO₂ separata durante questi processi è spesso ricca di impurità e non può essere valorizzata come prodotto secondario (vendendola per esempio alle industrie chimiche) ma deve essere rilasciata in atmosfera, aumentando l'impatto ambientale della produzione.

Per questi motivi l'attenzione della ricerca sta mirando verso soluzioni impiantistiche ibride che mettano in comunione tecnologie diverse al fine di migliorare il bilancio dei pro e contro.

Sono state sperimentate soluzioni che sfruttano le membrane di separazione in alcune valide tecnologie come il water scrubbing e la separazione criogenica, osservando un aumento generale dell'efficienza e una riduzione dei costi di operazione. (Khan et al., 2021a)

Le tecnologie biologiche di upgrading, considerate ancora come emergenti, avranno per molti il ruolo di risolvere le principali problematiche delle soluzioni convenzionali.

Seppur queste tecnologie siano ancora lontane dalla loro applicabilità su larga scala, le energie della sperimentazione si stanno concentrando per renderle disponibili al mercato nel futuro più prossimo possibile.

Come si può osservare in tabella 5-3, l'upgrading chemioautotrofico, anche grazie all'alta purezza in metano raggiungibile, è la tecnologia biologica più matura tra quelle studiate e si pensa che un aumento nell'efficienza del processo di idrolisi per ottenere idrogeno possa rendere questa via finalmente percorribile su larga scala. (Khan et al., 2021b)

	Chemioautotrofico	Fotoautotrofico	Fermentativo
<i>Purezza CH₄</i>	>96%	90%	95%
<i>Temperatura</i>	30-88°C	15-35°C	25-30°C
<i>Co-rimozione H₂S</i>	Si	Si	No
<i>Vantaggi</i>	Ridotti costi di investimento; adattabile in soluzioni in-situ, Power-to-methane	Produzione valorizzabile di alghe; impatto ambientale positivo	Minimo consumo energetico
<i>Criticità</i>	Aumento del pH; elevato costo dell'idrogeno	Gestione dell'ossigeno prodotto; controllo lunghezza d'onda della luce	Lunghi tempi di processo

Tabella 5-3 Tecnologie di upgrading biologiche a confronto (Khan et al., 2021a)

L'upgrading fotoautotrofico, insieme alla riduzione fermentativa, sembrano risolvere molti problemi delle tecnologie convenzionali come il consumo energetico, riducendo quindi i costi del processo, ma la purezza del biometano finale risulta ancora insufficiente se non accoppiati ad altre soluzioni impiantistiche.

L'attuale sfida principale è quella di riuscire a portare queste tecnologie biologiche dalle scale di laboratorio ad impianti piloti o a larga scala, gestendo con successo un elevata quantità di parametri biotici e abiotici anche in condizioni ambientali reali differenti.

CONCLUSIONI

In questo studio sono raccolte, elencate e descritte le soluzioni impiantistiche disponibili per il processo di Upgrading del biogas.

Attualmente le tecnologie di upgrading fisiche e chimiche sono largamente sfruttate su impianti di larga scala, dove lo scrubbing e la separazione a membrane sono le principali soluzioni sfruttate dal settore.

Nel tempo, soprattutto grazie alla ricerca, è aumentata la fiducia verso nuove tecnologie e ora anche la separazione criogenica sta timidamente prendendo piede nel mercato.

Molti di questi processi rimangono però particolarmente energivori e necessitano di materie prime e agenti chimici che vanno inevitabilmente a pesare sul costo di utilizzo del biometano in sostituzione al gas naturale.

Su questo tema le tecnologie biologiche sembrano poter ridurre i costi di trasformazione ma queste sono ancora considerate emergenti e necessitano di ulteriori sforzi nella sperimentazione.

L'upgrading chemioautotrofico appare come la strategia biologica più matura e ci si aspetta che lo sviluppo nel breve futuro di elettrolizzatori dalle ridotte dimensioni e dalle migliori prestazioni possa rendere finalmente questa tecnologia applicabile su larga scala.

Analizzando il quadro normativo nazionale, in linea con le politiche europee, è emersa con chiarezza la necessità di una risorsa come il biometano, utile tra gli strumenti necessari per il raggiungimento degli obiettivi della transizione energetica, soprattutto nei settori difficilmente elettrificabili.

Dopo alcuni anni di incertezza e con politiche di incentivazione che non sono sempre state efficaci, sembra che ora, grazie al nuovo DM Metano, le risorse vengano efficientemente erogate ai soggetti che vogliono investire in questo settore.

BIBLIOGRAFIA

- Abdeen, F. R. H., Mel, M., Jami, M. S., Ihsan, S. I., & Ismail, A. F. (2016). A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading. In *Chinese Journal of Chemical Engineering* (Vol. 24, Issue 6, pp. 693–702). Chemical Industry Press. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.05.006>
- Ahmed, S. F., Mofijur, M., Tarannum, K., Chowdhury, A. T., Rafa, N., Nuzhat, S., Kumar, P. S., Vo, D. V. N., Lichtfouse, E., & Mahlia, T. M. I. (2021). Biogas upgrading, economy and utilization: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 19, Issue 6, pp. 4137–4164). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01292-x>
- Angela Stent. (2019). *Putin's World*.
- Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., & Kougias, P. G. (2018). Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. In *Biotechnology Advances* (Vol. 36, Issue 2, pp. 452–466). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>
- Baena-Moreno, F. M., Rodríguez-Galán, M., Vega, F., Vilches, L. F., Navarrete, B., & Zhang, Z. (2019). Biogas upgrading by cryogenic techniques. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 17, Issue 3, pp. 1251–1261). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00872-2>
- Bálint Lóránt¹, G. M. T. (2022). View of Current Status of Biological Biogas Upgrading Technologies. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*.
- Bauer, F., Persson, T., Hulteberg, C., & Tamm, D. (2013a). Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7(5), 499–511. <https://doi.org/10.1002/bbb.1423>
- Bauer, F., Persson, T., Hulteberg, C., & Tamm, D. (2013b). Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7(5), 499–511. <https://doi.org/10.1002/bbb.1423>
- Bharathiraja, B., Sudharsana, T., Jayamuthunagai, J., Praveenkumar, R., Chozhavendhan, S., & Iyyappan, J. (2018). Biogas production – A review on composition, fuel properties,

- feed stock and principles of anaerobic digestion. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 90, pp. 570–582). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.093>
- Bose, A., Lin, R., Rajendran, K., O’Shea, R., Xia, A., & Murphy, J. D. (2019). How to optimise photosynthetic biogas upgrading: a perspective on system design and microalgae selection. In *Biotechnology Advances* (Vol. 37, Issue 8). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.107444>
- Chegwidden D Carter, R. N., & Edwards, Y. H. (2000). *The Carbonic Anhydrases New Horizons ed. by W Introduction to the carbonic anhydrases.*
- Chen, X. Y., Vinh-Thang, H., Ramirez, A. A., Rodrigue, D., & Kaliaguine, S. (2015). Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. In *RSC Advances* (Vol. 5, Issue 31, pp. 24399–24448). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5ra00666j>
- Commissione Europea. (2022). *Piano REPowerEU.*
- Golmakani, A., Ali Nabavi, S., Wadi, B., & Manovic, V. (2022a). Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation. *Fuel*, 317. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123085>
- Golmakani, A., Ali Nabavi, S., Wadi, B., & Manovic, V. (2022b). Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation. *Fuel*, 317. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123085>
- GSE. (2022). *Regole Applicative Al DM biometano.*
- GSE. (2023). *DM Biometano-Allegati e Appendici delle Regole applicative.*
- Gunnarsson, I. B., Alvarado-Morales, M., & Angelidaki, I. (2014). Utilization of CO₂ fixating bacterium *Actinobacillus succinogenes* 130Z for simultaneous biogas upgrading and biosuccinic acid production. *Environmental Science and Technology*, 48(20), 12464–12468. <https://doi.org/10.1021/es504000h>
- Holl, E., Steinbrenner, J., Merkle, W., Krümpel, J., Lansing, S., Baier, U., Oechsner, H., & Lemmer, A. (2022). Two-stage anaerobic digestion: State of technology and perspective roles in future energy systems. In *Bioresource Technology* (Vol. 360). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127633>
- IEA. (2020). *Outlook for biogas and Prospects for organic growth World Energy Outlook Special Report biomethane.*
- Jesus, R. H. G. de, Souza, J. T. de, Puglieri, F. N., Piekarski, C. M., & Francisco, A. C. de. (2021). Biodigester location problems, its economic–environmental–social aspects and

- techniques: Areas yet to be explored. In *Energy Reports* (Vol. 7, pp. 3998–4008). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.06.090>
- Kapoor, R., Subbarao, P. M. V., Vijay, V. K., Shah, G., Sahota, S., Singh, D., & Verma, M. (2017). Factors affecting methane loss from a water scrubbing based biogas upgrading system. *Applied Energy*, 208, 1379–1388. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.017>
- Khan, M. U., Lee, J. T. E., Bashir, M. A., Dissanayake, P. D., Ok, Y. S., Tong, Y. W., Shariati, M. A., Wu, S., & Ahring, B. K. (2021a). Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 149). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111343>
- Khan, M. U., Lee, J. T. E., Bashir, M. A., Dissanayake, P. D., Ok, Y. S., Tong, Y. W., Shariati, M. A., Wu, S., & Ahring, B. K. (2021b). Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 149). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111343>
- Kumar Biswal, B., Huang, H., Dai, J., Chen, G. H., & Wu, D. (2020). Impact of low-thermal pretreatment on physicochemical properties of saline waste activated sludge, hydrolysis of organics and methane yield in anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 297. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122423>
- Lombardi, L., Corti, A., Carnevale, E., Baciocchi, R., & Zingaretti, D. (2011). Carbon dioxide removal and capture for landfill gas up-grading. *Energy Procedia*, 4, 465–472. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.076>
- Lóránt, B., & Tardy, G. M. (2022a). Current Status of Biological Biogas Upgrading Technologies. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 66(3), 465–481. <https://doi.org/10.3311/PPch.19537>
- Lóránt, B., & Tardy, G. M. (2022b). Current Status of Biological Biogas Upgrading Technologies. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 66(3), 465–481. <https://doi.org/10.3311/PPch.19537>
- Luo, G., Wang, W., & Angelidaki, I. (2014). A new degassing membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to achieve in-situ biogas upgrading and recovery of dissolved CH₄ from the anaerobic effluent. *Applied Energy*, 132, 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.059>
- Mishra, A., Kumar, M., Bolan, N. S., Kapley, A., Kumar, R., & Singh, L. (2021). Multidimensional approaches of biogas production and up-gradation: Opportunities and

- challenges. In *Bioresource Technology* (Vol. 338). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125514>
- Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I., & Jeison, D. (2015). A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. In *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 14, Issue 4, pp. 727–759). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9379-1>
- N. Gvosdev, & C. Marsh. (2014). *Russian Foreign Policy*.
- Rafiee, A., Khalilpour, K. R., Prest, J., & Skryabin, I. (2021a). Biogas as an energy vector. In *Biomass and Bioenergy* (Vol. 144). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105935>
- Rafiee, A., Khalilpour, K. R., Prest, J., & Skryabin, I. (2021b). Biogas as an energy vector. In *Biomass and Bioenergy* (Vol. 144). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105935>
- Raines, C. A. (2003). The Calvin cycle revisited. In *Photosynthesis Research* (Vol. 75).
- Ramaraj, R., & Unpaprom, Y. (2016). Effect of temperature on the performance of biogas production from Duckweed. In *Chemistry Research Journal* (Vol. 1, Issue 1).
- Rashed, M., & Mamun, A. (2015). Removal of H₂S and H₂O by Chemical Treatment to Upgrade Methane of Biogas Generated from Anaerobic Co-digestion of Organic Biomass Waste. In *IPASJ International Journal of Mechanical Engineering (IJME)* (Vol. 3, Issue 12). <https://www.researchgate.net/publication/293253929>
- Richard W. Baker. (2012). *Membrane Technology and Applications* (L. John Wiley & Sons, Ed.; Third Edition).
- Roger Kanet. (2019). *Handbook of Russian Security*.
- Signorini A, Rosa S, Massini G, & Lembo G. (n.d.). *Upgrading biologico in situ del biogas in un reattore CSTR ibrido e dinamiche della comunità microbica*.
- Sulewski, P., Ignaciuk, W., Szymańska, M., & Wąs, A. (2023). Development of the Biomethane Market in Europe. In *Energies* (Vol. 16, Issue 4). MDPI. <https://doi.org/10.3390/en16042001>
- Tippayawong, N., & Thanompongchart, P. (2010). Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. *Energy*, 35(12), 4531–4535. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.04.014>
- Uçkun Kiran, E., Trzcinski, A. P., & Liu, Y. (2015). Enhancing the hydrolysis and methane production potential of mixed food waste by an effective enzymatic pretreatment. *Bioresource Technology*, 183, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.033>

Zhao, Q., Leonhardt, E., Macconnell, C., Frear, C., & Chen, S. (n.d.). *Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion*.

SITOGRAFIA

“Da dove proviene il gas dell'UE?” Infografica del Consiglio europeo; 7 febbraio 2023. tratto da <https://www.consilium.europa.eu/it/infographics/eu-gas-supply/>.

“Normative biogas e biometano” tratto dal quadro normativo di Biowaste; da <https://www.biowaste.it/biogas-e-biometano/normative-biogas-e-biometano/>.

“PRODUZIONE DI BIOMETANO - DM 15/9/2022” tratto dalla sezione “Servizi per te” del sito del GSE; da <https://www.gse.it/servizi-per-te/attuazione-misure-pnrr/produzione-di-biometano/accesso-agli-incentivi> .