

POLITECNICO DI MILANO
Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Energetica
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"



**VALUTAZIONE DELLA SOSTENIBILITA'
AMBIENTALE MEDIANTE ANALISI LCA DI UNA
BIO-RAFFINERIA MULTI-PRODOTTO E
OTTIMIZZAZIONE DELLA PRODUZIONE DI BIOGAS**

Relatore:
Prof.ssa Laura Capelli

Co-relatore:
Prof. Giovanni Dotelli

Tesi di Laurea di:
Luca Compagnoni
Matricola: 800642

Anno accademico 2014/2015

RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento sincero è per la Prof.ssa Capelli, che ha creduto in questo lavoro e la cui disponibilità e comprensione, uniti ai preziosi consigli forniti, mi hanno permesso di affrontare tutte le problematiche che si sono presentate durante il lavoro di tesi.

Un sentito grazie va anche al Prof. Dotelli per il suo aiuto fondamentale e le utili chiavi di lettura fornite nello sviluppo dell'analisi LCA effettuata. Grazie inoltre ad Alessandro, per avermi pazientemente aiutato nella comprensione e nell'utilizzo di un software a me inizialmente sconosciuto.

Un ringraziamento particolare va al Dottor Corcos, Stefano, Emanuele, Sandro, Danilo, Ernesto e tutto lo staff della DP Lubrificanti per avermi accolto, per la gentilezza dimostrata e il prezioso aiuto dato durante l'intero periodo di stage. Un grazie speciale soprattutto a Mario, per avermi sempre seguito, aiutato e risposto con pazienza e competenza a tutte le mie innumerevoli domande.

Grazie ai miei genitori, per tutto quello che hanno fatto per me in questi anni, per essermi stati vicini a loro modo e al costante appoggio fornito.

Alla mia preziosissima sorella, per aver sempre creduto in me, per il suo continuo aiutarmi, tranquillizzarmi ed essere sempre presente nel momento del bisogno.

Grazie alla mia nonna per tutte le chiamate di supporto e il suo volermi incondizionatamente bene.

A mio cugino Roby, per le infinite volte in cui mi ha aiutato, per i suoi consigli fraterni, e il suo essermi vicino anche da Londra.

Grazie ad Alex, Miky, Fanto, Edo, Azza, Paolo e Gabriele, per tutto quello che mi avete dato in questi anni, per le indimenticabili esperienze passate insieme, alle chiacchierate serie e non, alle serate che ci sono state e ci saranno.

Grazie a Chiara e Albi, per esserci sempre e per la vostra splendida amicizia.

Grazie a Matteo, Maurizio e Fabio per gli indelebili e avventurosi anni trascorsi in corso Genova 29.

A Matteo, la prima persona che ho conosciuto al Politecnico, un grazie per la sua speciale amicizia, per aver condiviso con me tutte le gioie e i dispiaceri del periodo universitario e avermi fatto sentire sempre a casa.

A Diego, Mary, Mattia, Menca, Tom e Fede, amici grazie ai quali Milano sarà sempre per me un posto felice in cui stare.

Grazie a Simo (El Niño Maravilla), per le innumerevoli cene divertenti e tutti gli utilissimi consigli dispensati.

Un ringraziamento anche ai bianconigli Costa, Gigi, Colo e Riky per aver reso il primo anno di università il più divertente di tutti.

Grazie a Ludo, Ettore, Fabetto, Fred, Pippo e Ale, per aver reso estremamente più piacevole il lungo "soggiorno" al Politecnico.

Grazie a Mich, Anto e Fiore, per la loro amicizia dal primo giorno di Liceo, nonostante i lunghi periodi di eclissi dettati dall'università e dalla distanza.

RIASSUNTO ESTESO

Lo svolgimento del presente lavoro di tesi è stato reso possibile grazie al tirocinio di sei mesi effettuato presso la DP Lubrificanti s.r.l. di Aprilia, una bioraffineria multiprodotto che produce e vende sul mercato quattro tipologie differenti di prodotto, rappresentate da biodiesel, glicerina raffinata, peciosi ed energia elettrica.

Nonostante la versatilità dell'azienda, il prodotto cardine verso cui è maggiormente orientata la produzione è rappresentato dal biodiesel. La peculiarità che contraddistingue l'azienda è la tipologia dei feedstocks utilizzati. La materia prima è, infatti, composta da prodotti costituenti rifiuto come l'olio fritto esausto (di cui l'azienda è raccoglitore autorizzato), da oleine vegetali (Fatty Acid) e, in misura minore, da grasso animale di categoria 1 e 2. Rispetto alla produzione di biodiesel tradizionale a partire da olio di palma, soia, colza, girasole, etc., quella studiata in questo lavoro di tesi presenta caratteristiche di maggiore sostenibilità ambientale ed energetica in quanto la DP Lubrificanti utilizza materiale di scarto non entrando in competizione con colture a scopo alimentare, evitando inoltre l'utilizzo di terreno, pesticidi, risorse ed energia necessari all'ottenimento della materia prima da trattare. Questi aspetti positivi si traducono in una diminuzione delle emissioni di inquinanti e di gas ad effetto serra in atmosfera, riducendo quindi l'impatto ambientale connesso con la produzione del biocarburante. Oltre a questo beneficio è necessario tenere in considerazione anche il vantaggio derivante dalla rivalutazione di materiale altamente inquinante come l'olio fritto esausto e le oleine vegetali, i quali vengono trasformati in un green fuel pregiato soggetto per questo motivo al double counting secondo la normativa europea introdotta con la direttiva 2009/28/CE. Il biodiesel certificato double counting permette ai produttori soggetti all'obbligo di attuare una miscelazione con il combustibile fossile con la metà di biocarburante rispetto a quanto previsto dalla normativa, in quanto tale biocarburante è soggetto a doppio conteggio.

La bioraffineria DPL ha una complessa struttura impiantistica suddivisa principalmente in quattro sezioni: pretrattamento delle cariche in ingresso, transesterificazione degli oli, distillazione glicerina e trattamento delle acque industriali con annessa la digestione anaerobica per la produzione di biogas.

Parte della glicerina prodotta in raffineria e le acque di scarico industriali alimentano il digestore anaerobico per la produzione interna di biogas, il quale viene inviato ad un motore cogenerativo per la produzione di energia elettrica venduta in rete.

Una parte del lavoro di tesi è consistita nell'ottimizzazione della produzione di biogas per massimizzare la quantità di energia elettrica prodotta al fine di incrementare ai massimi livelli il guadagno aziendale reso possibile dall'incentivazione italiana in materia di energia elettrica prodotta da biogas, pari a 280 €/MWh. È stato a tal fine necessario il monitoraggio costante dei parametri

fondamentali del processo anaerobico, quali: temperatura, pH, acidi volatili, COD in uscita dal digestore e azoto ammoniacale. Il tracciamento degli andamenti di questi parametri, confrontati con la portata di glicerina entrante (la portata di acque di scarico è mantenuta costante per esigenze di smaltimento) e con i valori limite presenti in letteratura, ha permesso l'attuazione tempestiva di opportune contromisure per il mantenimento dei valori ottimali della digestione, evitando gravi condizioni di acidosi che avrebbero portato a fermi impianto con conseguenze monetarie non trascurabili. Parametri particolarmente importanti per l'individuazione di principi di acidosi e sovraccarico organico del sistema si sono rivelati essere il pH, gli acidi volatili e l'alcalinità, ma soprattutto il rapporto tra gli ultimi due. Il rapporto tra VFA e alcalinità è infatti indice dello squilibrio a favore della fase acida all'interno del reattore. Un pH in discesa al di sotto del valore di 6,7/6,5, unito ad un rapporto VFA/alcalinità superiore a 0,3 sono stati indice di principi di acidosi. L'immediata riduzione della portata di glicerina in ingresso e del ricircolo, unita all'introduzione di micronutrienti e sostanze in grado di aumentare l'alcalinità e contrastare l'acidità presente nel digestore come urea tecnica e idrossido di calce, hanno costituito le contromisure più efficaci nel contrastare tali principi di acidosi rilevati.

Va inoltre fatto notare che nel mese di dicembre è stato possibile mantenere un carico organico in ingresso su valori superiori ai 70.000 ppm di COD, superando anche la soglia degli 80000, riuscendo a tenere sotto controllo il valore di AGV/alcalinità e mantenerlo al di sotto della soglia di allerta con un valore medio ottimale di pH di 7,08. Nei mesi precedenti, il sistema anaerobico non era mai stato in grado di reggere un carico organico superiore ai 70.000 ppm di COD. La tolleranza dimostrata nel mese di dicembre potrebbe essere in parte dovuta al graduale adattamento dei microorganismi responsabili della digestione anaerobica alla tossicità derivante dagli acidi grassi a catena lunga e sali di iodo tipici della glicerina generata come sottoprodotto nell'industria del biodiesel, come studiato da *Freitas et al.* nel "workshop on anaerobic digestion" del 2011 [38]. Questo graduale incremento di tolleranza alle sostanze tossiche contenute nella matrice di alimento del digestore, se verificato con il prosieguo del costante monitoraggio dei parametri fondamentali, permetterà in futuro di aumentare gradualmente il carico organico in ingresso comportando un aumento del biogas prodotto e quindi dei ricavi per la DP Lubrificanti.

La seconda parte del lavoro di tesi è consistita nella verifica del rispetto dei criteri di sostenibilità in materia di biocarburanti previsti dalla normativa europea 2009/28/CE, la quale prevede risparmi standard di emissioni per il biodiesel prodotto a partire da rifiuti animali e vegetali dell'83% rispetto al combustibile fossile di riferimento.

Allo scopo di certificare l'effettiva sostenibilità ambientale della raffineria, è stata svolta un'analisi LCA (Life Cycle Assessment) sull'anno 2014 utilizzando il software commerciale SimaPro ® (www.pre.nl) sviluppato da Pré Consultants. Il

lavoro è stato eseguito secondo la logica “from cradle to gate”. Sono state quindi calcolate le emissioni e gli impatti derivanti dall’intera filiera di produzione di biodiesel della DP Lubrificanti, dal reperimento delle materie prime in funzione della distanza e della tipologia di trasporto utilizzata, fino allo smaltimento dei rifiuti generati dai vari processi. Sono state invece trascurate tutte le fasi riguardanti le filiere di produzione dei feedstock in quanto costituenti sostanze di rifiuto e scarto. Gli impatti correlati a tutti i chemicals utilizzati in raffineria sono stati calcolati considerando i processi necessari alla produzione di tali materiali, presenti come dati secondari nel database Ecoinvent 3.0 (www.ecoinvent.org), tenendo sempre conto della tipologia e della distanza del trasporto e, in questo caso, anche del packaging utilizzato. Nel lavoro sono stati considerati gli impatti derivanti dall’utilizzo di energia elettrica prelevata dalla rete secondo il mix energetico dello stato italiano, e tutte le emissioni rilevate nei punti segnalati all’interno della DPL. Per la logica dell’analisi svolta, che prevede il calcolo degli impatti fino al cancello aziendale, non sono stati considerati gli impatti derivanti dalla distribuzione e combustione del biodiesel.

Per il calcolo degli impatti associati a 1 MJ di biodiesel prodotto sono stati utilizzati gli ecoindicatori GGP (Greenhouse Gases Protocol), IPCC 2013-100Y (Intergovernmental Panel on Climate Change con orizzonte temporale di 100 anni) e un indicatore creato appositamente per tenere in considerazione solo di gas a effetto serra previsti dalla normativa con il relativo peso attribuito. Per via della molteplicità di prodotti venduti sul mercato dall’azienda, sono stati utilizzati due diversi metodi di allocazione: massica ed economica. L’allocazione economica si è rivelata essere più impattante in termini di emissioni attribuite al biodiesel, in quanto, oltre ad essere quantitativamente di gran lunga il maggiore prodotto dell’azienda, il biodiesel è anche quello che viene venduto ad un prezzo più elevato sul mercato.

Le simulazioni effettuate con le diverse metodologie hanno restituito valori di risparmio di emissioni di CO₂ equivalente sempre in linea con 83% previsto dalla normativa europea rispetto al gasolio fossile.

Il valore medio di risparmio di emissioni tra le tre metodologie applicate è risultato essere pari all’82,6% per l’allocazione economica e dell’83,9% per quella massica. Risultati notevoli se confrontati con i risparmi di emissioni standard forniti dalla normativa europea per le altre filiere di produzione di biocarburanti; in particolare rispetto al 19% previsto per il biodiesel da olio di palma, al 31% per quello da soia, al 38% per quello da colza e al 51% per quello da semi di girasole.

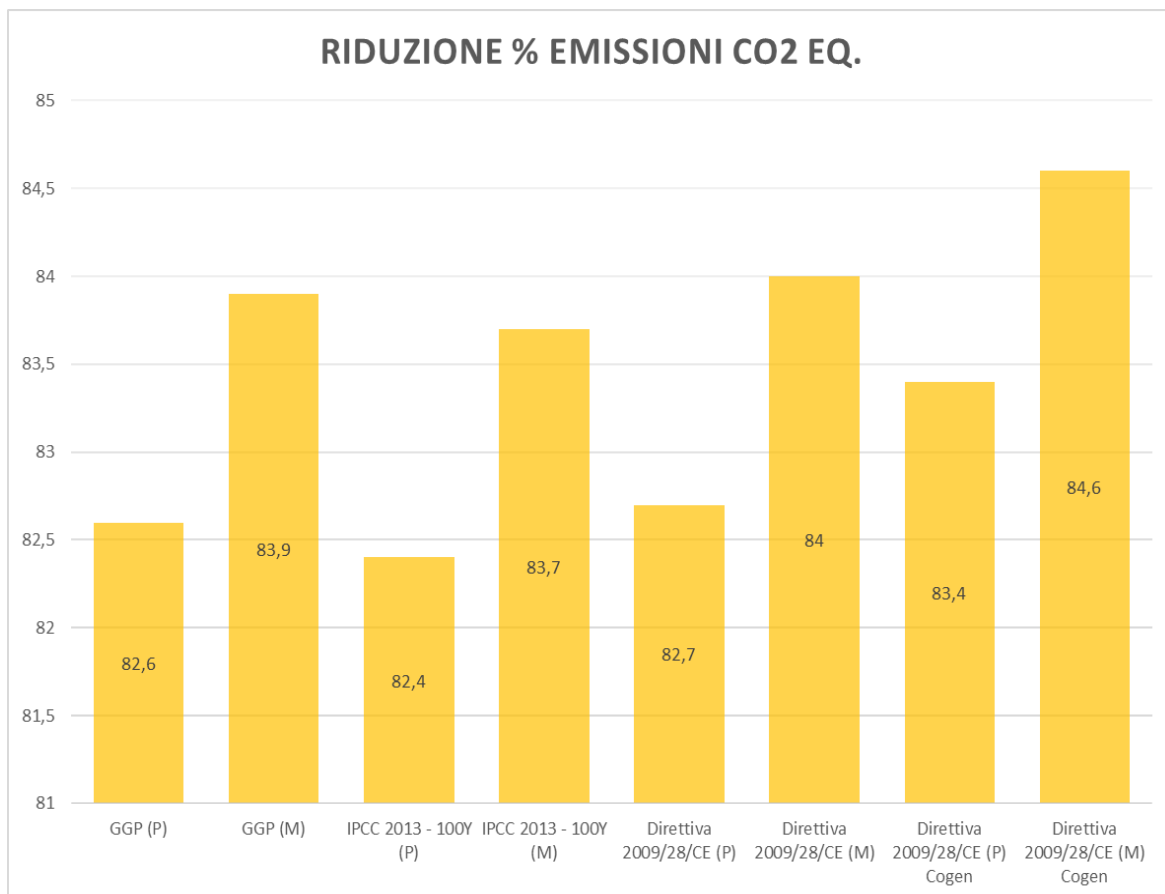


Figura 1: Valori di riduzione percentuale delle emissioni di CO₂ ottenuti secondo le metodologie applicate per i diversi allocamenti

Inoltre, essendo il motore cogenerativo a metano entrato in funzione solo da metà settembre 2014, è lecito attendersi per il 2015 uno scenario di emissioni di CO₂ equivalente ulteriormente inferiore a quello attuale, con valori simili ai risultati riportati nelle simulazioni con il recupero termico dell'altro motore cogenerativo a biogas attivo (ultime 2 colonne a destra in Figura 1), dal quale attualmente non avviene alcun recupero di potenza termica. Sfruttare contemporaneamente il doppio recupero termico del cogeneratore a biogas e a metano, consentirebbe di ridurre ulteriormente il carico richiesto alla caldaia industriale, riducendone gli impatti e incrementando ulteriormente la sostenibilità ambientale del biodiesel prodotto dalla DP Lubrificanti.

ABSTRACT

This dissertation has been made possible thanks to a six-month internship at DP Lubrificanti s.r.l in Aprilia, a multi-product biorefinery which produces and sells biodiesel, refined glycerol, pitch and electricity.

Despite the versatility of this company, its key product is biodiesel. The company prides itself on the feedstock types it uses: indeed, the raw material is made up of waste products such as exhausted cooking oil (the company is licensed for collection), fatty acid and to a lesser extent animal fat cat.1 and 2. Compared to the traditional production of biodiesel starting from palm oil, soy, rapeseed and sunflower, the new innovative production I am going to discuss in my dissertation is more sustainable from both an environmental and energetic point of view: the company DPL makes use of waste materials and does not compete for these resources with food crop. It also avoids using land, pesticides, further resources and energy to obtain the final raw material to be processed. These positive aspects lead to a reduction of emissions and greenhouse gases in the atmosphere and consequently a decrease in the environmental impact associated with biofuel production. Apart from these considerable advantages it is also important to notice that pollutants such as exhausted cooking oil and fatty acid can be converted into refined green fuel, which is subject to the “double counting system”, according to the Renewable Energy Directive (RED 2009/28/CE). The RED allows companies to blend only half of the bio diesel into fossil fuel in order to reach their blending obligations as bio fuel must count double.

The biorefinery DPL has a complex plant structure and is divided into four sections: pre-treatment of materials, transesterification of oils, glycerol distillation and industrial water treatment, as well as the anaerobic digestion to produce biogas. Part of the glycerol produced in refinery and industrial wastewater stoke up the anaerobic digester for the internal production of biogas, which it is sent to a cogeneration engine for the production of electricity sold to the national grid.

One of the key points of my dissertation is related to the streamlining of biogas production in order to maximise the amount of electricity production and boost the company's net income, thanks to the incentives for the biogas production provided under the Italian legislation (280 €/MWh). With this in mind, it has been necessary to constantly monitor the essential parameters of the anaerobic process: temperature, pH value, volatile solids, COD coming out from the digester and ammonium nitrogen. Recording these parameters and comparing them with the glycerol input (wastewater flow has to be stable due to digestion needs) and the usual limit values has allowed the plant operator to counteract the situation and maintain the best limits for digestion; a severe acidosis, which could have led to a temporary closure of the implant and heavy economic losses, has been avoided.

Some parameters have been particularly important to identify the acidosis and the excessive organic load: pH, volatile solids, alkalinity and, above all, the relationship between the last two. Indeed, this relationship reveals a lack of balance which facilitates the acid phase within the reactor.

In particular, two parameters indicated the beginning of the acidosis process: the pH value fell below 6,7/6,5 and the relationship between AGV and alkalinity value was more than 0,3. Two effective countermeasures have been taken: the immediate drop in the glycerol input and recirculation, together with the introduction of micronutrients and substances (as technical urea and calcium hydroxide) in order to increase the alkalinity and hinder the acidity in the digester.

Last December the plant operators managed to keep an organic COD load above 70.000 ppm, exceeding even 80.000; at the same time, they were able to keep the value AGV/alkalinity under control and keep it under the critical threshold with an average pH value of 7,08.

Over the last few months, the anaerobic system had not been able to handle an organic COD load above 70.000 ppm. The tolerance that occurred last December was due to the gradual adjustment of microorganisms (responsible for the anaerobic digestion) to the toxicity deriving from the long-chain fatty acids and iodine salts; as researched by Freitas Et during the workshop on anaerobic digestion in 2011 [38], these ones are typical of the glycerol created as by-product in the biodiesel industry.

If this gradual increased tolerance to toxic substances in the mould supplying the digester is constantly monitored, it will allow a gradual boost of the organic load and as a consequence an increase in the biogas production as well as an important income for DP Lubrificanti.

The second part of my dissertation focuses on the verification of compliance with the EU's biofuels sustainability criteria; the European Directive 2009/28/EC establishes a reduction of emissions by 83% associated with waste vegetable and animal oil biodiesel compared to fossil fuels.

A Life Cycle Assessment analysis has been conducted in order to quantify the environmental sustainability of the refinery in 2014, making use of the leading LCA software SimaPro ® developed by Pré Consultants. The company has used the so-called "cradle-to-gate" approach and it has taken into account the emissions and the impacts associated with the entire biodiesel production chain of DP Lubrificanti, from raw material extraction (according to distance and material transport) until waste disposal generated by different processes.

The stages of the feedstock logistics chain have not been taken into consideration as feedstock represents waste material.

The effects linked to all the chemicals used in the refinery have been calculated considering their manufacturing processes, marked secondary data in the Ecoinvent database; even in this case the packaging, the transport modality and its distance have been examined. In my dissertation I have scrutinized the impacts

of electricity generation collected from the power grid on the basis of the Italian energy mix, as well as all the emissions detected within DPL biorefinery. The impacts of biodiesel distribution and combustion have not been taken into account due to the reasoning behind my analysis (I focused my attention on the effects occurred inside the company's perimeter). Three green growth indicators have been utilised to measure the effects of 1 MJ of biodiesel produced: GGP (Greenhouse Gases Protocol), IPCC 2013-100Y (Intergovernmental Panel on Climate Change- 100 year time horizons) and a brand new indicator which only considers greenhouse effects in accordance with the legislative procedure and weighed by their respective global warming potential.

Two different allocation approaches have been adopted: mass-based and economic-based. The economic-based allocation has proved to have a greater effect in terms of biodiesel emissions because it is not only by far the most commonly produced fuel in the refinery but it is also the most expensive one sold on the market. Simulations were conducted with both approaches and they displayed CO2 emission savings in accordance with the criteria of the EU Directive (83% compared to fossil fuel).

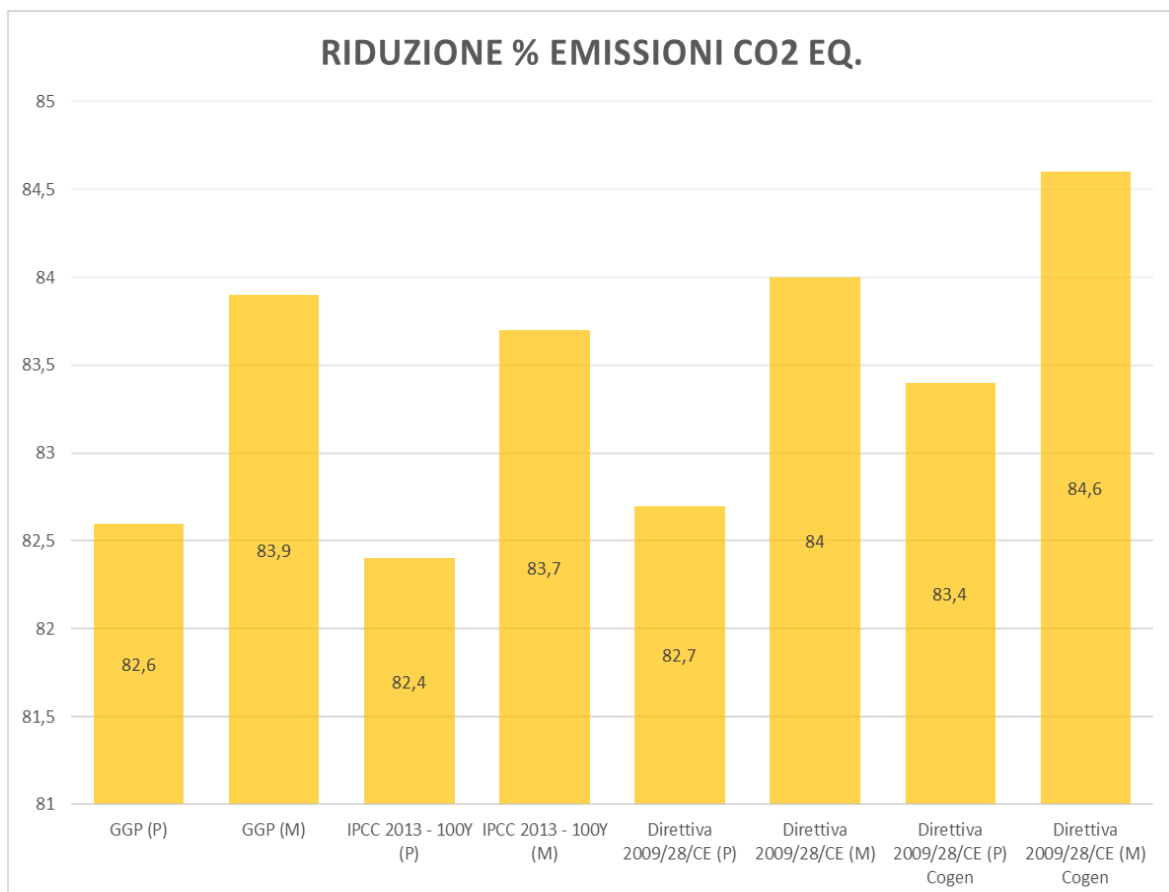


Chart 2: Emissions reduction for different methodologies and allocations

Considering the three green growth indicators, the average emission saving is around 82.6% for the economic-based approach and 83.9% for the mass-based approach. These results are outstanding compared to the standard emission savings provided by the European Directive regarding other biofuel production chains: palm oil-based biodiesel has only 19% greenhouse gas savings, soy-based biodiesel has 31%, biodiesel from rapeseed oil has 38% and biodiesel from sunflower oil has 51%.

Given that the natural gas engine-based cogeneration system became operational only in September 2014, by 2015 we should expect CO₂ emissions to be lower than the current ones and reach the saving goal displayed during the simulations; this would be possible thanks to the thermal energy recovery from the other biogas engine-based cogeneration system (see the final two columns of the Chart 2 on the right-hand side), from which there is no recovery at all at the moment. The simultaneous use of both thermal energy recovery systems (from natural gas and biogas cogenerators) would allow a further reduction of the industrial boiler load and its impacts, thus increasing the environmental sustainability of biodiesel produced by DP Lubrificanti.

INDICE

1	I Biocarburanti.....	21
1.1	Emissioni e cambiamento climatico.....	21
1.2	Le biomasse come fonte alternativa.....	24
1.2.1	Definizione di biomassa.....	24
1.2.2	Vantaggi connessi all'utilizzo di biomassa.....	25
1.2.3	Biocarburanti – definizione.....	28
1.3	La politica per i biocarburanti.....	29
1.3.1	Introduzione quadro di riferimento.....	29
1.3.2	Incentivazione europea all'uso dei biofuels.....	30
1.3.3	Normativa nazionale sull'uso di biocarburanti.....	33
1.4	Il biodiesel.....	34
1.4.1	Definizione.....	34
1.4.2	Aspetti ambientali.....	36
1.4.3	Proprietà chiave del biodiesel.....	38
2	Descrizione impianto DP Lubrificanti.....	43
2.1	Introduzione – la DP Lubrificanti S.r.l.....	43
2.2	Pretrattamento delle cariche in ingresso.....	45
2.3	Transesterificazione.....	50
2.4	Distillazione glicerina.....	55
2.5	Digestione anaerobica e trattamento depurazione acque.....	58
3	Ottimizzazione produzione biogas e studio motore a combustione interna cogenerativo.....	61
3.1	La scelta del biogas.....	61
3.2	La digestione anaerobica.....	62
3.2.1	Introduzione.....	62
3.2.2	Avviamento del processo.....	63
3.2.3	Idrolisi.....	63
3.2.4	Acidogenesi.....	64
3.2.5	Acetogenesi.....	64
3.2.6	Metanogenesi.....	65
3.3	L'impianto biogas della DPL.....	66
3.4	Parametri di processo per l'ottimizzazione della digestione.....	69
3.4.1	Temperatura.....	69
3.4.2	pH.....	69
3.4.3	Ammoniaca.....	70
3.4.4	Acidi grassi volatili.....	71
3.4.5	Composti tossici.....	71

3.5	Monitoraggio e andamento dei parametri d'impianto.....	72
3.6	Motore a combustione interna cogenerativo.....	85
3.6.1	Introduzione.....	85
3.6.2	Cogenerazione.....	86
3.6.3	Descrizione dell'impianto.....	87
3.6.4	Studio tecnico economico.....	89
4	Life Cycle Assessment.....	97
4.1	Cenni storici.....	98
4.2	Struttura dell'LCA.....	100
4.2.1	Fase 1: definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione.....	101
4.2.2	Fase 2: analisi dell'inventario.....	103
4.2.3	Fase 3: valutazione degli impatti.....	105
4.2.4	Fase 4: interpretazione e miglioramento.....	109
4.3	Metodi per la valutazione degli impatti – Ecoindicatori.....	109
4.3.1	Carbon Footprint – Greenhouse Gas Protocol.....	110
4.4	Il Software SIMAPRO ® (versione 8.0).....	111
4.4.1	Costruzione di un processo e successiva valutazione dell'impatto.....	113
5	LCA della bioraffineria DP Lubrificanti.....	117
5.1	Obiettivo, unità funzionale e confini.....	117
5.1.1	Obiettivo dell'analisi LCA.....	117
5.1.2	Unità funzionale e confini del sistema.....	117
5.2	Requisiti e campo di applicazione.....	120
5.2.1	Requisiti di qualità dei dati e ipotesi considerate.....	120
5.2.2	Allocazione.....	121
5.3	Fase di inventario.....	124
5.3.1	La costruzione dell'inventario.....	124
5.3.2	I consumi di energia elettrica e termica.....	124
5.3.3	I trasporti.....	125
5.3.4	Gli imballaggi.....	126
6	Risultati Life Cycle Assessment.....	129
6.1	Direttiva 2009/28/CE.....	129
6.2	GGP – Greenhouse Gases Protocol.....	133
6.3	IPCC – 2013, 100 Years.....	137
6.4	Direttiva 2009/28/CE – Recupero termico cogeneratore biogas attivo ..	140
6.5	Comparazione metodi LCA.....	142
6.6	ILCD 2011 midpoint.....	143
7	Conclusioni.....	145

Indice delle figure.....	149
Indice delle tabelle.....	151
Lista degli acronimi.....	153
Bibliografia.....	155

Sommario

Il presente lavoro, partendo dalle tematiche relative alle emissioni di gas a effetto serra in atmosfera e alla effettiva sostenibilità ambientale dei biocarburanti, si sviluppa con l'obiettivo di verificare la reale sostenibilità del biocarburante generato in una bioraffineria multiprodotto mediante lo svolgimento di una analisi LCA (Life Cycle Assessment).

Parallelamente, una parte della tesi è consistita nell'ottimizzazione della produzione di biogas a partire dalle acque reflue industriali e della glicerina grezza prodotta all'interno della medesima bioraffineria. Il monitoraggio costante dei principali parametri di processo del digestore anaerobico, unito all'utilizzo di opportune contromisure volte principalmente a contrastare i principi di acidosi del digestore, ha permesso di evitare stalli prolungati del reattore e massimizzare l'energia elettrica prodotta tramite motore cogenerativo e immessa in rete.

L'analisi LCA, sviluppata con il software SimaPro ® secondo la logica "dalla culla al cancello", è stata eseguita secondo le metodologie IPCC-100y, GGP e una creata appositamente rispettando i criteri e i valori di CO₂ equivalente previsti dalla normativa europea 2009/28/CE. I risultati ottenuti sul biodiesel hanno certificato un risparmio medio di emissioni di CO₂ equivalente rispetto al gasolio fossile pari all'82,6% per l'allocazione economica e dell'83,9% per quella massica, perfettamente in linea con l'83% di risparmio standard previsto dalla normativa europea per il biodiesel prodotto a partire da rifiuti animali e vegetali.

Parole chiave: Transesterificazione, Digestione anaerobica, Metilestere, Life Cycle Assessment, CO₂ equivalente

Summary

The aim of this thesis, starting from greenhouse gas emissions in atmosphere and the effective environmental sustainability of biofuels, is the verification, through an LCA (Life Cycle Assessment) analysis, of the real sustainability of the biofuel produced in a multi-product bio-refinery.

Simultaneously, one part of this work consists of the optimization of the biogas production, starting with industrial wastewater and crude glycerol production within the same bio-refinery.

Constant monitoring of the main process parameters of the anaerobic digester, together with the use of specific countermeasures aimed at the reduction of acidosis within the digester, allowed the avoidance of long reactor delays. It also maximized the electric energy produced through a cogeneration engine and introduced in the electric network.

The LCA analysis, developed using the software SimaPro ® following the “cradle-to-gate” approach, has been run following the IPCC-100y and GGP methodologies, and created expressly upon the criteria and values of the equivalent CO₂ stated in the 2009/28/CE European norm.

Final results concerning biodiesel were a certified average savings of 82.6% for economic allocation, and 83.9% for mass allocation on equivalent CO₂ emissions when compared with fossil diesel: these values are consistent with the expected standard saving (83%), according to the European norm for biodiesel produced using animals and vegetable waste.

Keywords: Transesterification, Anaerobic digestion, Fatty Acid Methyl Ester, Life Cycle Assessment, CO₂ equivalent

1 I Biocarburanti

1.1 Emissioni e cambiamento climatico

Nell'ultimo ventennio il cambiamento climatico globale ha assunto un ruolo sempre più centrale nella definizione delle politiche internazionali. La presa di coscienza dell'esistenza di tematiche ambientali legate a fattori antropici ha portato alla ricerca delle cause del degrado ambientale e alla proposta di soluzioni che possano tamponare e cercare di annullare il procedere inesorabile di questo trend negativo.

A partire dal 1990, uno degli argomenti più dibattuti e controversi che coinvolgono la comunità scientifica internazionale è costituito dalla ricerca della correlazione tra l'aumento dell'anidride carbonica in atmosfera e il riscaldamento globale legato al cosiddetto "effetto serra". Questo effetto è il fenomeno per cui parte del calore ricevuto dalla terra proveniente dal sole e successivamente riemesso verso lo spazio viene trattenuto dall'atmosfera contribuendo a mantenere un clima favorevole alla vita, evitando gli elevati sbalzi termici tra giorno e notte presenti nei pianeti privi di atmosfera. Tale fenomeno è dovuto alla proprietà di alcuni gas, chiamati per l'appunto gas serra, di riflettere la radiazione infrarossa proveniente dalla terra e diretta verso lo spazio, in direzione della terra stessa. L'anidride carbonica (CO₂) per la sua struttura e disposizione molecolare è uno di questi gas, e, pur non essendo il più efficace nella riflessione, è di gran lunga il più diffuso nell'atmosfera terrestre [1]. La problematica nasce in quanto la CO₂ di origine antropica, prodotta in seguito all'utilizzo di combustibili fossili basati sul carbonio, è stata soggetta a un incremento esponenziale nel corso dell'ultimo secolo. A partire dalla rivoluzione industriale infatti, l'inarrestabile processo di industrializzazione e progresso tecnologico seguito dalla crescita demografica e recente sviluppo economico di paesi come India, Cina e Malesia, hanno comportato una domanda energetica planetaria sempre più elevata. Al fine di soddisfare tale fabbisogno è aumentata ingentemente la quantità di combustibile utilizzata dall'uomo, per moltissimi anni senza preoccupazioni di alcun tipo sull'impatto ambientale che questa avrebbe comportato, con conseguenti immissioni di grandissime quantità di anidride carbonica in atmosfera, dimostrate dal rapido incremento presente in Figura 3 a partire dal 1950 [1].

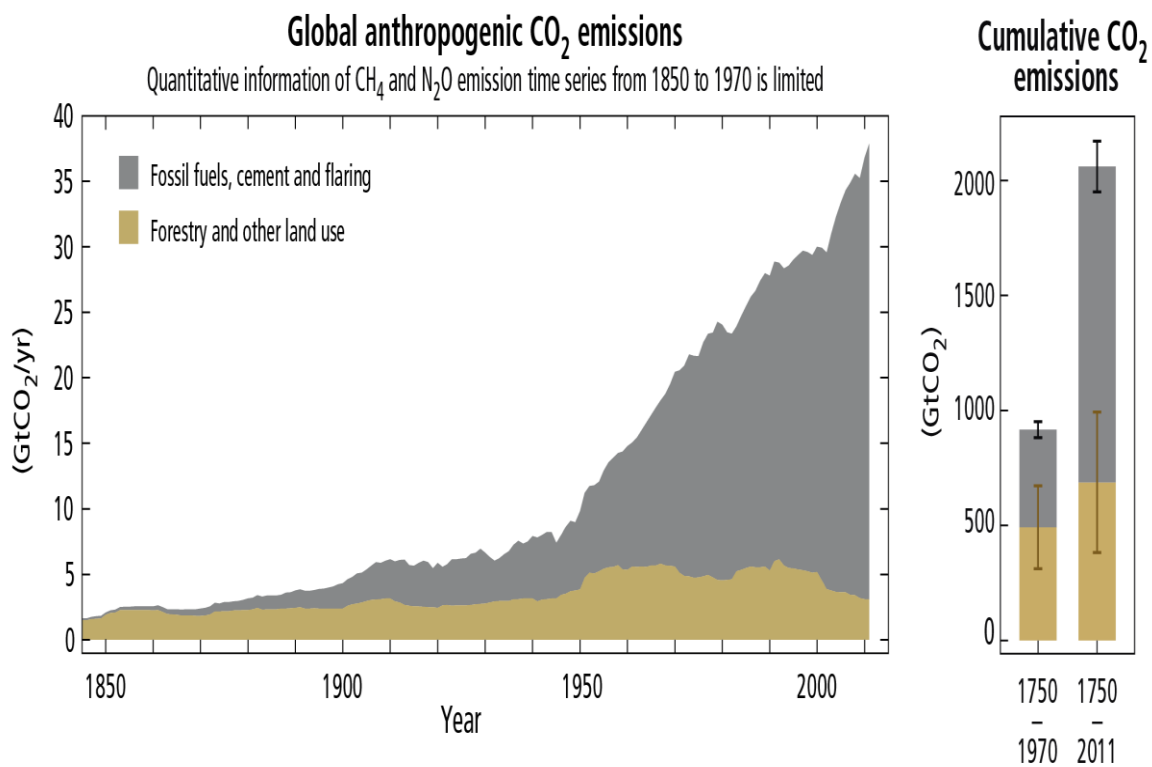


Figura 3: Emissione antropica globale di anidride carbonica [1]

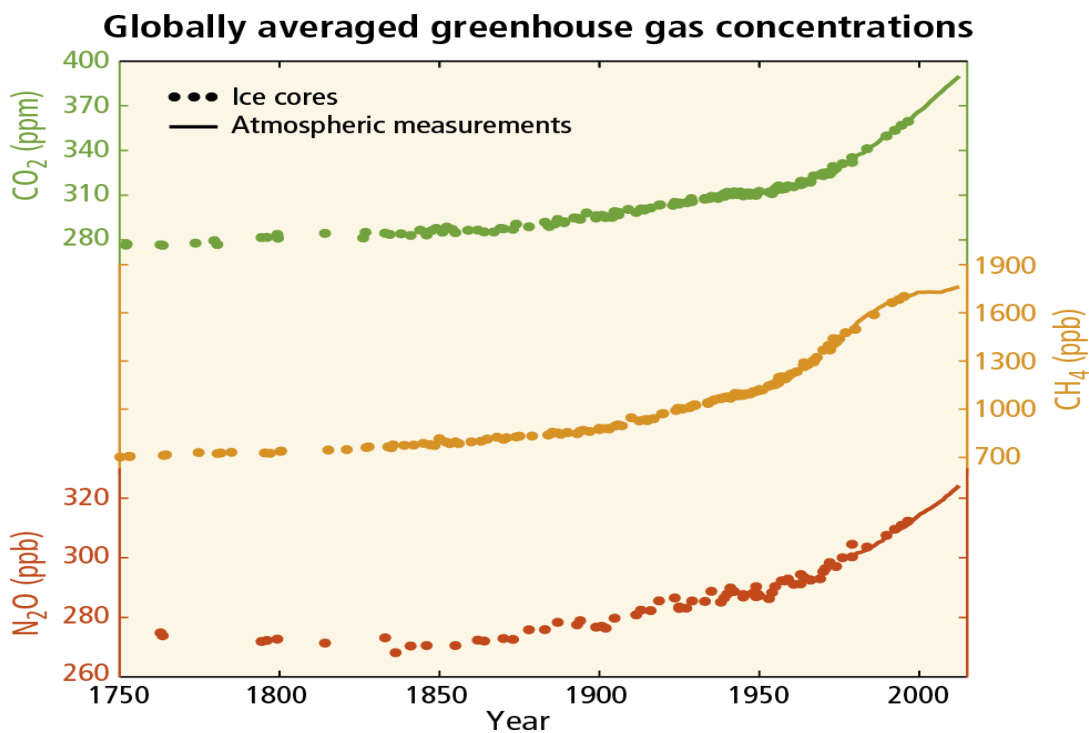


Figura 4: Concentrazione globale di gas serra [1]

Tale incremento ha finito per alterare gli equilibri di produzione e decomposizione naturale della CO₂ con il risultato che, come è possibile osservare in Figura 4, dal 1750 ad oggi la concentrazione in atmosfera è passata da 280 a 390 ppm. A prescindere dunque dalle tesi contrapposte che alterano il dibattito internazionale, è comunque un dato oggettivo che agli attuali ritmi di crescita la concentrazione di anidride carbonica continuerà ad aumentare alterando gli equilibri ambientali esistenti.

Il problema che si pone è di difficile soluzione. Non è possibile frenare lo sviluppo mondiale e allo stesso tempo non è pensabile uno sviluppo senza un'appropriate fonte energetica con un ridotto impatto ambientale.

Per cercare di risolvere tale problema, più di 180 nazioni, sottoscrivendo gli accordi del Protocollo di Kyoto (11 dicembre 1997), si sono impegnate ad operare una riduzione delle emissioni di GHG (greenhouse gases) non inferiore al 5% rispetto ai valori registrati nel 1990, per poi nei successivi accordi aumentare la soglia di riduzione al 18% entro il 2020. Gli elementi comprendono l'anidride carbonica e altri cinque gas serra, ovvero ossidi di azoto, idrofluorocarburi, perfluorocarburi, metano e esafluoruro di zolfo [2].

Le soluzioni possibili in corso di studio o già applicate si possono suddividere in tre macrocategorie:

- Risparmio energetico, aumento dei rendimenti e utilizzo di combustibile con basso contenuto di carbonio;
- Fonti energetiche CO₂ free;
- Utilizzo di combustibili fossili con tecniche di cattura della CO₂ - Carbon capture and storage (CCS)

La prima categoria prevede iniziative non risolutive, che comportino una riduzione delle emissioni rispetto alla situazione attuale. Queste consistono nel miglioramento delle tecnologie di produzione energetica da combustibili fossili e nell'impiego sempre maggiore di cicli molto efficienti per la produzione di potenza come i cicli combinati, la diffusione di campagne volte a sensibilizzare l'opinione pubblica sul tema del risparmio energetico, e l'adozione di regolamenti e normative volte a incentivare il risparmio energetico nell'ambito industriale ed edile.

Alla seconda categoria appartengono tutte le fonti rinnovabili che non generano CO₂ nel processo di generazione energetica, come nucleare, eolico, solare e geotermico. Per le biomasse il discorso è leggermente diverso in quanto in fase di combustione rilasciano effettivamente anidride carbonica in atmosfera, ma come verrà spiegato meglio in seguito, viene rilasciata una quota pari a quella assorbita durante il ciclo di vita della biomassa stessa. Rispetto ai combustibili fossili il problema principale di queste tecnologie è quello della forte aleatorietà delle fonti alternative con conseguenti problemi di dispacciamento sulla rete elettrica che si

traducono spesso in un incremento del costo effettivo in bolletta, dovuto all'aumento dell'energia di riserva secondaria e terziaria per la gestione della rete e del sostentamento delle politiche incentivanti [3].

La terza e ultima categoria include invece innovative tecnologie impiantistiche che provvedono a ridurre in maniera sostanziale la produzione di anidride carbonica associata alla grandi centrali termoelettriche. Attualmente questi metodi hanno diffusione molto bassa, pur essendo in molti casi tecnologie consolidate, in quanto presentano costi piuttosto elevati rispetto ai tradizionali metodi di sfruttamento dei combustibili fossili e di conseguenza risulteranno sconvenienti fino a quando non esisteranno delle legislazioni severe in merito alle emissioni di CO₂.

Focalizziamo ora la nostra attenzione sulle biomasse e sul perché rivestono un ruolo particolarmente importante nell'attuale panorama energetico.

1.2 Le biomasse come fonte alternativa

1.2.1 Definizione di biomassa

In termini scientifici, la parola biomassa include ogni tipo di materiale di origine biologica e quindi legato alla chimica del carbonio; in altri termini ci si può riferire con questo termine ad ogni sostanza che deriva direttamente o indirettamente dalla fotosintesi clorofilliana. Volendo accostare, o meglio far coincidere, la biomassa con il concetto di fonte rinnovabile, è necessario escludere tutte le biomasse fossilizzate e relativi derivati, in quanto i tempi di ricostituzione (milioni di anni) vanno oltre qualsiasi logica previsionale o programmatoria.

Il decreto legislativo 28/2011 definisce biomassa come *“la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze animali e vegetali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, compresa la pesca e l'acquacoltura, gli sfalci e le potature provenienti dal verde pubblico e privato, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali ed urbani”* [4]. Questa definizione risulta molto ampia andando ad includere le biomasse prodotte ad hoc, i sottoprodotti e i rifiuti che possono essere destinati ad uso energetico, ma che necessitano di essere chiaramente distinti tra loro per la specificità dei criteri di trattamento e degli eventuali incentivi atti a spingerne e promuoverne l'utilizzo.

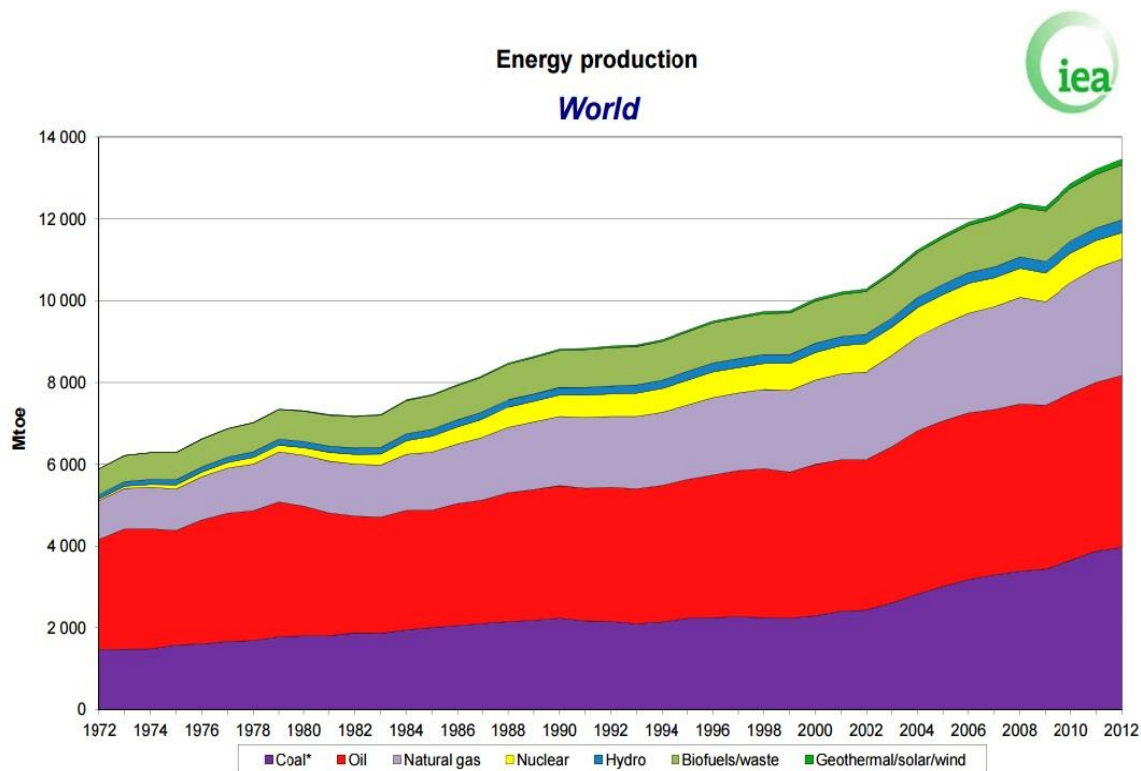


Figura 5: - Produzione energetica mondiale per fonte [5]

Il fatto che le diverse tipologie di biomassa siano ampiamente presenti in tutto il territorio e che il loro utilizzo comporti una rivalutazione di materiale residuo o di rifiuto, ha permesso nel tempo un loro utilizzo sempre più crescente per la produzione di potenza termica ed elettrica, osservabile in Figura 5 dal piccolo ma costante incremento a cui hanno assistito negli ultimi 30 anni.

1.2.2 Vantaggi connessi all'utilizzo di biomassa

Il principale beneficio derivante dalle biomasse è di carattere ambientale e deriva dal fatto che l'impiego delle stesse a fini energetici è connesso con la progressiva sostituzione delle fonti fossili a favore di quelle rinnovabili. Questo comporta una, seppur lenta, riduzione di fonti che sono per loro natura esauribili e di emissioni d'inquinanti legati al loro utilizzo. Le biomasse vengono infatti considerate fonti energetiche neutrali ai fini dell'effetto serra, in quanto l'anidride carbonica emessa durante la loro combustione non fa altro che restituire in atmosfera la quota assorbita dal vegetale stesso durante il suo processo di crescita, anticipando spesso il rilascio rispetto ai normali processi di decomposizione che sopraggiungono alla naturale morte del vegetale. Diversa considerazione ha invece la CO₂ derivante dall'utilizzo di carbone, petrolio e gas naturale in quanto si tratta di emissioni provenienti da composti organici sedimentati in profondità nel terreno che non contribuiscono più al ciclo dell'anidride carbonica atmosferica.

Sono dunque due processi ben distinti: uno incrementa il carbonio presente nel ciclo, l'altro invece ne movimentata una quantità già appartenente ad esso [7]. Tuttavia, il bilancio della CO₂ non risulta più nullo andando a considerare l'intera filiera energetica della biomassa, in quanto i vari processi di preparazione sono quasi sempre responsabili di impatti negativi sull'ambiente per via di consumi energetici, emissioni e impiego di sostanze necessarie per la trasformazione della biomassa in materia pronta all'utilizzo energetico. Questa considerazione ha determinato, negli ultimi due decenni, lo sviluppo di metodologie sempre più raffinate di analisi energetiche ed ambientali, finalizzate a valutare l'impatto delle filiere bioenergetiche in termini di produzione netta di energia rinnovabile e di effettivo contributo alla riduzione delle emissioni. La ricerca di elevate efficienze per entrambi gli aspetti deve guidare le scelte delle filiere da privilegiare. Per esempio, una verifica della sostenibilità energetica della filiera può essere effettuata analizzando le diverse fasi dalla coltivazione all'utilizzo finale:

- **Coltivazione e produzione (E_p):** l'impiego di mezzi agricoli per la preparazione, concimazione e irrigazione del terreno oltre l'impiego di fertilizzanti e pesticidi. Le emissioni possono in questo caso essere limitate adottando pratiche agricole poco invasive e scegliendo le specie vegetali più adatte al clima locale.
- **Raccolta (E_r):** i fattori energetici impiegati per il taglio, trebbiatura, depezzatura e per i mezzi di raccolta necessari per il concentramento della biomassa prima del trasferimento di lungo raggio.
- **Trasporto (E_t):** fase molto importante che può presentare notevole impatto ambientale. Il mezzo di trasferimento, che può essere solitamente nave o camion, e la distanza tra luogo di raccolta e il sito di trasformazione incidono notevolmente sulla percorrenza media dei mezzi e quindi sulle emissioni ad essi associate.
- **Trasformazione (E_{tr}):** i vari processi necessari all'impiego della biomassa come materia prima per la produzione di energia elettrica o termica sono altamente energivori. Essiccazione, macinazione, reazioni a temperatura elevata e diversi tipi di pretrattamento, a seconda della tecnologia impiegata, comportano tutti un assorbimento elettrico e una quota di emissioni inquinanti.
- **Utilizzo finale (E_u):** l'energia termica o elettrica effettivamente ottenute tramite l'impiego della biomassa.

$$EROI = \frac{E_u}{E_p + E_r + E_t + E_{tr}}$$

Un fattore molto importante ai fini dell'analisi di fattibilità è il cosiddetto EROI (Energy Return On Investments) o moltiplicatore energetico, che indica il rapporto tra l'output energetico, ovvero l'energia resa dal combustibile da biomassa, e l'input energetico rappresentato dall'energia spesa nel ciclo produttivo dello

stesso. La filiera risulterà tanto più interessante quanto più il moltiplicatore sarà elevato, ovvero quanto il combustibile sarà in grado di ripagare l'energia spesa per ottenerlo. È dunque possibile comprendere che quanto più la biomassa deriverà da sottoprodotti e scarti, piuttosto che da coltivazioni energetiche dedicate, e quanto più la filiera sarà corta, cioè con un limitato kilometraggio legato al trasporto, più la resa energetica complessiva sarà elevata [6].

Nella Tabella 1 possiamo osservare il bilancio delle emissioni di anidride carbonica delle principali filiere produttive dei combustibili da biomassa.

Oltre al bilancio della CO₂, le biomasse possono presentare una serie di ulteriori vantaggi rispetto ai combustibili di origine fossile, che variano in funzione dei sistemi e delle tecnologie impiegate, come ad esempio:

- L'assenza o la bassa quantità di idrocarburi incombusti
- La biodegradabilità dei combustibili
- L'assenza di piombo, zolfo e altri inquinanti

	Emissioni evitate	Emissioni prodotte	Bilancio medio
Biomassa legnosa	kg CO₂/m³	kg CO₂/m³	kg CO₂/m³
Tronchetti	450-750	40-55	400-700
Cippato (essiccato all'aria)	200-350	25-35	170-320
Pellet e bricchetti	650-1100	90-95	560-1000
Residui agricoli	kg CO₂/ha	kg CO₂/ha	kg CO₂/ha
Paglia cereali autunno-vernini	300-1100	20-75	350-1050
Stocchi, tutoli e brattee di mais	800-1600	50-110	720-1520
Paglia di riso	300-850	25-65	250-800
Sottoprodotti di colture arboree da frutto	1200-6000	15-60	1250-5950
Biomasse lignocellulosiche da colture dedicate	kg CO₂/ha	kg CO₂/ha	kg CO₂/ha
Sorgo da fibra	22.000-50.000	700-1800	20.000-48.000
Kenaf	10.000-35.000	700-1600	9.000-34.000
Miscanto	17.000-58.000	500-1500	16.000-57.000
Canna comune	16.000-66.000	500-1500	15.000-65.000
Panico	11.000-50.000	500-1500	10.000-49.000
Pioppo	11.000-28.000	500-1500	10.000-27.000
Biocarburanti	kg CO₂/kg biocarburante	kg CO₂/kg biocarburante	kg CO₂/kg biocarburante
Bioetanolo da amilacee	2	0,5-1,1	0,9-1,5
Bioetanolo da saccarifere (barbabietola)	2	0,4-1,1	0,9-1,6
Biodiesel da girasole	2,7	1,2-1,5	1,2-1,5
Biodiesel da colza	2,7	0,8-2,4	0,3-0,9

Tabella 1: Emissioni di CO₂ evitate e prodotte delle principali filiere di biomassa [7]

Un'altra importante caratteristica delle biomasse è lo stretto legame con il territorio e la disponibilità su larga scala pressappoco ovunque anche se in quantità e qualità diverse. Inoltre, diversamente dalle fonti alternative tradizionali come fotovoltaico e eolico, le biomasse non presentano caratteristiche di aleatorietà e discontinuità. Sono infatti materie più o meno facilmente stoccabili, consentendo l'accumulo di energia pronta all'uso; un aspetto che comporta facilità di gestione delle riserve e permette di regolare la produzione con molta più accuratezza rispetto a fonti non prevedibili e quindi non programmabili.

1.2.3 Biocarburanti – definizione

Il settore dei biocarburanti fa riferimento a combustibili tradizionalmente impiegati nel settore dei trasporti in sostituzione alla loro controparte di origine fossile. Rispetto al classico utilizzo per autotrazione, negli ultimi anni si è assistito a un'espansione del campo d'applicazione dei biofuels che ha interessato la generazione di potenza elettrica, termica e in particolar modo la cogenerazione. Con il termine biocarburante si indica un carburante liquido o gassoso per i trasporti, ricavato dalla biomassa. A questa definizione generale se ne sono affiancate altre per cercare di classificare i biofuels in base sostanzialmente alle materie prime e alle tecnologie impiegate per la loro produzione. A seconda del feedstock utilizzato si possono suddividere in tre sottocategorie:

- Biocarburanti di I generazione: si intendono biofuels provenienti da materie prime agricole, come ad esempio cereali e canna da zucchero, che hanno anche una destinazione alimentare; presentando dunque il rischio concreto di una competizione del suolo agricolo;
- Biocarburanti di II generazione: sono biofuels prodotti a partire da materie prime che non sono in competizione per l'uso del terreno con il settore alimentare. Appartengono a questa categoria quindi i biocarburanti ottenuti da colture energetiche lignocellulosiche, dagli scarti vegetali di diversa origine e dall'olio di frittura esausto;
- Biocarburanti di III generazione: biofuels derivati dalla coltivazione su larga scala di alghe unicellulari, che utilizzano la luce solare per la fotosintesi, dalle quali è possibile ricavare olio tramite processi di estrazione. Tuttavia la tecnologia per la loro produzione è ancora in fase di studio e quindi non ancora attuabile su scala industriale.

1.3 La politica per i biocarburanti

1.3.1 Introduzione quadro di riferimento

L'Unione Europea si è posta l'obiettivo di aumentare la quota di energia rinnovabile sul totale di energia impiegata, allo scopo di ridurre le emissioni di gas serra e in particolare di anidride carbonica. Questo tipo di politica è inoltre stimolata dal desiderio di ridurre la dipendenza energetica dalle importazioni dei combustibili fossili dei paesi extra UE. La direttiva europea sulle energie rinnovabili è una misura molto forte che stabilisce tre obiettivi finalizzati alla promozione di energia da fonti non fossili. Il primo fissa al 20% la quota comunitaria di energia da fonti rinnovabili entro il 2020, con livelli di impiego differenziati per ogni stato membro; il secondo promuove l'efficienza energetica prevedendo una riduzione dei consumi energetici del 20%; il terzo prevede infine la riduzione dei gas ad effetto serra del 20% e nello specifico promuove l'uso di biocarburanti nel settore dei trasporti, richiedendone una quota pari al 10% di tutti i carburanti entro il 2020 [8]. Tuttavia non esiste ad oggi un insieme completo ed esaustivo di norme tecniche riguardanti la bioenergia. Le ragioni di questa incompleta e non soddisfacente produzione di norme sono da ricercare in diversi fattori, tra cui il sovrapporsi di norme europee e nazionali che spesso costringe gli enti normativi nazionali a ritirare o rivedere norme già emanate e la complessità del sistema biomasse derivante dalla grande diversità della materia prima, delle tecnologie di conversione e degli usi finali.

1.3.2 Incentivazione europea all'uso dei biofuels

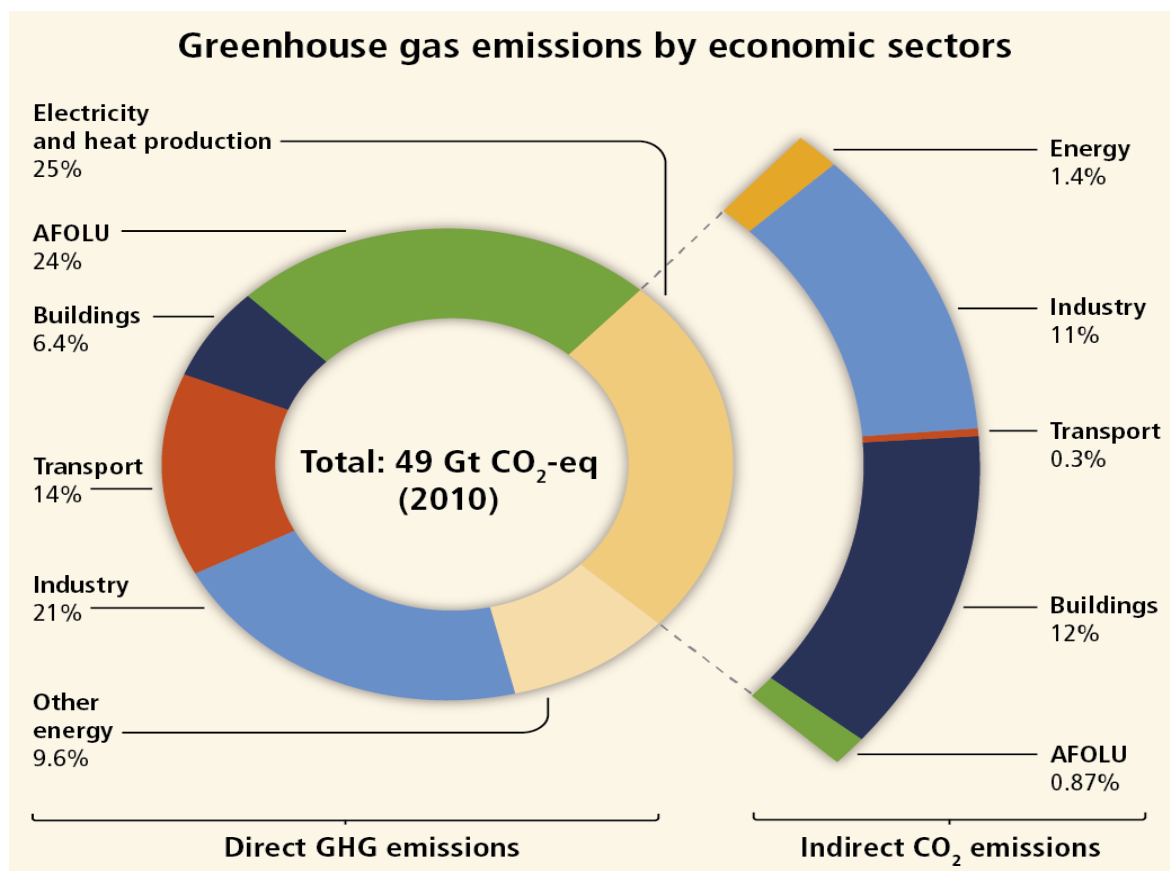


Figura 6: Emissioni di gas serra per settore economico 0

La Figura 6 fornita da IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) permette di osservare che il settore dei trasporti contribuisce al 14% delle emissioni globali di anidride carbonica, una percentuale tutt'altro che trascurabile. È quindi obiettivo centrale della riduzione delle emissioni effettuare un progressivo e graduale abbandono dell'utilizzo dei carburanti di origine fossile a favore dei biocarburanti. Le misure normalmente adottate per promuovere la produzione e l'impiego dei biofuels ricadono in quattro principali categorie:

- Il sostegno diretto in genere attuato attraverso incentivi fiscali;
- Gli obblighi di miscelazione che impongono quote minime di consumo nell'ambito dei carburanti utilizzati nel settore dei trasporti con l'effetto di stimolare contemporaneamente domanda e offerta. Gli obiettivi di miscelazione stabiliti dall'Unione Europea hanno avuto inizialmente un carattere volontario con la direttiva 2003/30/CE che fissava due target al 2005 e al 2010 rispettivamente del 2 e del 5,75%, i quali sono stati successivamente innalzati al 10% nel 2020 e resi obbligatori con la direttiva 2009/28/CE;

- Le misure di protezione commerciale, come l'imposizione di dazi sulle importazioni da paesi terzi. Ossia applicando tariffe alle importazioni di biodiesel prodotto in paesi extraeuropei come Indonesia e Malesia, che attuano politiche di incentivazione alle esportazioni permettendo prezzi inferiori e operando quindi una concorrenza sleale nei confronti dell'analogo prodotto europeo;
- Le misure di promozione e incentivazione mirate ad accrescere produttività ed efficienza nei vari punti della catena di produzione e dell'utilizzazione tramite ricerca e sviluppo tecnologico.

Si riportano ora le principali direttive europee di riferimento che regolamentano l'uso dei biocarburanti nel settore dei trasporti.

1. Direttiva 2009/28/CE e 2009/30/CE

La direttiva stabilisce target nazionali al 2020 per l'impiego di energia da fonti rinnovabili, con un obbligo per l'Italia di raggiungere un 17% rispetto al consumo energetico totale finale, e un obiettivo specifico al settore dei trasporti che prevede il raggiungimento del 10% della quota di energia rinnovabile sul consumo finale di energia in tutte le forme di trasporto.

L'energia prodotta dai biocarburanti è però conteggiata per il raggiungimento di tali obiettivi solamente nel caso in cui siano rispettati i seguenti criteri di sostenibilità:

- Le filiere devono essere caratterizzate da una riduzione delle emissioni di gas a effetto serra pari almeno al 35% rispetto ai combustibili fossili;
- I biocarburanti non devono essere prodotti a partire da materie prime ottenute da terreni che presentano un elevato valore di biodiversità, un elevato stock di carbonio e che erano torbiere nel gennaio 2008.

Per quanto riguarda la riduzione dei gas serra rispetto alle filiere dei corrispondenti combustibili fossili, all'interno della direttiva (Tabella 2) vengono forniti dei valori standard; i quali per quanto concerne alla fase di coltivazione possono essere impiegati solamente nei seguenti casi:

- Materie prime coltivate fuori dalla comunità;
- Materie prime coltivate all'interno della comunità, in determinate aree individuate da ciascuno stato membro;
- Materie prime costituite da rifiuti o residui diversi dall'agricoltura, dall'acquacoltura e dalla pesca;

La produzione di biocarburanti deve avvenire in modo sostenibile evitando di andare a competere con coltivazioni destinate all'alimentazione. La stessa direttiva stabilisce un sistema di norme atte ad assicurare, oltre alla riduzione di

emissioni di gas serra nel ciclo di vita dei carburanti, anche la loro effettiva sostenibilità prevedendo [9]:

- L'obbligo per chi immette al consumo i combustibili per il trasporto di monitorare le emissioni di gas serra prodotte nel loro ciclo di vita;
- L'introduzione di un obiettivo di riduzione, al 2020, delle emissioni di CO₂ prodotte nel loro ciclo di vita;
- L'introduzione di criteri di sostenibilità per i biocarburanti contenuti nei combustibili al consumo. La Commissione Europea impone ai governi e alle industrie di istituire "sistemi volontari" (ISCC EU e 2BSvs) per certificare la sostenibilità dei biofuels e spiega quali standard devono essere rispettati per ottenere il riconoscimento della UE. Uno dei criteri principali implica che tali sistemi di certificazione debbano avvalersi di revisori indipendenti che esaminino l'intera catena di produzione in base agli standard fissati.

Filiera di produzione del biocarburante	Riduzione tipica delle emissioni di gas a effetto serra	Riduzione standard delle emissioni di gas a effetto serra
etanolo da barbabietola da zucchero	61 %	52 %
etanolo da cereali (combustibile di processo non specificato)	32 %	16 %
etanolo da cereali (lignite come combustibile di processo in impianti di cogenerazione)	32 %	16 %
etanolo da cereali (metano come combustibile di processo in caldaie convenzionali)	45 %	34 %
etanolo da cereali (metano come combustibile di processo in impianti di cogenerazione)	53 %	47 %
etanolo da cereali (paglia come combustibile di processo in impianti di cogenerazione)	69 %	69 %
etanolo da granturco, prodotto nella Comunità (metano come combustibile di processo in impianti di cogenerazione)	56 %	49 %
etanolo da canna da zucchero	71 %	71 %
la frazione dell'etere etil-terbutilico (ETBE) prodotta da fonti rinnovabili	analoga a quella della filiera di produzione dell'etanolo	
la frazione dell'etere terziario-amil-etilico (TAEE) prodotta da fonti rinnovabili	analoga a quella della filiera di produzione dell'etanolo	
biodiesel da semi di colza	45 %	38 %
biodiesel da semi di girasole	58 %	51 %
biodiesel da soia	40 %	31 %
biodiesel da olio di palma (processo non specificato)	36 %	19 %
biodiesel da olio di palma (processo con cattura di metano all'oleificio)	62 %	56 %
biodiesel da rifiuti vegetali o animali (*)	88 %	83 %

Tabella 2: Valori tipici e standard di riduzione di gas serra per biofuel [9]

1.3.3 Normativa nazionale sull'uso di biocarburanti

In Italia, le principali norme che regolamentano l'uso dei biocarburanti nel settore dei trasporti sono esplicitate nel Decreto Legislativo n.28 del 3 marzo 2011 in recepimento della direttiva europea 2009/28/CE sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili [4].

Il decreto, in materia di biofuels, stabilisce tra l'altro che la quota minima, calcolata sulla base del tenore energetico, è fissata al valore del 5% da conseguire entro il 2014. Viene inoltre stabilito che il contributo dei biocarburanti prodotti a partire da rifiuti e sottoprodotti, materie di origine non alimentare incluse quelle cellulosiche e lignocellulosiche e alghe, è equivalente all'immissione in consumo di una quantità pari al doppio del valore energetico effettivo (il cosiddetto double counting).

Ai fini invece della verifica del rispetto dei criteri di sostenibilità dei biofuels, si applicano le norme emanate con il D.L. n.55 del 31 marzo 2011 in attuazione della direttiva 2009/30/CE. Le maggiori novità introdotte con il decreto [10] sono:

- La definizione di criteri di sostenibilità e l'introduzione di un sistema diretto ad assicurare la riduzione delle emissioni di gas a effetto serra prodotte nel ciclo di vita dei carburanti;
- Che i criteri di sostenibilità si applichino indipendentemente dal fatto che la materia prima sia coltivata all'interno o all'esterno della UE;
- Che i biocarburanti, oltre agli altri criteri, devono assicurare un risparmio di gas clima alteranti di almeno il 35% a partire dal 1 aprile 2013, per gli impianti in servizio al 23 gennaio 2008. I biocarburanti prodotti da rifiuti, sottoprodotti e residui devono rispettare invece solo tali criteri;

Il sistema di certificazione nazionale dei biocarburanti ha lo scopo di assicurare la verifica dei criteri di sostenibilità dei biocarburanti attraverso un sistema di rintracciabilità lungo tutta la catena di consegna delle stesse. Il decreto stabilisce anche che gli operatori che decidono di avvalersi di sistemi volontari o accordi bilaterali con altri paesi, approvati dalla Commissione Europea, sono considerati validi ai fini della dimostrazione del rispetto dei criteri di sostenibilità.

Con il successivo Decreto legge n.134 dell'agosto 2012 in merito alle "disposizioni per la gestione e la contabilizzazione dei biocarburanti" si chiarisce meglio la definizione di rifiuti e sottoprodotti ai fini del double counting [11]. Si stabilisce che a partire dal 1 novembre 2012:

- I rifiuti e i sottoprodotti dovranno essere entrambi prodotti e trasformati in biocarburanti nel territorio comunitario e non presentare altra utilità produttiva o commerciale al di fuori del loro impiego per la produzione di carburanti o di energia;

- Il biocarburante prodotto da materie cellulosiche o lignocellulosiche, rifiuti, sottoprodotti o residui, accede sempre al double counting;

I diversi sistemi di certificazione applicano norme più o meno stringenti in termini di riduzione delle emissioni e degli altri criteri che rientrano nel riconoscimento della sostenibilità della filiera energetica di produzione dei biofuels.

L'obbligo di uno schema di certificazione lasciando la possibilità ad ogni stato membro di poter scegliere se applicare uno schema nazionale piuttosto che l'adozione di un sistema volontario o altri riconosciuti, porta a delle incongruenze nel trading all'interno della Comunità Europea oltre ad avere dei limiti dei criteri di sostenibilità diversi da paese a paese. Un biofuel certificato secondo lo schema nazionale potrebbe soddisfare il criterio di sostenibilità in Italia, ma risultare insostenibile secondo lo schema di certificazione tedesco. Al fine di facilitare il trading del vettore energetico rappresentato dai biocarburanti, e stabilire dei criteri di sostenibilità ambientale ed energetica univoci, risulterebbe sicuramente più opportuno operare una migrazione verso una reale ed effettiva uniformità normativa europea in materia di biofuels.

1.4 Il biodiesel

1.4.1 Definizione

Il biodiesel è un biocarburante liquido prodotto a partire da fonti rinnovabili come oli vegetali e grassi animali o, più recentemente, da olio fritto esausto e rifiuti derivanti dalla raffinazione degli oli. Con questo termini ci si riferisce a una miscela di acidi grassi transesterificati ai rispettivi esteri metilici e indicati con l'acronimo FAME (Fatty Acid Methyl Ester). La reazione di transesterificazione (Figura 7), che porta alla formazione di metil-estere e glicerina, verrà spiegata più dettagliatamente nel capitolo successivo.

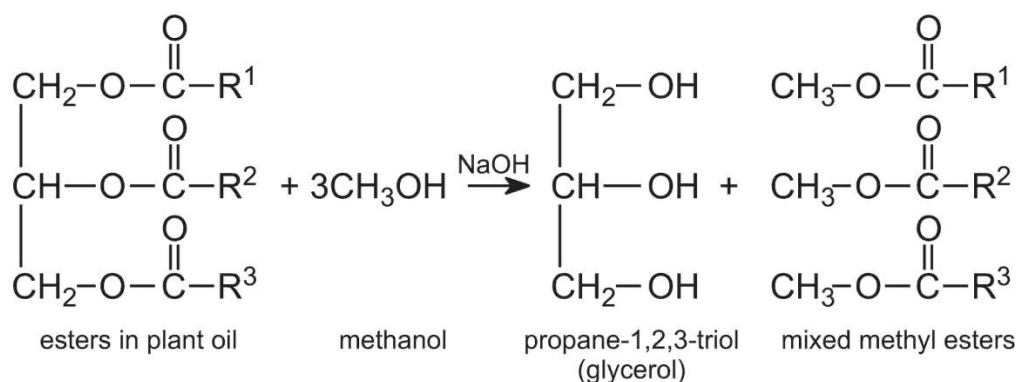


Figura 7: Reazione di transesterificazione con metanolo [12]

Questo passaggio è reso necessario dal fatto che gli oli tal quali non sono adatti all'impiego diretto come combustibili per autotrazione. Gli inconvenienti derivano dall'alta viscosità degli stessi e la tendenza a polimerizzare, che causerebbero l'intasamento dei filtri e la formazione di depositi di carbonio in camera di combustione e negli iniettori, impedendo il corretto funzionamento del motore. Infatti gli acidi grassi possono essere soggetti a polimerizzazione e formazione di gomme a causa delle elevate temperature e pressioni che vengono raggiunte all'interno dei cilindri. Grazie alla reazione di transesterificazione si riesce a passare da un trigliceride a un monoestere con viscosità molto inferiore rispetto alla materia prima di partenza, e specifiche tecniche molto simili a quelle del diesel.

La Tabella 3 mostra le principali caratteristiche richieste al biodiesel dalle normative vigenti.

Proprietà	ASTM D975-97 Diesel	ASTM D6751 Biodiesel	ISO Biodiesel
Punto d'infiammabilità (°C)	38	>130	>101
Viscosità cinematica (mm/s)	Da 1.3 a 2.4	Da 1.9 a 6.0	Da 3.5 a 6.0
Acqua e sedimento (%vol)	0.05	0.05	500 mg/kg
Quantità di zolfo massima (%p/p)	0.5	0.05	500 mg/kg
Indice di cetano minimo	40	-	51
Numero di cetano minimo	40	47	-
Punto finale di distillazione °C (90%)	282-338	360 (sotto vuoto)	-

Tabella 3: Norme per l'utilizzo di biodiesel come combustibile [13]

Il biodiesel ha subito un rapida e crescente diffusione nell'ultimo decennio (Figura 8), spinta anche dalle normative europee, con inizialmente un totale disinteresse nei confronti della competizione alimentare. La produzione di prima generazione derivante da colture alimentari come colza, canna da zucchero e mais, ha sollevato questioni di importanza notevole in quanto l'utilizzo di terreni e coltivazioni a scopo energetico ha influenzato i prezzi delle farine oltre a sottrarre ettari destinati alla produzione a scopo alimentare. Proprio per questo motivo, le attuali normative tendono a privilegiare i biofuels che utilizzano come materia prima rifiuti e scarti, impedendo che entrino in competizione con il cibo e

contribuendo allo smaltimento di rifiuti altamente nocivi per l'ambiente come l'olio fritto esausto.

Evoluzione del consumo di biocarburanti per trasporti nell'Unione Europea (UE-27) (ktep)

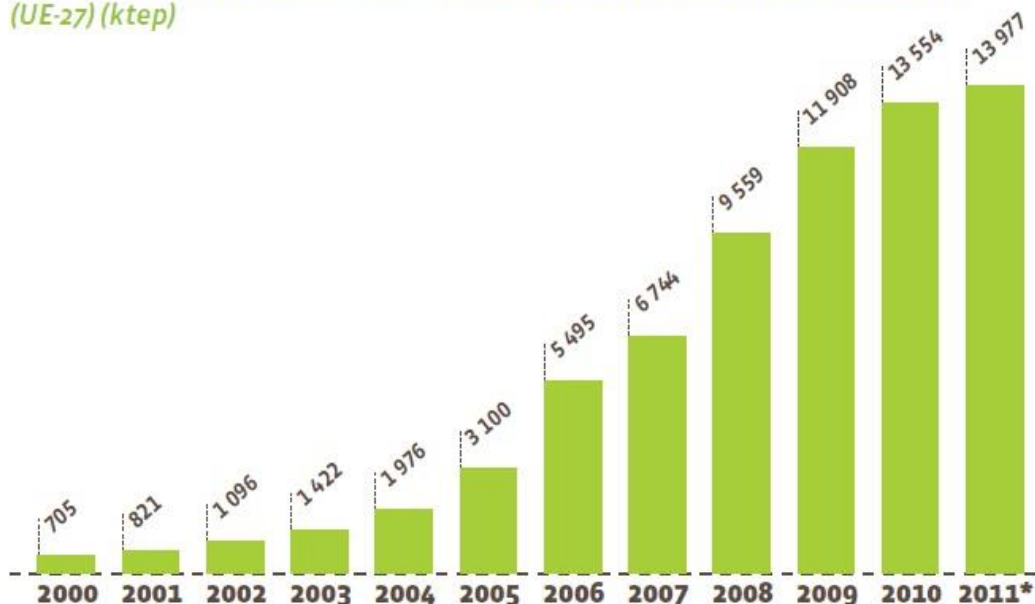


Figura 8: Consumo biofuels settore trasporti UE [14]

1.4.2 Aspetti ambientali

Da un punto di vista chimico e biochimico, il biodiesel presenta una configurazione molecolare più vantaggiosa rispetto al gasolio fossile che si traduce in una serie di vantaggi, dal punto di vista dell'impatto ambientale, legati al suo utilizzo. Un primo vantaggio riguarda la biodegradabilità; infatti il metil-estere, avendo atomi di ossigeno all'estremità della lunga catena di carbonio, è più attaccabile dai batteri che in natura degradano oli e grassi, a differenza del diesel tradizionale che è costituito da miscele complesse di alcani e può contenere anche tracce di idrocarburi ciclici alifatici e policiclici aromatici.

La principale caratteristica di questo biofuel è costituita dalle basse emissioni di inquinanti atmosferici, messe in evidenza dal confronto con le emissioni derivanti dal gasolio tradizionale, a pari potenza del motore (Tabella 4).

Analizziamo più nel dettaglio le emissioni dei principali inquinanti [17]:

- **Biossido di zolfo (SO₂):** Caratteristica peculiare del biodiesel è quella di non contenere zolfo, poiché la materia prima di partenza ha origine vegetale e tale elemento non entra in alcuna fase del ciclo produttivo. Al contrario il gasolio contiene circa lo 0,2-0,3% di zolfo che, sotto forma di anidride solforosa, è il principale responsabile delle piogge acide. Ovviamente la miscelazione del biofuel con il diesel tradizionale

comporta l'aumento di emissioni di biossido di zolfo in percentuale uguale al contenuto in miscela del combustibile fossile;

- **Bilancio CO₂:** Il biodiesel è meno impattante in termini di emissioni di anidride carbonica in atmosfera rispetto ai combustibili fossili tradizionali. Il risparmio di gas serra può andare da un minimo del 36% nel caso di biodiesel da palma, fino ad un massimo dell'88% nel caso di utilizzo di feedstock costituenti rifiuto come l'olio fritto esausto;
- **Monossido di carbonio:** Le emissioni di CO sono mediamente inferiori del 40% rispetto al gasolio. Nell'ambito motoristico il monossido di carbonio può essere considerato un inquinante minore, ma è indice di cattiva combustione in quanto si produce in difetto di ossigeno. L'O₂ intrinsecamente contenuto nei biocombustibili favorisce la combustione e diminuisce le emissioni di CO anche se, essendo già parzialmente ossidato, ha l'effetto di abbassare il potere calorifico inferiore del biodiesel di circa il 10% rispetto al gasolio.
- **Composti aromatici:** Grazie all'assenza nella materia prima vegetale di idrocarburi aromatici, il biodiesel non contiene tali composti, riducendo la fumosità (indice Bosch) di quasi il 60% rispetto al gasolio;
- **Ossidi di azoto:** L'utilizzo di biodiesel provoca un lieve aumento delle emissioni di NO_x a causa dell'elevato contenuto di O₂. La presenza di ossigeno intrinseco al biocombustibile, alle elevate temperature e pressioni che vengono raggiunte all'interno del cilindro, determina la formazione di elevate quantità di ossidi di azoto, che risultano difficilmente controllabili regolando la quantità d'aria introdotta all'interno della camera di combustione.
- **Idrocarburi incombusti:** Gli idrocarburi incombusti durante la combustione del biodiesel sono sensibilmente inferiori a quelli prodotti dal combustibile fossile tradizionale per la presenza di O₂ (Tabella 4);

Tipo di combustibile	Variazione rispetto al gasolio (%)			
	Monossido di carbonio	Ossidi di azoto	Particolato	Idrocarburi combustibili
B100-2D	-40	+12	-30/-50	-80/-90
B20-2D	-10/-20	+4	-5/-15	-20/-30
B30-EN590				
- iniezione diretta	+5	+6	-22	+3
- iniezione a precamera	-6	+4	-9	-4
- common rail	+23	+5	-22	+11
B100-EN590				
- iniezione diretta	-2	+10	-60	-30
- iniezione a precamera	-12	+12	-35	-36
- common rail	+41	+14	-46	+10

Tabella 4: Riduzione emissioni rispetto al gasolio [15]

1.4.3 Proprietà chiave del biodiesel

Il biodiesel prodotto, prima di essere immesso sul mercato, deve soddisfare una serie di caratteristiche tecniche chiave per il corretto funzionamento negli usi finali nel settore dell'autotrazione. Risulta quindi fondamentale effettuare una serie di controlli, tramite apposite analisi, su tutti i prodotti di reazione ottenuti.

1.4.3.1 Densità

La densità rappresenta una proprietà importante del biodiesel e influenza l'efficienza di atomizzazione del combustibile durante la fase di iniezione all'interno del cilindro. All'aumentare della stessa, una massa maggiore di combustibile viene iniettata all'interno della camera di combustione ad ogni ciclo. Tutti i biofuels, che rientrano nella definizione di biodiesel, sono più densi e meno comprimibili rispetto al gasolio fossile; circa 0,86-0,90 kg/litro contro mediamente i 0,84 kg/litro del diesel. La misurazione viene effettuata attraverso un densimetro automatico in grado di fornire il valore di densità del campione a diverse temperature standard di riferimento.



Figura 9: Densimetro automatico - laboratorio analisi biodiesel

1.4.3.2 Viscosità cinematica

La viscosità cinematica è definita come la resistenza del liquido allo scorrimento ed è una delle caratteristiche fondamentali del biodiesel. Infatti il suo valore influenza i processi di iniezione, miscelazione e combustione. Un dato troppo elevato porterebbe a una insufficiente atomizzazione del carburante, interferendo con il corretto processo di combustione all'interno del cilindro. Caratteristiche

strutturali di composizione degli acidi grassi (influenzati dalla materia prima di partenza) come la lunghezza della catena, il grado di insaturazione, orientamento del doppio legame e il tipo di gruppo estere, possono influenzare la viscosità cinematica del biodiesel. Questa aumenta in seguito all'incremento della lunghezza di catena e diminuisce con il livello di insaturazione della catena.

La misurazione viene effettuata tramite apposito dispositivo, il viscosimetro, in grado di risalire al valore di viscosità cinematica in base al tempo necessario al pompaggio di una data quantità di campione applicando un valore predefinito di delta di pressione. Il valore riportato non deve mai superare la soglia dei 6 mm/s.

1.4.3.3 Numero di iodio

Questo valore indica il grado di insaturazione dell'olio e del metil-estere e quindi il numero di doppi legami. Questi possono subire reazioni con l'ossigeno andando a precludere la qualità del combustibile. Al fine di valutare l'insaturazione delle catene idrocarburiche vengono misurati i grammi di iodio che possono reagire con 100 grammi di prodotto. Più alto è questo valore, maggiore è il grado di insaturazione e quindi compromessa la stabilità del biocombustibile.

Combustibile	Numero di iodio
Metilestere di olio di soia (Valore medio)	133
Metilestere di olio di colza	91,9
Metilestere di olio di girasole	125,5
Metilestere di olio di cotone	105,7
Etilestere di olio di colza	96,7
Etilestere di olio di soia	123,0
Gasolio 2D	8,6

Tabella 5: Numero di iodio di alcuni metil-esteri [18]

1.4.3.4 Acidità totale

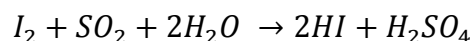
È un parametro che esprime la quantità in milligrammi di idrossido di potassio (KOH) necessari per neutralizzare gli acidi grassi liberi in un grammo d'olio. Alti valori possono risultare dannosi per il motore in quanto in grado di corrodere le pareti metalliche di quest'ultimo e dei serbatoio dove viene stoccato. Il valore deve essere inferiore ai 0,5 mgKOH/grammo.

1.4.3.5 Umidità

Il contenuto di acqua all'interno del biodiesel viene determinato utilizzando il metodo di Karl-Fischer. Secondo la normativa europea, la percentuale di acqua non deve superare lo 0,05% in volume. La presenza di acqua in concentrazione

maggior infatti porterebbe a una diminuzione del potere calorifico inferiore del biocarburante, oltre a dare problemi di corrosione all'interno del motore e di cristallizzazione a 0 °C.

Tale metodo consiste in una titolazione volumetrica il cui punto d'equivalenza è rilevato per via amperometrica. Si tratta di un'analisi molto sensibile in grado di rilevare concentrazioni di acqua fino a poche parti per milione. La titolazione di Fischer si basa sulla reazione di Bunsen in cui il biossido di zolfo viene ossidato dallo iodio:



Nella reazione l'acqua reagisce con lo iodio e l'anidride solforosa in presenza di una base e di alcol. Noto dunque il quantitativo di iodio utilizzato per lo svolgimento della reazione è possibile determinare l'acqua inizialmente presente nel campione. Il punto finale della titolazione può essere rilevato visivamente (viraggio della soluzione) o mediante metodo elettrometrico. Quest'ultimo, essendo più preciso del primo, è quello universalmente accettato [19].



Figura 10: Titolazione Karl-Fischer

1.4.3.6 CFPP, Cloud Point e Pour Point

La determinazione di questi tre parametri è particolarmente importante e permette di prevedere il comportamento del biodiesel in funzione della temperatura, caratteristica fondamentale per l'utilizzo del biocarburante in climi rigidi. Il CFPP è definito come la temperatura più alta prima della quale un liquido non è più in grado di attraversare un filtro o ci mette troppo tempo per attraversarlo. Il biodiesel, a seconda della materia prima da cui ha avuto origine, avrà CFPP sensibilmente diversi.

Il punto di intorbidimento (Cloud point) rappresenta la temperatura più bassa oltre la quale iniziano a formarsi particelle solide che comprometterebbero la capacità del liquido di essere pompato causando problemi importanti nel flusso di combustibile all'interno del motore. Il punto di scorrimento invece (pour point) indica la temperatura alla quale cessa completamente il flusso di combustibile a causa della solidificazione dello stesso.

Le caratteristiche a freddo del biodiesel migliorano considerevolmente rispetto all'olio grezzo, anche se bisogna prestare attenzione nelle condizioni invernali dove, per rispettare le specifiche, è necessario l'utilizzo di opportune miscele di metilesteri (Tabella 6).

Combustibile	Punto di Intorbidimento	Punto di Scorrimento
Metilestere di olio di soia (valore medio)	-1°C	-3°C
Metilestere di olio di colza	-2°C	-9°C
Metilestere di olio di girasole	-	-7°C
Metilestere di olio di cotone	-	2°C
Etilestere di olio di soia	-1°C	-4°C
Gasolio 2D (valore medio)	-17°C	-26°C

Tabella 6: Cloud point e pour point dei principali metil-esteri [18]

1.4.3.7 Flash point

Il punto d'infiammabilità rappresenta la temperatura minima alla quale i vapori di un combustibile si accendono in presenza di fiamma in condizione di pressione atmosferica. Un valore troppo basso è indice della presenza di composti volatili, come ad esempio il metanolo nel biodiesel, che rendono meno sicuro lo stoccaggio del combustibile. La normativa europea fissa a 120°C il valore minimo di flash point accettabile per il biodiesel. In Tabella 7 è possibile osservare i punti di infiammabilità di alcuni tra i principali metilesteri presenti sul mercato.

Combustibile	Punto di infiammabilità
Metilestere di olio di soia (valore medio)	155°C
Metilestere di olio di girasole	182°C
Metilestere di olio di cotone	110°C
Metilestere di olio di colza	160°C
Etilestere di olio di soia	160°C
Gasolio 2D (valore medio)	72°C
Fonte US DOE-NREL 1998	

Tabella 7: Flash point per i principali metil-esteri [18]

2 Descrizione impianto DP Lubrificanti

2.1 Introduzione – la DP Lubrificanti S.r.l.



Figura 11: Parte d'impianto della DP Lubrificanti

La DP Lubrificanti S.r.l. di Aprilia (LT), di cui è possibile vedere parte della struttura in Figura 11, è una bioraffineria della potenzialità di circa 160000 tonnellate/anno

che produce principalmente biodiesel e si contraddistingue in maniera significativa nella realtà italiana. La materia prima di partenza utilizzata come feedstock per i processi non è infatti costituita da biomassa tradizionale (olio di soia, colza, girasole e palme) che sottrae terreno coltivabile entrando in competizione con le colture destinate alle derrate alimentari. La matrici di alimento della DPL sono infatti rappresentate essenzialmente da:

1. Olio fritto esausto: per la maggior parte proveniente dal settore della ristorazione. Si consideri che ogni anno le utenze domestiche italiane producono circa 160 milioni di kilogrammi di olio fritto esausto. I sistemi di raccolta e recupero dell'olio vegetale esausto di origine domestica sono ancora poco sviluppati con la conseguenza che buona parte di tale rifiuto viene semplicemente gettato nelle reti di scarico idrico domestiche e quindi in fogne, fiumi e mari, determinando un notevole impatto ambientale oltre allo spreco di una preziosa risorsa.
2. Oleine: sono acidi grassi che derivano dai residui e sottoprodotti della lavorazione e raffinazione dell'olio nell'industria agroalimentare.
3. Grassi animali: di categoria 1 e 2.

Si può dunque notare che si tratta di un'azienda il cui prodotto costituisce di fatto un biocarburante di seconda generazione, in quanto tutta la materia prima di partenza è costituita da rifiuti e sottoprodotti. Oltre quindi al vantaggio derivante dalla sostenibilità garantita dal non utilizzo di biomasse agricole, la DPL costituisce anche un sistema di raccolta di oli esausti inquinanti per i quali non vi è ancora un efficace sistema di raccolta porta a porta.

2.2 Pretrattamento delle cariche in ingresso

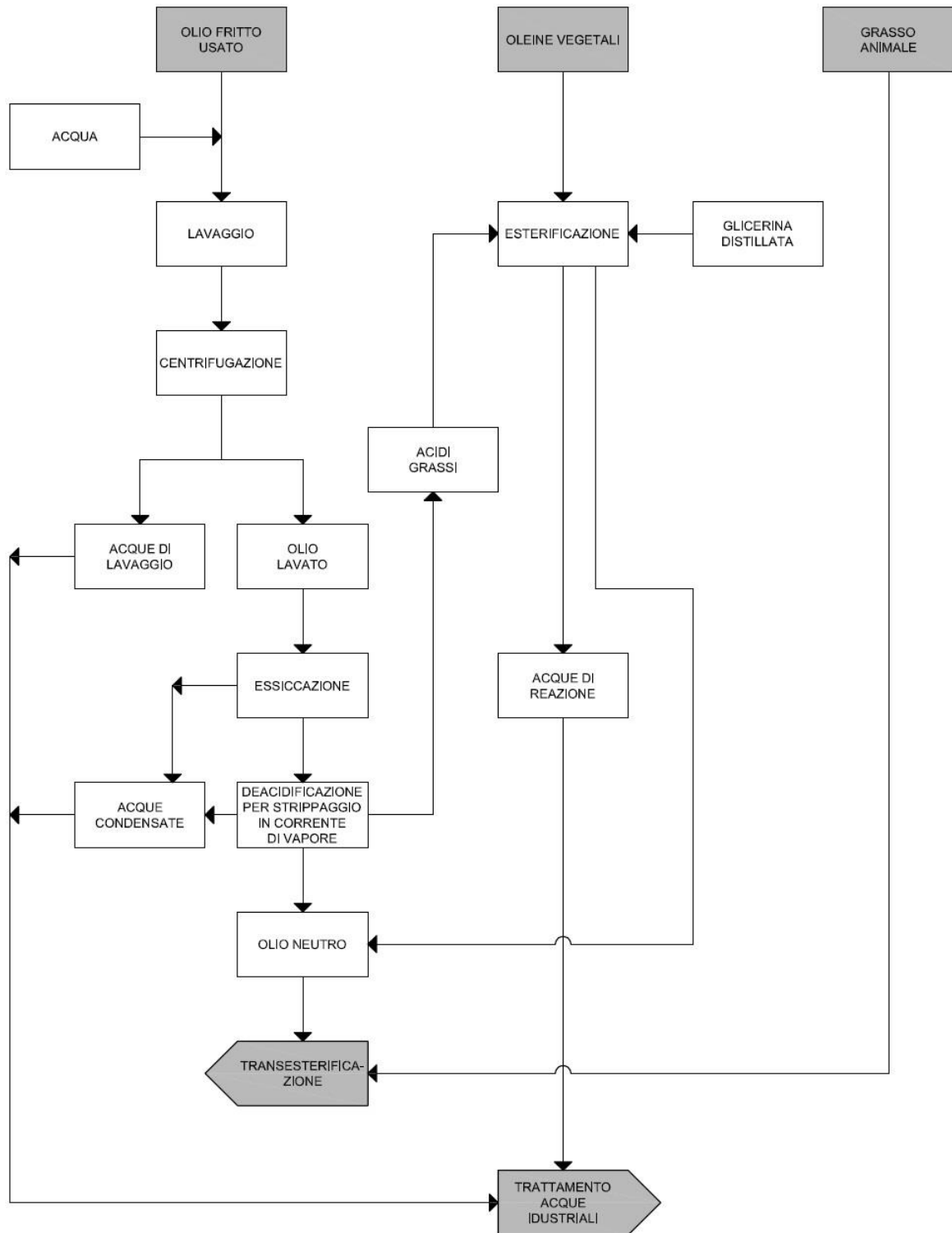


Figura 12: Flow chart pretrattamento cariche in ingresso

Per prima cosa vengono descritti tutti i pretrattamenti, schematizzati sotto forma di flow chart in Figura 12, a cui devono essere sottoposti i feedstock della bioraffineria al fine di ottenere un platform compatibile con il processo di transesterificazione.

L'olio fritto esausto che viene raccolto dalla DP Lubrificanti deve rispettare il regolamento del "Consorzio Nazionale di raccolta e trattamento degli oli e dei grassi animali e vegetali ed animali esausti" (CONOE), che prevede tre caratteristiche standard [20]:

- MIU: umidità, insaponificabili e prodotti insolubili per un massimo del 3%;
- Acidità: non deve superare la soglia del 5%;
- Assenza di corpi estranei all'interno del materiale esausto raccolto;

L'olio fritto esausto in ingresso, che presenta solitamente un'acidità che oscilla tra l'1 e il 5% e un MIU tra il 2 e il 3%, pur rispettando gli standard previsti dal CONOE non può essere utilizzato direttamente per la produzione di biodiesel ma deve prima essere purificato e riportato nelle condizioni di olio neutro con un'acidità inferiore allo 0,5% [21]. Avendo quindi come materia prima un olio contenente diverse impurezze (farine e altri residui insolubili), esso subisce in sequenza una serie di trattamenti:

1. L'olio fritto tal quale in ingresso allo stabilimento viene in primo luogo posto in vasche dove viene aggiunto acido fosforico. Il tutto è riscaldato alla temperatura di circa 80 gradi centigradi tramite serpentine in cui viene fatto passare vapore. Il raggiungimento di questa temperatura è molto importante perché consente una migliore interazione tra l'acido e le impurezze presenti nell'olio.
2. Successivamente vengono effettuate due centrifugazioni in serie. Viene aggiunta acqua calda all'ingresso della centrifuga che deve essere intorno alla temperatura di 80-90°C, altrimenti l'olio potrebbe cristallizzare e non avere densità adeguata per una separazione ottimale. Il primo stadio è automatico (Figura 13); la macchina è settata sui 3 minuti di operatività: si apre, scarica la maggior parte delle impurezze che si sono separate durante il processo, fa un lavaggio con l'acqua per auto pulirsi e può riprendere il processo con nuova carica. L'olio semi lavato viene inviato allo stadio successivo che completa la centrifugazione. Non essendo automatica come la precedente però, una volta sporcata la struttura oltre una certa soglia, la macchina deve essere fermata e pulita manualmente da un operatore. Essendo stato già in parte lavato, il carico di impurezze dell'olio nella seconda centrifuga è più ridotto rispetto alla prima, per cui il tempo di sporcamento prima del fermo impianto è sufficientemente alto. È comunque prevista una seconda centrifuga che lavora in parallelo a quella del secondo stadio, pronta ad entrare in funzione quando la prima viene

bloccata per le operazioni di pulitura. Tutte le acque di lavaggio contenenti le impurezze separate vengono convogliate in un serbatoio per poi essere inviate all'impianto di trattamento acque.



Figura 13: Centrifuga automatica primo stadio

3. All'olio lavato, in uscita dall'ultima centrifuga, deve a questo punto essere tolta gran parte dell'acqua contenuta al suo interno. Per questo motivo subisce un processo di essiccazione sottovuoto intorno alla temperatura di 120°C. Una temperatura più elevata garantirebbe una maggiore velocità del processo ma potrebbe separare anche una non trascurabile quantità di olio utile.
4. L'olio deumidificato viene sottoposto a degasazione sotto vuoto e quindi inviato a una colonna di neutralizzazione dove, sottoposto ad un vuoto ancora più spinto e ad una temperatura superiore ai 200°C, subisce una deacidificazione per stripping in corrente di vapore. Gli acidi grassi liberi e i composti più volatili passano in fase vapore, vengono condensati e successivamente inviati al processo di esterificazione (spiegato in seguito). Viene a questo punto ottenuto un olio neutro, con acidità inferiore allo 0,5%, pronto per essere mandato alla sezione di processo vera e propria per la produzione di biodiesel. Le acque in uscita dall'essiccazione e dallo stripping vengono condensate e inviate al trattamento acque industriali.

Questo appena descritto è il pretrattamento che subisce l'olio fritto esausto.

Per quanto riguarda l'altro feedstock, costituito dalle oleine vegetali, si presenta un altro importante problema; queste presentano infatti un'acidità che oscilla tra il 50 e l'80%. Tale livello è insostenibile per il processo di transesterificazione che porterebbe a una produzione incontrollata di saponi all'interno del reattore. Per questo motivo le oleine vegetali e gli acidi grassi separati dalla de acidificazione devono essere sottoposte a esterificazione (reazione in Figura 14). Questo processo consiste nel riportare la carica in ingresso alla condizione di olio neutro con acidità simile a quella del fritto post trattamenti. Per farlo è necessario andare a riformare il trigliceride a partire dagli acidi grassi. Ciò è consentito dalla presenza del glicerina che, legandosi all'acido grasso, ricostituisce la molecola di olio neutra e libera acqua [22].

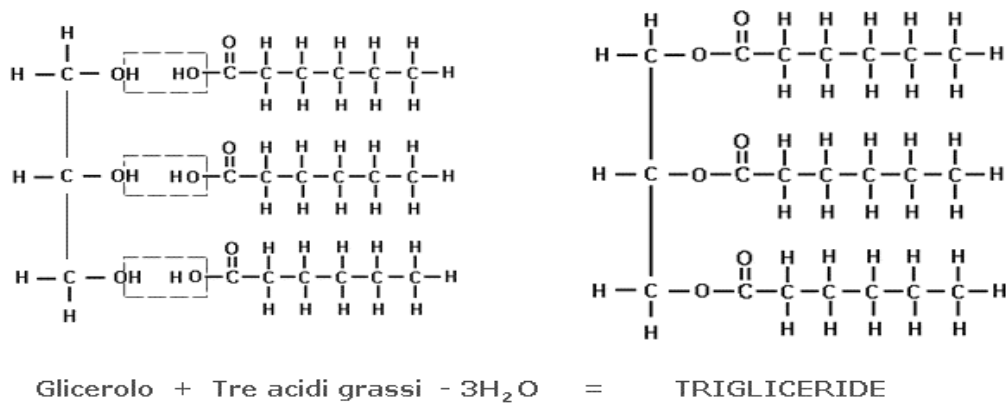


Figura 14: Reazione di esterificazione di acidi grassi [22]

Per questo motivo nel reattore di esterificazione (Figura 15), oltre alla carica in ingresso, viene aggiunta della glicerina distillata disponibile gratuitamente in azienda come sottoprodotto della transesterificazione. Il tutto viene portato a una temperatura di circa 140°C, in agitazione senza il vuoto, consentendo la reazione di esterificazione che procede liberando acqua. Quando il flusso di acqua in testa al reattore si arresta significa che il processo si è stabilizzato e, per spingere ancora la conversione, si crea il vuoto e si aumenta la temperatura fino a massimo 240°C. Quando l'acidità è prossima a un valore di circa 0,6% (solitamente dopo 3 ore) si può fermare la reazione in quanto la miscela è stata neutralizzata a sufficienza. L'olio, riportato in condizioni neutre, viene mandato in uno scambiatore controcorrente che raffredda la carica fino a 70°C ed è pronto per essere mandato alla sezione di produzione del biodiesel. Tutta l'acqua generatasi nel processo appena descritto viene mandata al trattamento acque.

L'ultimo feedstock della bioraffineria, anche se utilizzato molto di rado, è costituito dal grasso animale che non subisce alcun pretrattamento e può essere inviato tal quale alla transesterificazione.

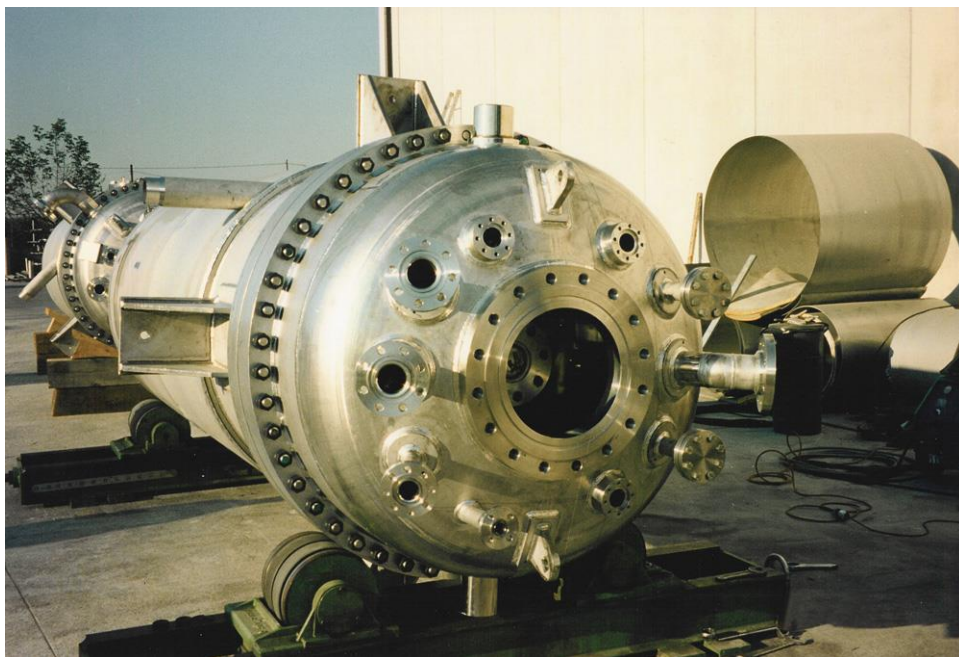


Figura 15: Esterificatore

2.3 Transesterificazione

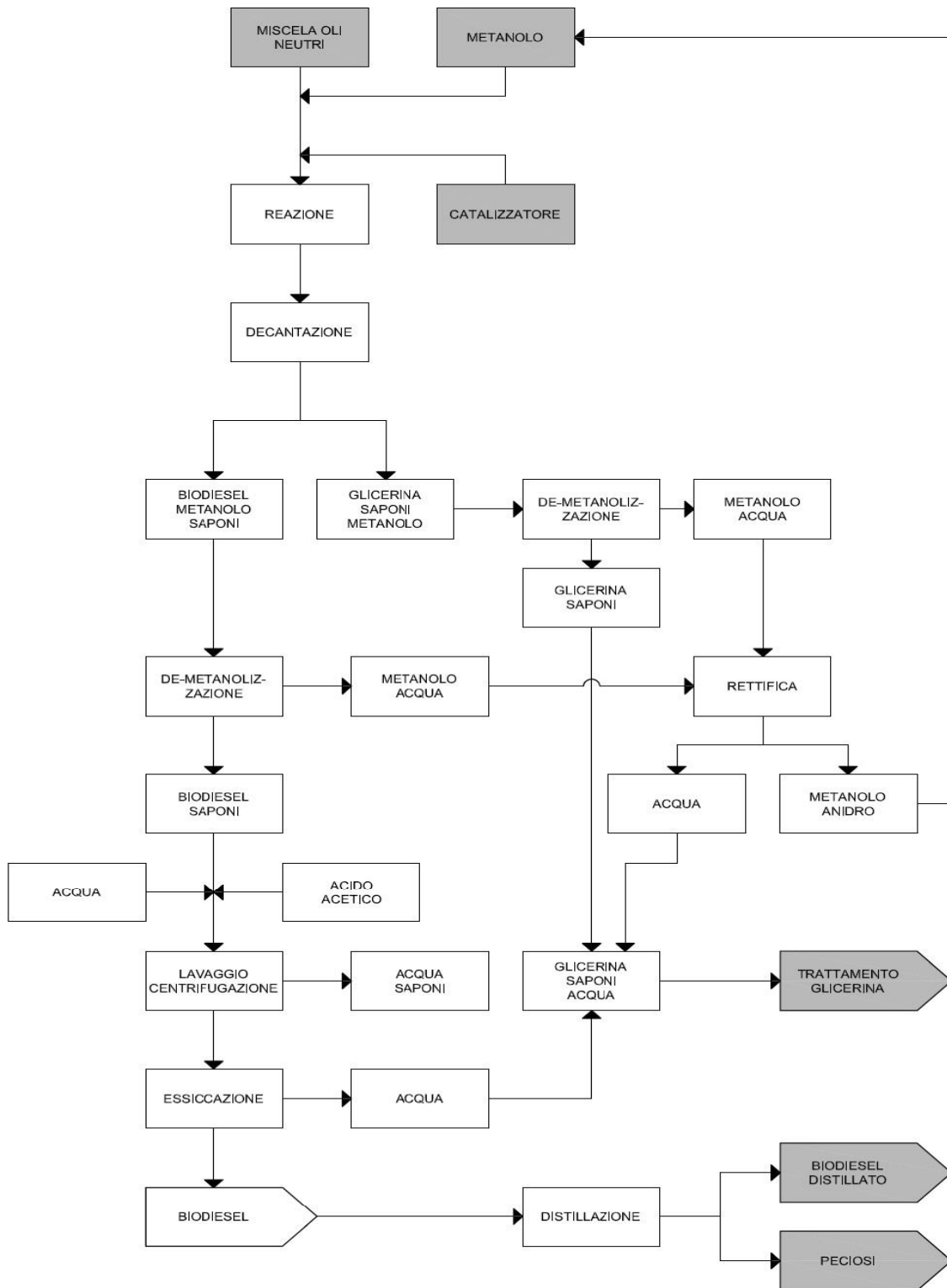


Figura 16: Flow chart transesterificazione

Il diagramma a blocchi in Figura 16 è rappresentativo dei vari processi presenti in raffineria a cui è sottoposto l'olio pretrattato per la produzione del biodiesel.

Una volta ottenuta una miscela di oli neutri dalle materie prime in ingresso si può passare alla reazione cardine del processo di formazione del metilestere: la transesterificazione. Come detto in precedenza questo passaggio risulta necessario in quanto gli oli raffinati non sono adatti ad essere utilizzati tal quali nei motori diesel per via della loro elevata viscosità. Un netto miglioramento di tale caratteristica si ottiene grazie a questo processo che determina la trasformazione di un trigliceride in un monoestere con caratteristiche molto simili al gasolio di origine fossile. In presenza di alcool e opportuno catalizzatore avviene infatti una sostituzione della parte alcolica dell'olio di partenza, formando tre monoesteri e glicerina (Figura 17) [21].

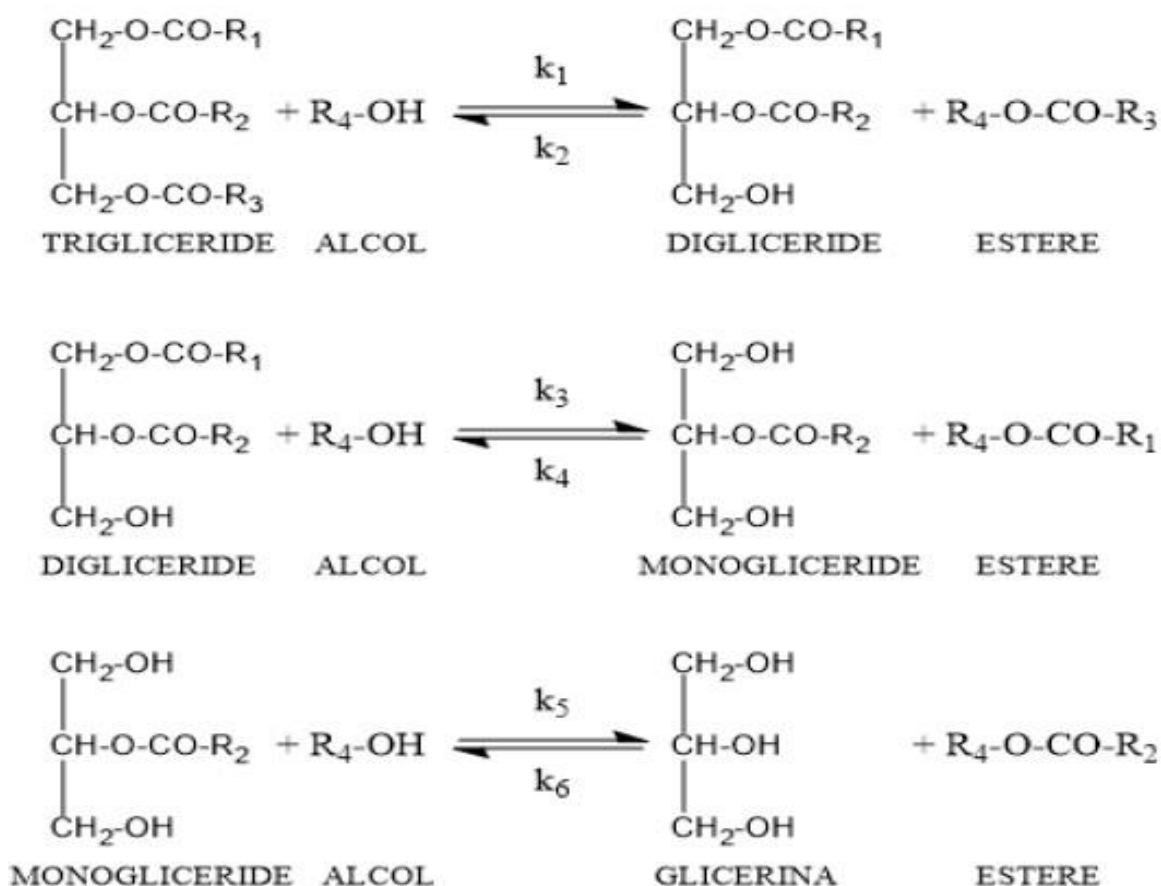


Figura 17: Reazione di transesterificazione [12]

Trattandosi di una reazione di equilibrio, per spostare l'equilibrio verso i prodotti finali, si opera in eccesso di alcool e in presenza di catalizzatore.

Il metanolo è l'alcool che viene maggiormente impiegato in questo processo grazie al suo basso costo e alla sua alta reattività che consente di diminuire i tempi di reazione (Figura 18).

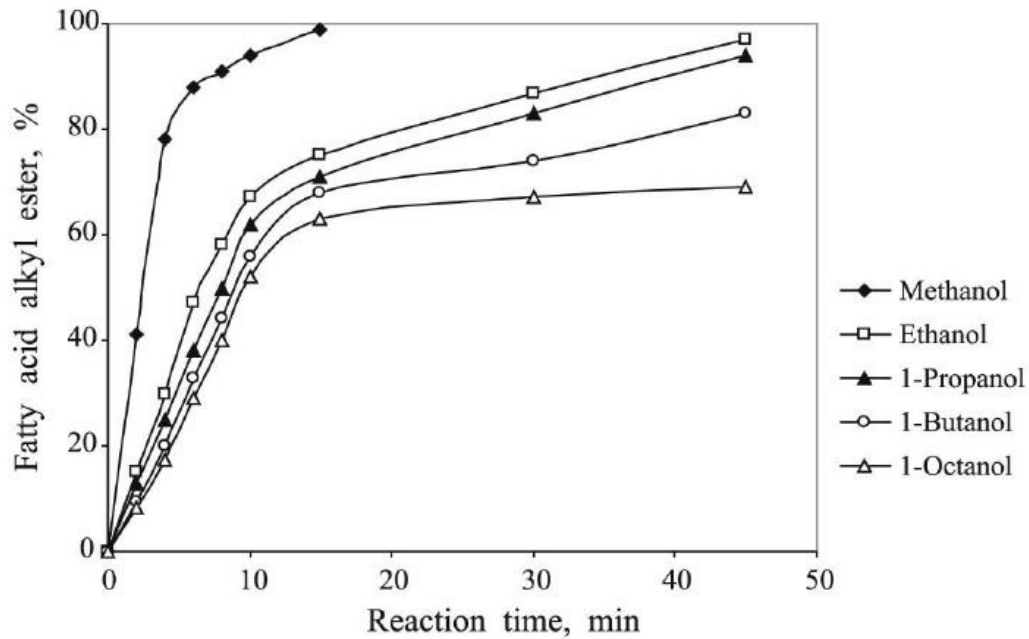
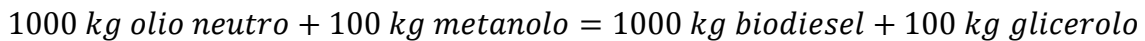


Figura 18: Tempo richiesto per la transesterificazione per alcool [23]

Dal punto di vista chimico la reazione è semplice: una mole di trigliceride reagisce con tre moli di metanolo per formare una mole di glicerina e tre moli di metil-estere. Il bilancio massico semplificato del processo è perciò il seguente:



Alla carica di oli neutri in ingresso viene quindi aggiunto un 20% di metanolo (si opera in eccesso) sul totale della carica entrante e un 2% di catalizzatore basico costituito da metilato di sodio al 30% in peso. La miscela costituita da olio e metanolo viene portata a 54-55°C; una volta aggiunto il metilato si porta il tutto a 63°C e si mette in agitazione il reattore. In testa è presente un condensatore che ricircola il metanolo evaporante evitando che questo sfugga alla trasformazione. Il tempo di reazione si aggira intorno alle quattro ore. È importante sottolineare che, pur avendo ridotto notevolmente l'acidità dell'olio entrante, è comunque presente un certo contenuto di acidi grassi liberi. Questi in presenza di catalizzatore basico danno luogo a reazioni di saponificazione portando alla formazione di una certa quantità di saponi all'interno della miscela (Figura 19).



Figura 19: Reazione di saponificazione [21]

Una volta terminata la reazione di transesterificazione i prodotti vengono inviati ai decantatori, dove avviene la separazione tra le fasi di glicerina, biodiesel e la piccola percentuale di saponi formati, in un arco di tempo che va dalle 3 alle 4 ore. La glicerina con maggiore densità (1,26 kg/dm³) si posiziona sul fondo mentre il biocarburante, con una densità leggermente superiore a quella del gasolio fossile, si posiziona in alto. Al di sotto ai decantatori vi sono dei densimetri automatici che rilevano la densità del prodotto che li attraversa e quindi consentono di mandare le diverse fasi ai rispettivi trattamenti successivi.

La fase rappresentata dal biodiesel non contiene solamente metil-estere ma anche l'eccesso di metanolo che era stato introdotto in precedenza. La miscela deve essere sottoposta a demetanolizzazione e viene quindi inviata ad un sistema di evaporazione sottovuoto che separa in testa il metanolo; il quale, dopo un processo di rettifica per renderlo anidro, può essere riutilizzato nella transesterificazione.

Il biodiesel privo di metanolo contiene ancora tracce di saponi e glicerina che devono essere eliminate ai fini del raggiungimento delle specifiche di purezza. Viene per questo motivo miscelato con acqua e acido acetico; il sapone, solubile nell'acqua ma non nell'estere, può quindi essere separato mediante centrifugazione trascinando via anche il residuo di glicerina ancora presente. L'estere desaponificato deve essere essiccato per eliminare l'eventuale acqua rimasta e perciò inviato a una colonna di distillazione, sotto vuoto spinto, con flash. Dopo questo processo, il biodiesel passa in uno scambiatore controcorrente dove viene preriscaldato prima di passare alla colonna di distillazione finale a 170-180°C sotto vuoto spinto; si separa così l'estere da un residuo pecioso, che sia accumula sul fondo, pari circa al 7% della carica entrante. In parallelo alla colonna principale è presente una seconda colonna (denominata UVA) che opera in condizioni di vuoto e temperatura più spinte che consentono di avere un residuo di peciosi sul fondo molto inferiore (circa 3%) riuscendo portare via per strippaggio quasi tutto il metil-estere in essi contenuto. Siccome le peci vengono vendute a circa un terzo del prezzo del biodiesel, è opportuno che in queste rimanga il minor contenuto di biocarburante possibile. La colonna UVA è quindi quella di distillazione preferenziale ma, non essendo in grado di soddisfare da sola la capacità produttiva della DP Lubrificanti, risulta necessario utilizzare anche l'altra colonna pur comportando maggiore perdite nei residui peciosi.

Per quanto riguarda la prima parte di prodotto in uscita dai decantatori, costituita da una miscela di glicerina, saponi e metanolo, questa subisce un processo di demetanolizzazione seguito da rettifica analogo a quello del biodiesel. In questo modo si riesce a separare glicerina grezza, inviata all'apposito trattamento di raffinazione, e metanolo anidro che viene ricircolato e riutilizzato per la transesterificazione della miscela di oli neutri in ingresso.



Figura 20: Colonna distillazione biodiesel (DPL)

2.4 Distillazione glicerina

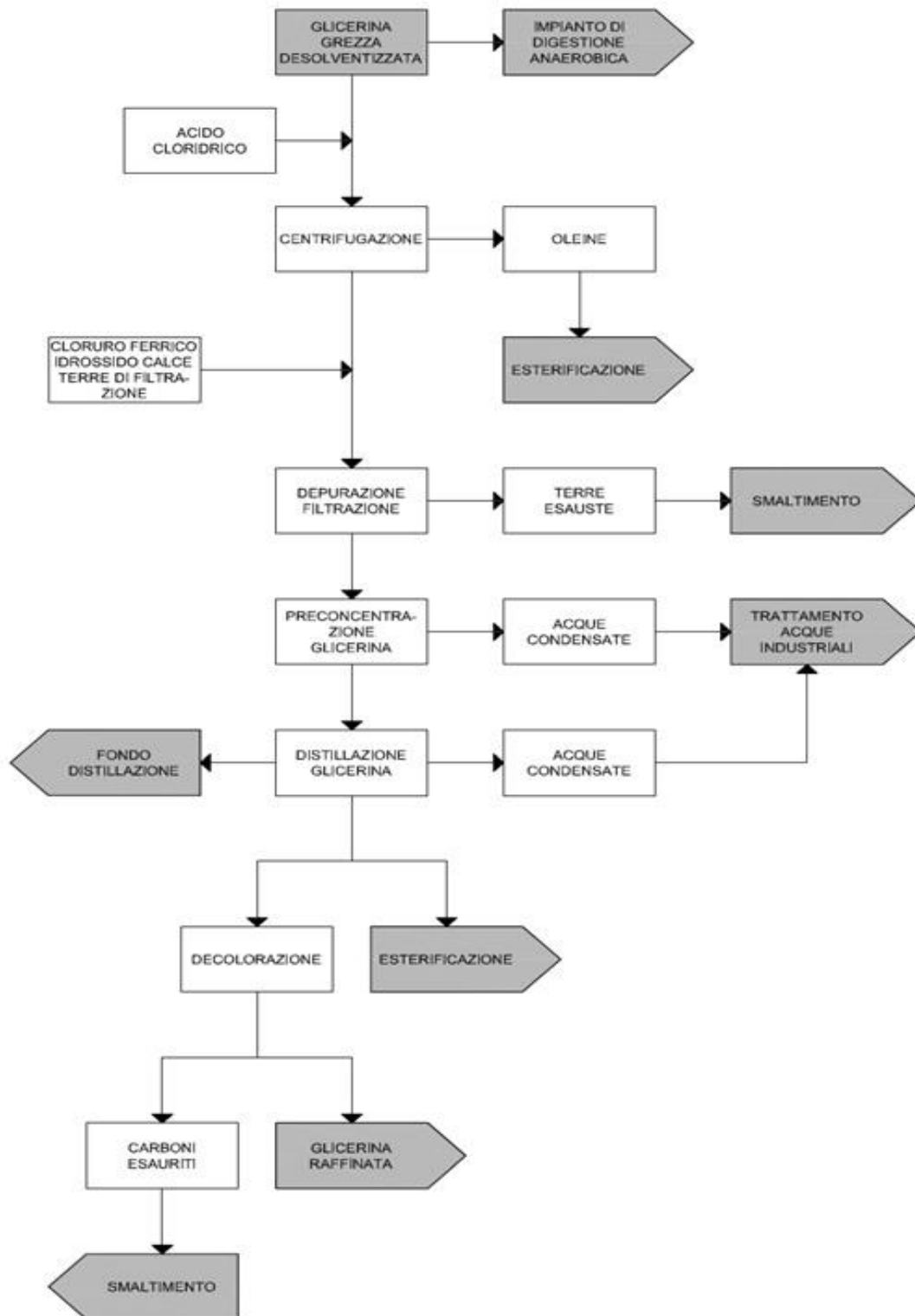


Figura 21: Trattamenti glicerina

La glicerina generatasi nella transesterificazione viene sottoposta a una serie di processi, rappresentati in Figura 21, allo scopo di ottenere due prodotti: uno adatto all'esterificazione e uno raffinato destinato alla vendita.

Dopo lo stoccaggio in appositi serbatoi, il flusso segue due strade:

- Una parte di glicerina viene inviata all'impianto di digestione anaerobica per la produzione di biogas. Essendo questo l'alimento con il carico di C.O.D. più elevato, e quindi quello che contribuisce maggiormente al processo di metanazione, è fondamentale che ve ne sia sempre disponibile un'opportuna quantità da destinare al biodigestore;
- la restante parte segue tutto il processo di purificazione e distillazione fino ad arrivare a una glicerina pura al 99,5%. Questo prodotto è il materiale che viene utilizzato per il processo di esterificazione delle oleine che abbiamo descritto in precedenza. Quindi, se da un lato bisogna garantire un'opportuna quantità di glicerina per la produzione del biogas, è necessario considerare anche di avere sufficiente glicerina distillata per il trattamento delle oleine in ingresso alla bioraffineria.

Si descrive di seguito il processo a cui è sottoposta la glicerina destinata a distillazione:

1. in primo luogo il glicerina viene diluito con acqua per consentirgli di attraversare efficientemente i filtri pressa. Questo viene fatto per via della sua densità che provocherebbe altrimenti una rapida ostruzione dei filtri, rendendoli inutilizzabili in pochissimo tempo. Si diluisce quindi fino ad ottenere una soluzione costituita da un 10% di glicerina;
2. la glicerina contiene ancora una piccola ma non trascurabile parte di oleine. Viene aggiunto acido cloridrico alla soluzione fino ad arrivare a pH 5; condizione ottimale alla quale è in grado di scindere le oleine dal glicerina. Il tutto viene mandato in apposite centrifughe in grado di separare le due fasi: le oleine vengono mandate all'esterificazione e la glicerina prosegue il suo trattamento;
3. la soluzione viene poi fatta passare attraverso delle terre di filtrazione in grado di rimuovere le impurezze più grossolane contenute al suo interno;
4. viene aggiunto del cloruro ferrico per un'ulteriore filtrazione per la rimozione delle particelle indesiderate residue che sono rimaste all'interno del glicerina. Questo chemical svolge la funzione di flocculante: permette cioè alla fase solida all'interno della soluzione di separarsi, coagulare e formare dei fiocchi di dimensioni opportune per essere poi eliminati dal sistema di filtrazione;
5. prima di effettuare la distillazione finale vera e propria è necessario concentrare la glicerina che, a questo punto del trattamento, contiene ancora circa l'80% di acqua. La soluzione viene fatta passare all'interno di

uno scambiatore di calore per essere preriscaldato e poi sottoposto a due distillazioni in serie. La prima colonna, lavorando a una temperatura di 130°C e con una pressione di circa 3 bar, riesce a separare parte dell'umidità presente consentendo di ottenere in uscita una glicerina al 50-60% di purezza. La soluzione intermedia ottenuta in uscita dalla prima colonna viene così inviata al secondo stadio di distillazione che lavora a una temperatura fissa che si aggira intorno ai 65-69°C, e vi rimane fino a quando la concentrazione residua di acqua al suo interno è inferiore al 20%;

6. il prodotto passa successivamente all'interno di un degasatore dove viene fatta evaporare la restante parte di acqua al suo interno;
7. la carica viene preriscaldato tramite apposito scambiatore e inviata alla colonna di distillazione finale che opera sotto vuoto spinto e a una temperatura di circa 170°C. In queste condizioni si riesce a separare una glicerina purissima al 99,5% dal residuo di impurezze che rimangono nel fondo di distillazione. A questo stadio del processo si ottiene una glicerina pura di cui una parte può essere inviata all'esterificazione per l'abbattimento dell'acidità delle oleine, mentre la restante attraversa degli appositi filtri a carbone per la decolorazione divenendo in questo modo il prodotto finale vero e proprio costituito da glicerina pura e trasparente adatta alla vendita.

2.5 Digestione anaerobica e trattamento depurazione acque

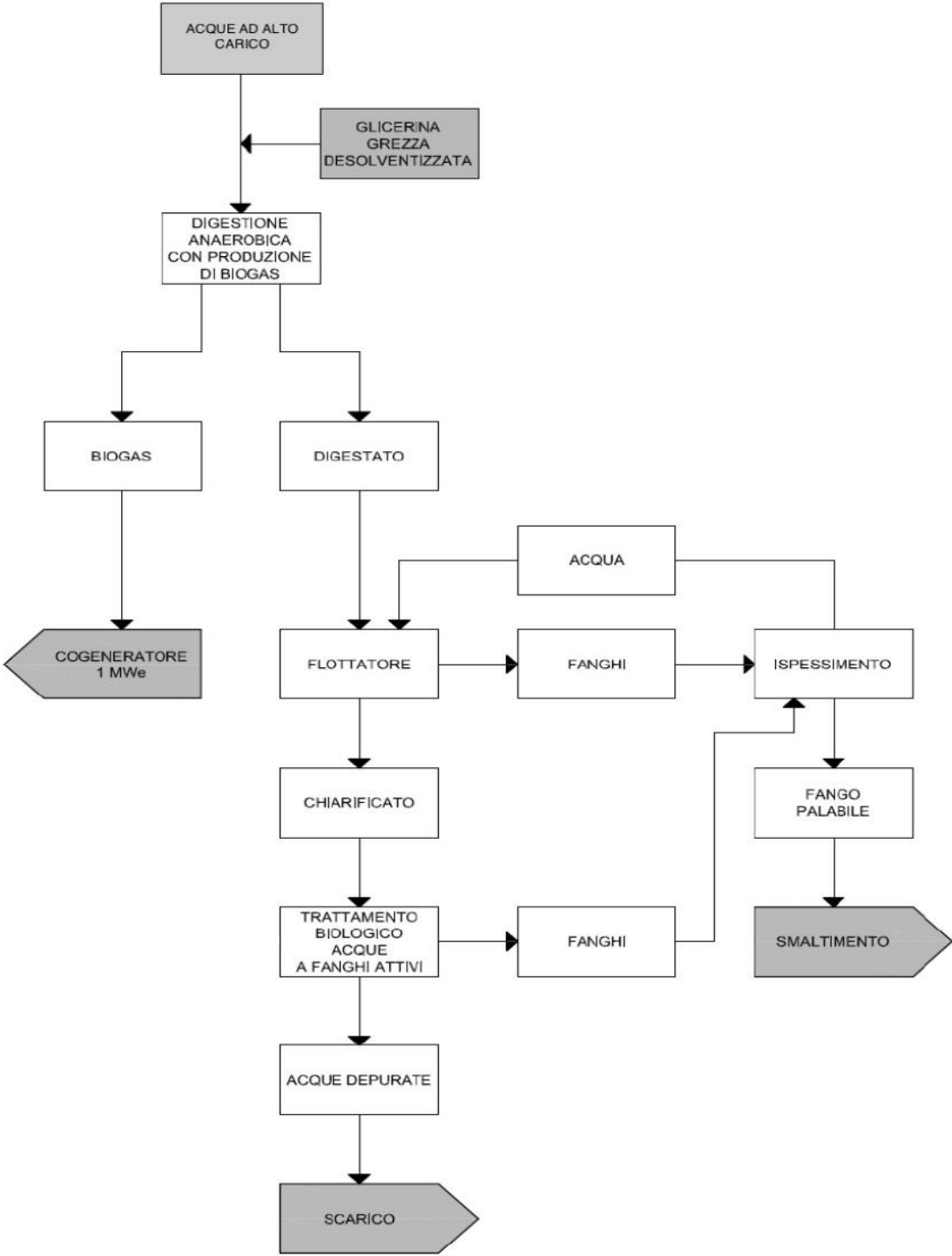


Figura 22: Produzione biogas e trattamento acque industriali

Tutte le acque di scarico dei processi industriali descritti in precedenza vengono accumulate all'interno di appositi serbatoi per poi subire una serie di trattamenti (Figura 22) prima di essere scaricate. Le acque, insieme alla glicerina grezza ottenuta dalla transesterificazione, costituiscono l'alimento del digestore anaerobico. Il processo, che verrà descritto dettagliatamente nel capitolo seguente, genera biogas che viene immesso in un motore cogenerativo a combustione interna per la generazione di energia elettrica che viene totalmente immessa e venduta in rete.

Il digestato, ossia il materiale in uscita dal processo di digestione, subisce una serie di processi per il raggiungimento delle specifiche normative vigenti sullo scarico in acque superficiali. I trattamenti a cui viene sottoposto sono i seguenti:

1. viene in primo luogo additivato di cloruro ferrico. Il quale, insieme a un opportuno polielettrolita aggiunto subito prima dell'ingresso al flottatore, ha la funzione di promuovere la flocculazione e formare un fango con coaguli di fiocchi in grado di essere palati e quindi rimossi più facilmente.

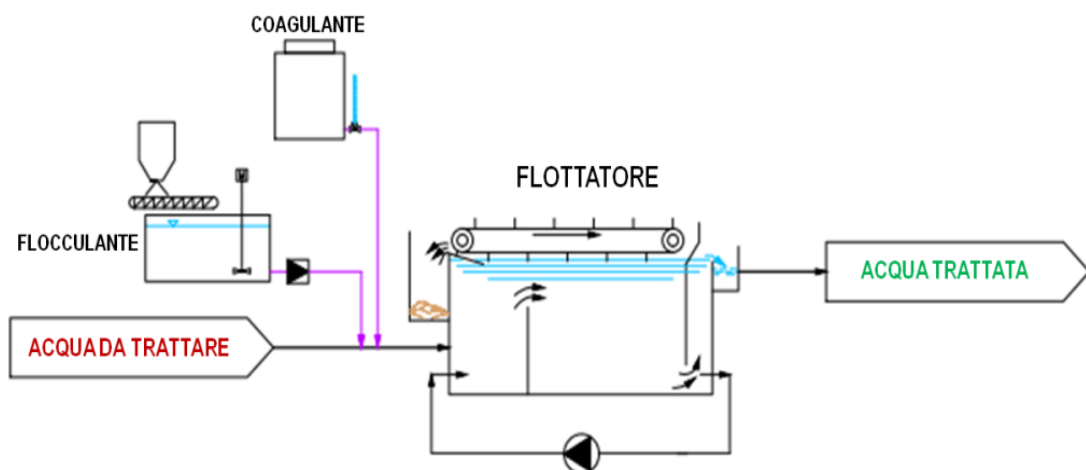


Figura 23: Schema funzionamento flottatore

2. Le acque con gli additivi appena descritti vengono inviate al flottatore primario dove i fanghi andranno ad accumularsi principalmente sulla superficie. Qui vengono raccolti grazie al passaggio delle pale del flottatore e accumulati in un apposito serbatoio.
3. L'acqua presente sul fondo della struttura stramazza in un secondo raccogliatore e viene inviata per il secondo trattamento ad un percolatore. Si tratta di un reattore il cui interno è costituito da apposito materiale inerte di riempimento al fine di aumentare il carico organico alimentato a parità di dimensioni della struttura. Il processo consiste in una depurazione biologica mediante colonie batteriche che si sviluppano in ambiente aerobico su questi materiali di supporto attraverso cui avviene la percolazione del refluo.

4. L'acqua, una volta attraversata tutta la struttura interna, è inviata al trattamento biologico a fanghi attivi. Questo processo si riferisce ad un trattamento di tipo aerobico condotto mediante un'aerazione prolungata del refluo all'interno di serbatoi dove è presente una popolazione microbica. Sono presenti otto reattori, attraversati in serie dalle acque, in cui è insufflata una quantità di ossigeno puro grazie al quale le popolazioni batteriche possono proliferare e portare a una progressiva degradazione del carico organico delle acque inviate al trattamento.
5. Le acque industriali in uscita dall'ultimo serbatoio vengono inviate ad un flottatore secondario il cui funzionamento è identico a quello descritto in precedenza per il digestato. Viene quindi aggiunto un polielettrolita specifico per questa tipologia di refluo. I fanghi separati sono inviati al medesimo serbatoio in cui venivano stoccati quelli anaerobici mentre il chiarificato è quasi pronto per lo scarico al pozzetto fiscale.
6. le acque infatti vengono prima fatte passare attraverso dei filtri a carbone e sabbie di filtrazione per trattenere eventuali particelle inquinanti sfuggite alla depurazione e dare al refluo un colore trasparente. Dopo quest'ultimo passaggio sono pronte per lo scarico.
7. tutti i fanghi accumulati vengono fatti passare in un estrattore centrifugo in grado di separare l'acqua contenuta in essi. Questa viene inviata al flottatore primario per ripetere tutto il processo di depurazione mentre il fango, separato il più possibile dall'umidità in esso contenuta, viene prelevato per essere smaltito da terzi.

3 Ottimizzazione produzione biogas e studio motore a combustione interna cogenerativo

In questo capitolo viene spiegato in dettaglio il funzionamento del digestore anaerobico e descritto il lavoro svolto durante il periodo di stage all'interno dell'azienda.

3.1 La scelta del biogas

Lo stato italiano ha fortemente spronato la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili attuando una politica particolarmente aggressiva d'incentivazione. In particolare, attraverso il feed-in tariff è stato introdotto un meccanismo d'agevolazione per gli impianti di produzione di energia rinnovabile con potenza installata inferiore a un Megawatt. Questa tipologia d'incentivazione, altrimenti nota come tariffa omnicomprensiva, prevede un'unica tariffa che include in se sia la componente incentivante che la componente di valorizzazione dell'energia elettrica immessa in rete. Alla luce dell'agevolazione prevista per la produzione di biogas da reflui industriali e sottoprodotti pari a 280 €/MWh [24], la DP Lubrificanti ha preso fortemente in considerazione la possibilità di realizzare un impianto per la produzione di biogas. Questa scelta è stata dettata soprattutto dalla consapevolezza di avere a disposizione "gratuitamente" e internamente all'azienda, due matrici di alimentazione adatte alla produzione di biogas tramite digestione anaerobica. Queste sono rappresentate da:

- glicerina grezza, disponibile in abbondanza all'interno della DP Lubrificanti in quanto costituisce il sottoprodotto della reazione di transesterificazione per la produzione del biodiesel;
- reflui industriali ad alto carico. Si tratta di tutte le acque utilizzate all'interno della raffineria per i vari processi di lavorazione delle cariche in ingresso.

Un indicatore affidabile del potenziale energetico di una matrice di alimentazione è rappresentato dal C.O.D. (Chemical Oxygen Demand). Questo parametro indica la quantità di ossigeno necessaria per ossidare i componenti organici ossidabili del substrato di fermentazione che vengono ossidati chimicamente a CO₂ e H₂O.

La glicerina e le acque industriali, rispettivamente con un valore di C.O.D. di circa 1.210.000 e 20.000 ppm, costituiscono un valido alimento per ottenere biogas tramite un processo di digestione anaerobica.

La società ha dunque preso la decisione di installare un impianto per la produzione di biogas, destinato un motore cogenerativo a combustione interna da 999 kilowatt, al fine di immettere energia elettrica nella rete nazionale e poter usufruire degli incentivi previsti dal conto energia.

3.2 La digestione anaerobica

3.2.1 Introduzione

La digestione anaerobica, che costituisce il processo per la produzione del biogas, si basa su reazioni di conversione biochimica attraverso cui sostanze organiche complesse vengono degradate sino ad assumere forme solide e gassose. Questa degradazione biologica in condizioni anaerobiche (cioè in assenza di ossigeno molecolare O_2) determina la formazione di diversi prodotti di cui i principali sono due gas: metano, per circa il 50-70%, e anidride carbonica. Il biogas è dunque il risultato dell'azione coordinata di diversi gruppi microbici interagenti tra loro. Ciascuna popolazione batterica ha infatti un ruolo ben definito nella demolizione della sostanza organica, producendo degli intermedi di reazione che fungono da substrato per il successivo passaggio nella catena di produzione del metano. Le differenti specie di microrganismi sono classificabili in base all'intervallo termico ottimale di crescita e si dividono in:

- psicrofili – temperature inferiori ai 20°C
- mesofili – temperature comprese tra i 20 e 40°C con valore ottimale a 35°C
- termofili – temperature superiori ai 45°C con valori ottimali tra i 55-60°C

All'interno di ogni intervallo si nota un andamento delle cinetiche in funzione della temperatura. L'attività batterica, per quanto riguarda l'avanzamento e la velocità di degradazione del substrato, cresce con la temperatura fino ad arrivare ad un picco corrispondente al valore ottimale. Questa raggiunge il valore più alto nel campo termofilo, il quale però necessita di maggiori costi di gestione per il mantenimento dei 55°C necessari. La Figura 24 mostra qualitativamente l'andamento della velocità di crescita batterica nei vari intervalli di temperatura appena descritti.

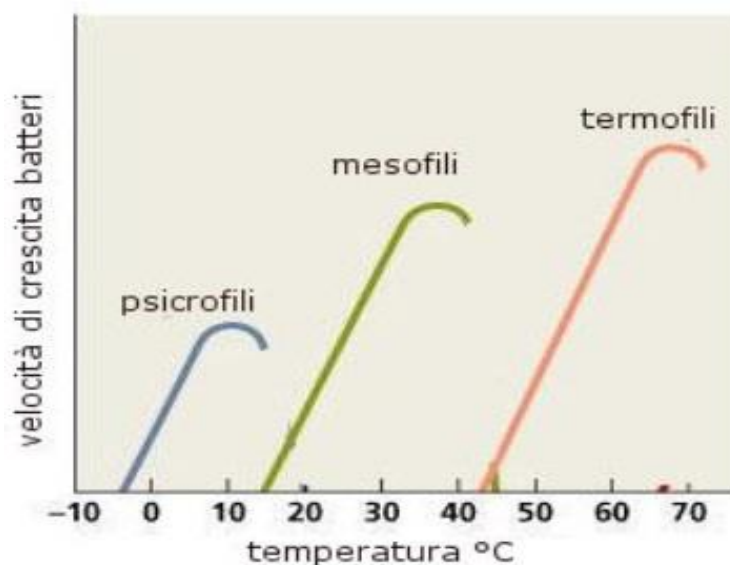


Figura 24: Campi di attività batterica [25]

A causa della lentezza delle reazioni anaerobiche in campo psicrofilo, il processo viene normalmente operato in condizioni mesofile. Queste hanno infatti il pregio di consentire una buona velocità senza la necessità di elevate spese per il mantenimento delle temperatura ottimale necessaria ai batteri termofili.

Va notato che un impianto di digestione anaerobica, oltre a produrre biogas, ha anche il vantaggio di trattare e stabilizzare reflui ad elevata concentrazione di sostanza organica biodegradabile. Il processo, abbattendo una frazione considerevole del C.O.D. della carica in ingresso, permetterebbe quindi di alleggerire il carico di abbattimento richiesto alla sezione di depurazione della DP Lubrificanti.

Dopo aver introdotto il processo di digestione anaerobica, passiamo a una descrizione più dettagliata delle principali fasi che caratterizzano la digestione.

3.2.2 Avviamento del processo

Affinché la catena di reazioni abbia inizio è necessario che nel substrato si creino le condizioni ottimali per la riproduzione di un numero adeguato di batteri metanigeni, tale da permettere la continuità del processo. Non essendo questi presenti in concentrazioni sufficienti nelle matrici in ingresso, sarà necessario attendere un certo intervallo di tempo durante il quale avviene una forte crescita batterica, fino al raggiungimento delle condizioni favorevoli allo svolgimento del processo. Inizialmente le fasi idrolitica e acida sono molto più rapide della fase metanigena con la conseguenza di una maggiore produzione di acidi rispetto a quanti vengono gassificati. I batteri responsabili delle prime due fasi sono infatti molto resistenti alle alte concentrazioni di acidi volatili e basso pH, mentre i metanigeni ne sono inibiti e si moltiplicano perciò molto lentamente. Finché non si sviluppa un'alta concentrazione di quest'ultimi, la lentezza di questa fase è limitante per l'intero processo e porta ad un accumulo di acidi volatili. Una volta raggiunta un'ottimale concentrazione di microrganismi, le velocità di reazione di tutte le fasi tendono ad uguagliarsi instaurando un equilibrio dinamico [26].

3.2.3 Idrolisi

La prima fase riguarda la degradazione di substrati organici complessi, come proteine, grassi e carboidrati, con successiva formazione di composti più semplici quali amminoacidi, acidi grassi e monosaccaridi in forma solubile. Questa parte iniziale è necessaria poiché i batteri possono metabolizzare facilmente solo sostanze solubili e molecole molto piccole. L'azione principale è svolta da enzimi extracellulari prodotti da batteri facoltativi che attuano l'idrolisi dei polisaccaridi a carboidrati semplici, glucosio e fruttosio; le proteine a peptici ed amminoacidi; i grassi a glicerina e acidi grassi [25].

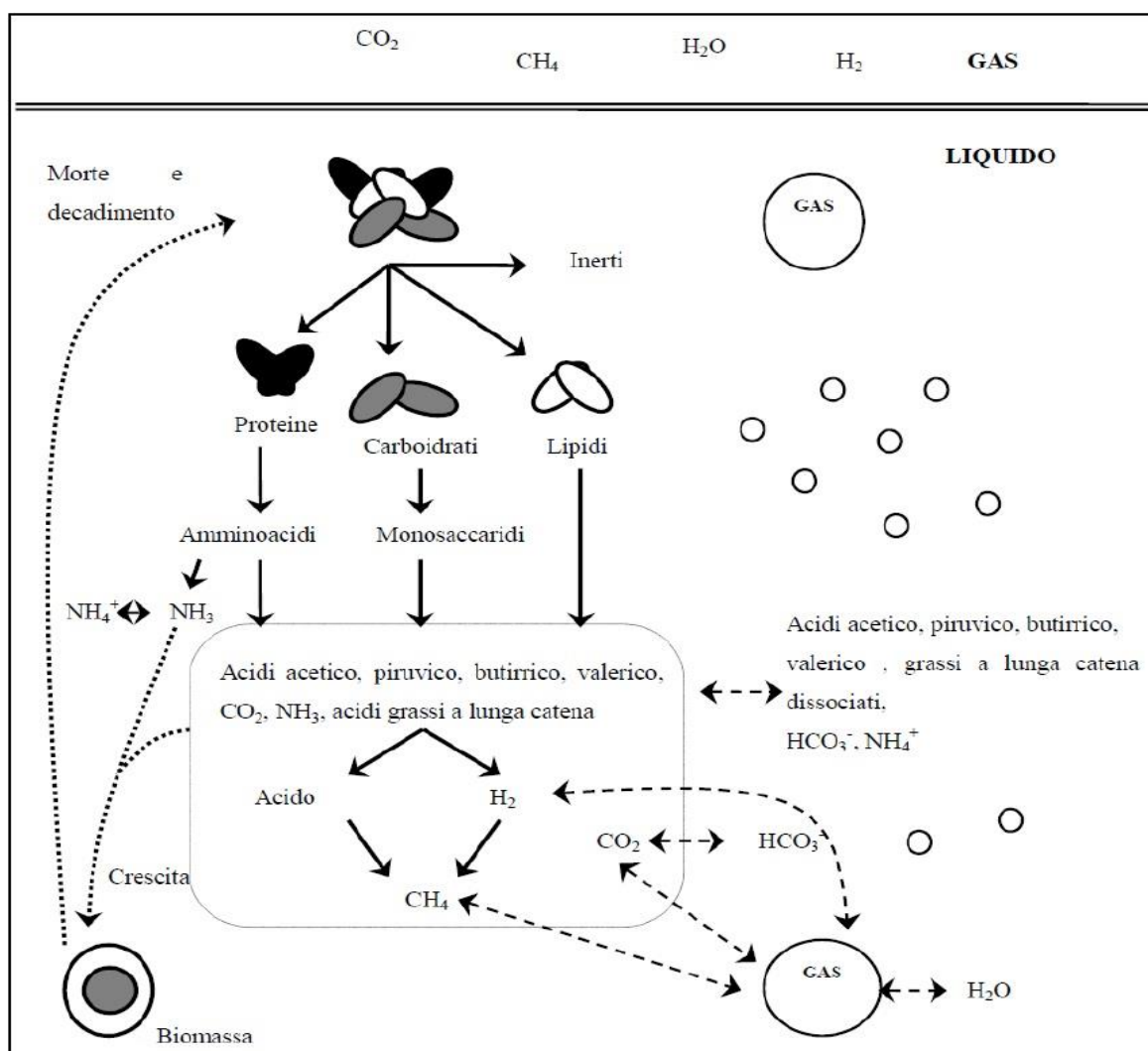


Figura 25: Processi di conversione delle sostanze nella digestione anaerobica [29]

3.2.4 Acidogenesi

L'acidogenesi consiste nella fermentazione dei monomeri organici con conseguente diminuzione di pH. A partire da amminoacidi e zuccheri vengono prodotti, in rapporti diversi, sia acidi grassi volatili (in particolare propionico, butirrico, valerico) sia acido acetico. Invece dagli acidi grassi a catena lunga, originatisi dalla degradazione dei lipidi, viene prodotto soltanto acido acetico; questa reazione quindi non prende piede principalmente in questa fase, ma in quella successiva di acetogenesi [26].

3.2.5 Acetogenesi

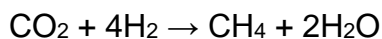
Gli acidi volatili, una volta formati, vengono utilizzati come substrato dai batteri acetogeni per la produzione di acido acetico, acido formico, acido propionico,

anidride carbonica, idrogeno, metano e acido solfidrico. La reazione ha luogo solamente in situazioni di basse concentrazioni di H₂ che altrimenti causerebbero il verificarsi di fenomeni d'inibizione. Il procedere della reazione è garantito dalla presenza di batteri idrogeno consumatori; questi devono raggiungere un perfetto livello di simbiosi con gli idrogeno produttori, in modo da eliminare le molecole di H₂ in brevissimo tempo ed evitare il blocco del processo [27].

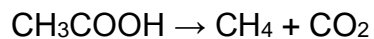
3.2.6 Metanogenesi

L'anello conclusivo della catena di reazioni anaerobiche è rappresentato dalla produzione di CH₄. La formazione del metano avviene principalmente attraverso due vie differenti:

- la prima comporta il consumo di H₂, generatosi nella fase di acetogenesi, per via dell'azione di batteri idrogenotrofi che metabolizzano anidride carbonica riducendola a metano, ricavando gli elettroni necessari a tale riduzione dall'ossidazione dell'idrogeno che passa ad H₂O:



- la seconda comporta invece una metanogenesi per via acetoclastica, dove l'acido acetico viene degradato a metano e anidride carbonica secondo la seguente reazione :



Questa seconda via è quella da cui si ottiene la maggiore produzione di metano. Circa il 70% del CH₄ proviene infatti dall'acido acetico, mentre il restante 30% deriva dalla riduzione della CO₂.

Grazie all'attività di queste colonie batteriche si svolgono quindi due importanti funzioni nel mantenimento della catena anaerobica: da una parte si degrada l'acido acetico evitando di entrare in condizioni di acidosi che inibirebbero il processo; dall'altra si mantiene a bassi livelli la percentuale di idrogeno per consentire il corretto svolgimento delle reazioni di acetogenesi.

Poiché i batteri metanigeni sono caratterizzati da un tasso di crescita più basso rispetto a quelli operanti nelle fasi precedenti, la metanogenesi risulta la trasformazione limitante di tutto il processo di digestione anaerobica; è quindi necessario che le condizioni chimico fisiche interne al reattore siano favorevoli allo sviluppo di questi batteri.

3.3 L'impianto biogas della DPL

Esistono diverse tipologie di impianto idonee alla produzione di biogas che si differenziano a seconda della matrice organica di alimento da trattare.

Le principali caratteristiche che li diversificano sono:

- il ciclo di trattamento, che può prevedere l'adozione di un processo condotto in reattori monostadio oppure a doppio stadio;
- il tipo di carica: a seconda delle modalità di alimentazione del substrato, i digestori distinguono tra quelli a carica singola (Batch) e quelli ad alimentazione continua;
- il comportamento idrodinamico: nel caso di alimentazione in continuo si possono distinguere impianti a miscelazione completa (CSTR) e reattori con flusso a pistone (Plug flow);
- il contenuto di umidità della miscela in digestione: si definisce processo wet quando si hanno tenori superiori al 90% in peso (quindi percentuali di secco inferiori al 10%); semi-dry con valori compresi tra l'80 e il 90% e infine dry, con percentuali inferiori all'80% in peso.

Data la tipologia delle matrici di alimentazione disponibili internamente all'azienda, costituite da glicerina e acque di scarico, la scelta impiantistica della DP Lubrificanti è ricaduta su un reattore di tipo plug-flow, wet ed ad alimentazione continua. Questa tipologia infatti, applicata principalmente per digestori di taglia medio/piccola di effluenti liquidi, garantisce una semplicità costruttiva unita ad un basso costo d'investimento. Il volume del digestore, che si attesta sui 2500 metri cubi, è diviso in due sezioni concentriche: un primo compartimento costituisce l'accumulo ed è la zona dove avvengono le prime reazioni di degradazione organica; da qui il liquido giunge per stramazzo in una seconda sezione dove avvengono prevalentemente i processi di metanogenesi. Durante la fase di costruzione, in tutto il volume del digestore sono state riversate ingenti quantità di anelli di riempimento allo scopo di promuovere una degradazione più efficiente grazie all'elevata superficie di contatto ricoperta da colonie batteriche attive. Tuttavia, per garantire un'adeguata alimentazione ai microrganismi, evitando allo stesso tempo sovralimentazioni o depositi, è essenziale fornire al reattore una portata di fluido con velocità costante e il più possibile uniformemente distribuita all'interno del volume del reattore.



Figura 26: Digestore e gasometro DPL

A tale scopo, le matrici di alimentazione in ingresso all'impianto vengono inviate a una struttura toroidale posta sulla parte superiore del digestore. Questa divide la portata in quattro flussi uniformi, distribuiti in appositi pozzetti disposti in modo equidistante verso la parte più esterna della circonferenza della struttura. In corrispondenza di tali pozzetti, al fine di garantire una miscelazione ottimale sono presenti dei mixer, la cui orientazione viene cambiata settimanalmente per diversi importanti motivi. Modificare la zona d'azione dei mixer permette di mettere subito in contatto la matrice entrante con le popolazioni batteriche presenti nel digestore garantendo una distribuzione omogenea ed evitando la sedimentazione nel reattore. L'omogeneità del substrato è importante al fine di mantenere una temperatura uniforme evitando una stratificazione termica e la formazione di zone morte che ridurrebbero il volume effettivo del reattore e la conseguente formazione di percorsi preferenziali;

In fase di progettazione è stato previsto anche un flusso di ricircolo avente principalmente due funzioni:

- la termostatazione del contenuto del reattore: questo ricircolo infatti passa attraverso uno scambiatore di calore esterno allo scopo di mantenere una temperatura interna adeguata all'attività batterica; di fondamentale importanza soprattutto durante il periodo invernale;
- favorire la miscelazione e aumentare il rendimento di conversione incrementando il tempo di residenza dei microrganismi.

Il biogas prodotto in seguito alle diverse fasi della digestione anaerobica si accumula infine nella parte superiore del digestore e da qui viene inviato al

gasometro (struttura a sinistra in Figura 26). Questa struttura è un serbatoio di forma cilindrica per lo stoccaggio del gas; chiuso alla sommità da una cupola conica, è dotato di una valvola di sicurezza per consentire la fuga del biogas in caso di emergenze. A questo punto, prima di essere inviato a chiller e soffiante per essere raffreddato e superare le perdite di carico relative ai circuiti di alimentazione del motore cogenerativo, il gas passa attraverso appositi filtri a ghiaia allo scopo di condensare l'umidità in eccesso e poterla scaricare all'esterno. Il gruppo elettrogeno, posto in un locale dedicato (Figura 27), è costituito da un motore a combustione interna cogenerativo in grado di sviluppare una potenza massima di 0,999 megawatt elettrici e di recuperare potenza termica dal raffreddamento dei gas di scarico, anche se questa opzione non viene attualmente sfruttata dall'azienda.

L'energia prodotta dal cogeneratore alimenta il sistema elettrico del motore mentre tutto l'eccesso viene immesso in rete ed è soggetto all'incentivazione prevista dal conto energia.



Figura 27: Motore a combustione interna cogenerativo alimentato a biogas della DP

Collegato al circuito interno di distribuzione del biogas è stato previsto un bruciatore d'emergenza in grado di smaltire il biocombustibile in caso di problematiche in impianto. Si provvede all'accensione di tale meccanismo, (torcia) qualora si verificano blocchi nell'impianto di generazione elettrica generalmente dovuti alle operazioni di manutenzione periodica delle componenti meccaniche, oppure in caso di rotture di tubazioni o guarnizioni.

3.4 Parametri di processo per l'ottimizzazione della digestione

La digestione anaerobica è un processo piuttosto complesso che risulta influenzato da molteplici parametri. Al fine di avere una digestione ottimale, che si traduce direttamente nell'ottenere la maggiore portata di biogas possibile, è necessario monitorare i principali parametri di processo, che vengono descritti di seguito a questa sezione, e cercare di mantenerli il più vicino possibile ai valori ritenuti ottimali.

3.4.1 Temperatura

La temperatura, come visto in precedenza, produce degli effetti importanti sia sulle caratteristiche chimico-fisiche dei substrati all'interno del digestore, sia sulle popolazioni batteriche. Da questo parametro dipendono la velocità di reazione, la completezza delle reazioni e la selezione dei ceppi batterici in grado di operare nell'intervallo di temperatura scelto. I tre campi operativi sono:

- psicrofili – T inferiori ai 20°C
- mesofili – T comprese tra 20-40°C (ottimo a 35°C)
- termofili – T comprese tra 45-70°C (ottimo a 55°C)

Si è osservato che all'interno di ogni intervallo l'attività batterica aumenta all'aumentare della temperatura, per poi decrescere rapidamente una volta superato il valore ottimale. E' quindi opportuno evitare oscillazioni di temperatura maggiori di ± 3 gradi, una volta stabilito il range di temperatura in cui operare. Una temperatura più elevata permetterebbe una maggiore solubilizzazione dei composti organici facilitando la fasi d'idrolisi, ma contemporaneamente produrrebbe effetti collaterali come l'aumento della frazione di ammoniaca libera, inibendo l'attività dei microrganismi [30].

3.4.2 pH

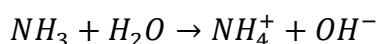
Il pH è un parametro fondamentale in quanto ogni gruppo di batteri necessita di un pH compreso in uno specifico intervallo ottimale. La dipendenza da questo fattore è stata rilevata su tutti i ceppi batterici coinvolti nella digestione anaerobica, ma l'effetto più marcato e importante si ha sui metanigeni. I batteri acidogeni e acetogeni sono meno sensibili al pH e continuano a svolgere la loro attività anche in condizioni di acidità fino a un valore di 4.5. L'intervallo entro il quale dovrebbe essere compreso il pH per consentire un'adeguata attività dei metanigeni è invece generalmente compreso tra 6.7 e 8.2, con valori ottimali tra i 7 e i 7,5. Per valori inferiori, l'attività di produzione di metano si riduce fino ad essere seriamente compromessa al di sotto di un valore di pH 6, con tempi di recupero di alcune settimane per ristabilire le condizioni adatte e l'attività batterica.

In questo caso infatti, mentre l'attività metanigena si ferma, la produzione di acidi grassi volatili continua e ciò determina un ulteriore abbassamento del pH.

All'effetto sul metabolismo batterico si somma anche l'effetto dovuto allo spostamento, a pH acidi, degli equilibri degli acidi organici verso la forma indissociata. Queste forme possono attraversare passivamente la membrana cellulare, dissociarsi all'interno della cellula e compromettere l'omeostasi. In particolare, la forma indissociata dell' H_2S è la causa di molti fenomeni di tossicità e inibizione. Per quanto detto, è quindi molto importante nel processo anaerobico controllare e prevenire fenomeni di instabilità e riduzione del pH; sia evitando sovraccarichi sia monitorando continuamente non solo il valore di pH, ma anche il rapporto tra alcalinità ed acidi volatili presenti, in quanto indice più indicativo di buone condizioni di processo. [28].

3.4.3 Ammoniaca

L'azoto ammoniacale è il prodotto della degradazione dei composti organici azotati costituiti principalmente da proteine e urea. L'ammoniaca indissociata rappresenta la forma più tossica poiché si comporta come una base debole ed è capace di attraversare la parete cellulare del microrganismo e bloccarne l'attività metabolica. La dissociazione dell'ammoniaca in acqua è data da:



La concentrazione di ammoniaca libera è governata dalla seguente equazione di equilibrio tra ione ammonio ed ammoniaca indissociata, in funzione del pH e della temperatura ($^{\circ}C$):

$$\frac{NH_3 - N}{NH_4^+ - N} = \frac{10^{pH}}{e^{6344/(273+T)}}$$

Come si può osservare la concentrazione di ammoniaca totale aumenta all'aumentare del pH e della temperatura. All'aumentare del pH e della temperatura, la frazione non dissociata tende ad aumentare e quindi questo comporta un maggior rischio di inibizione per processi operanti in termofilia e a pH basici. La metanogenesi risulta inibita dalla presenza di elevate concentrazioni di ammoniaca indissociata [27].

3.4.4 Acidi grassi volatili

Gli acidi grassi volatili (VFA) sono l'intermedio principale nella digestione anaerobica. Essi sono degradati da batteri acetogeni e dai batteri metanigeni idrogeno consumatori. In alcune situazioni di squilibrio dovuto a fattori come variazioni di temperatura, sovraccarico organico, presenza di composti tossici ecc. gli acidi grassi volatili possono accumularsi e aumentare di concentrazione. A concentrazioni comprese tra 6.7 e 9.0 moli m⁻³, questi possono essere tossici per i metanigeni che non sarebbero più in grado di rimuovere abbastanza velocemente idrogeno e acidi organici. I VFA si accumulano, il pH decresce fino ad un punto in cui sia l'idrolisi che l'acetogenesi possono essere inibite [30].

Fase acidogena

- aumento degli acidi organici e degli acidi grassi volatili (VFA);
- abbassamento del pH (favorisce i batteri acidogeni ma inibisce i metanigeni);
- produzione di biogas ricco in CO₂ ma non in metano.

Fase metanigena

- diminuzione della concentrazione di VFA;
- l'innalzamento del valore di pH (7-8) favorisce la crescita dei batteri metanigeni;
- produzione di biogas ricco in metano.

3.4.5 Composti tossici

Oltre agli elementi già citati, vi sono numerose altre sostanze che esercitano un'azione tossica nei confronti dei batteri anaerobici, in particolare dei metanigeni. Sostanze come i metalli pesanti (zinco, rame, piombo, cadmio) possono esercitare un effetto inibente sull'attività dei microrganismi se presenti in determinate quantità. A basse concentrazioni invece favoriscono il metabolismo dei batteri in quanto fungono da micronutrienti. Non esistono livelli di concentrazioni che definiscano univocamente la soglia di tossicità, poiché l'inibizione è spesso frutto di un insieme di fattori (temperatura e pH per esempio) e inoltre si possono verificare livelli di tolleranza anche molto diversi a seconda dei casi. Per alcuni elementi tossici come l'ammoniaca, l'idrogeno solforato, il sodio, i fenoli o il cloroformio, è stata verificata la possibilità di acclimatemento della biomassa dosando quantitativi crescenti e intervallati delle sostanze. Con un sistematico acclimatemento è possibile aumentare la concentrazione tossica di alcune sostanze fino a 10 volte [26].

Determinante ai fini dell'effetto inibente in termini di attività metanigena è stato sperimentato essere il tempo di esposizione. L'attività metanigena può quindi essere stabilizzata con una rapida rimozione delle sostanze tossiche dalla biomassa, attuabile soprattutto in reattori di tipo plug-flow.

3.5 Monitoraggio e andamento dei parametri d'impianto

Durante il periodo di stage (giugno – dicembre) svolto presso l'azienda, il lavoro da me svolto è consistito principalmente nell'ottimizzazione della produzione di biogas al fine di massimizzare la quantità di energia elettrica prodotta. È stato a tal fine necessario il monitoraggio costante dei parametri fondamentali del processo anaerobico e il confronto degli andamenti con la portate di alimentazione entranti per l'attuazione tempestiva di opportune contromisure per il mantenimento dei valori ottimali della digestione, evitando gravi condizioni di acidosi che avrebbero portato a fermi impianto con conseguenze monetarie non trascurabili per la DP Lubrificanti.

L'azienda produce una quantità più o meno costante di acque industriali che necessitano sempre di essere inviate al digestore prima di passare al trattamento acque vero e proprio e al successivo scarico in acque superficiali.

La portata di acque in ingresso al digestore oscilla tra i 7 e gli 8,5 metri cubi all'ora a seconda delle necessità di smaltimento, senza variazioni significative.

Alla luce di questo, e del fatto che il COD delle acque è nettamente inferiore rispetto a quello della glicerina, è chiaro che la quasi totalità del carico organico in ingresso al digestore è fornito da quest'ultima, che risulta dunque essere l'unica variabile di portata da studiare determinante per la produzione di biogas. Ciò appare chiaramente dall'analisi degli andamenti della produzione di energia elettrica da biogas rispetto alla portata di glicerina alimentata, riportati a titolo esemplificativo per tre mesi in Figura 28, Figura 29 e Figura 30.

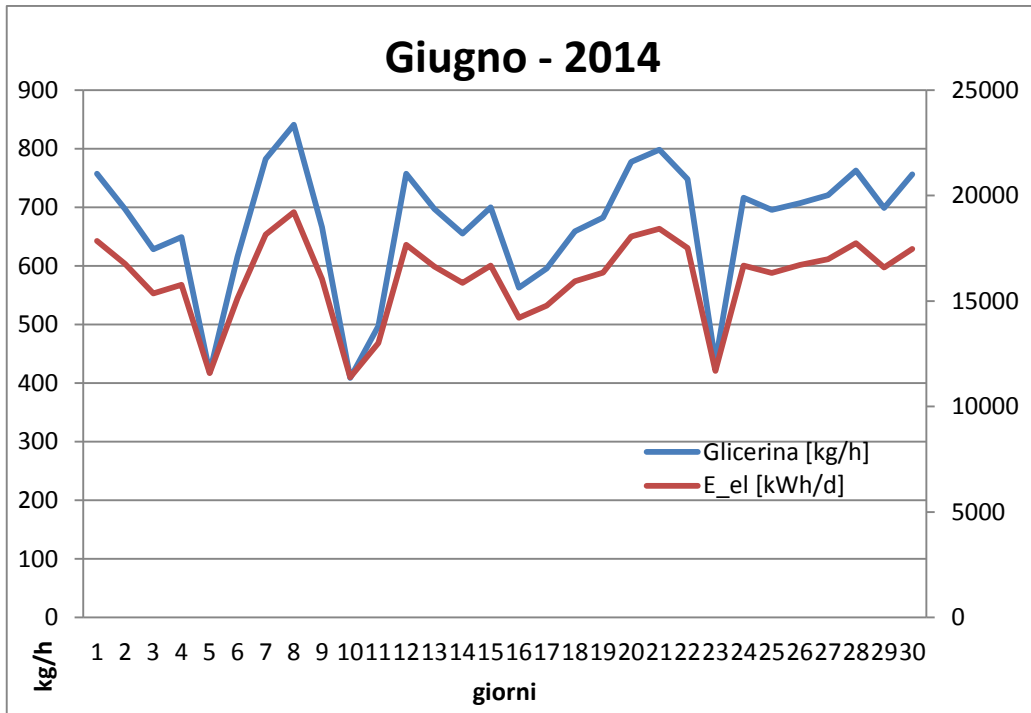


Figura 28: Andamento produzione elettrica da biogas in funzione della portata di glicerina – giugno 2014

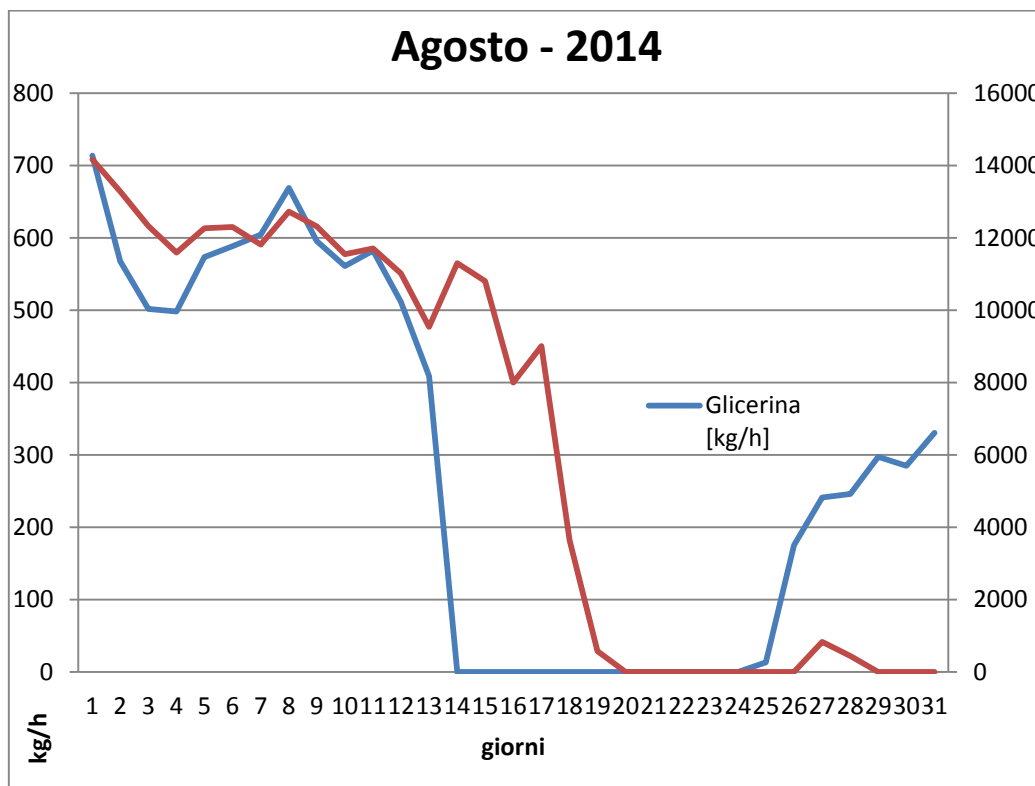


Figura 29: Andamento produzione elettrica da biogas in funzione della portata di glicerina – agosto 2014

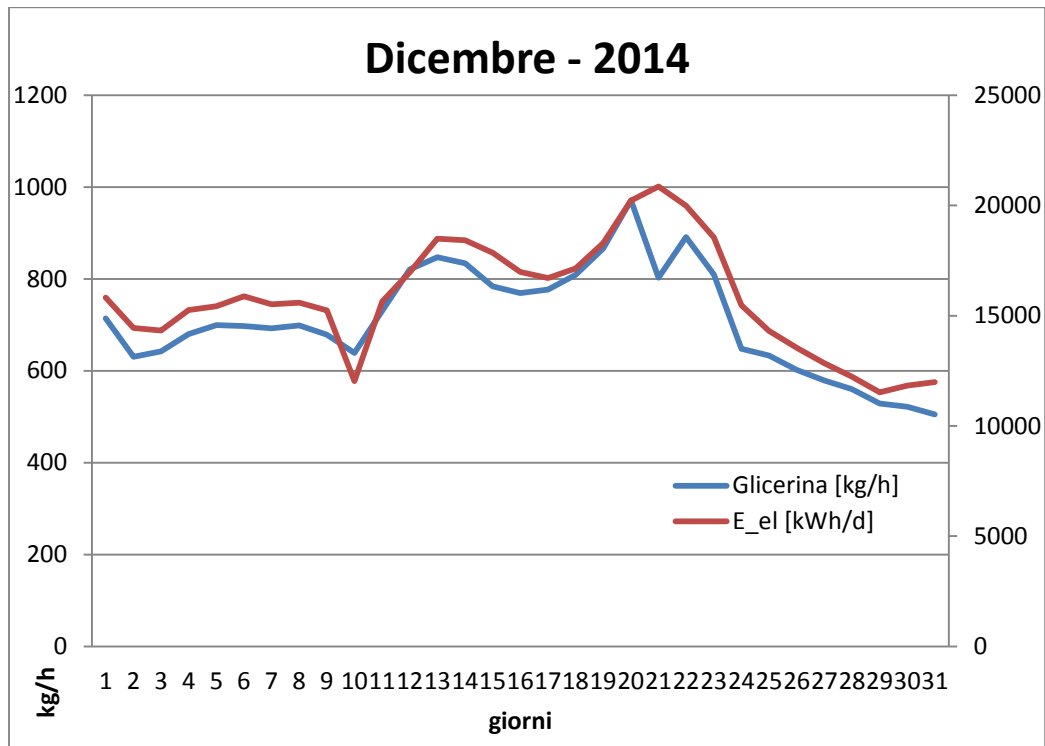


Figura 30: Andamento produzione elettrica da biogas in funzione della portata di glicerina – dicembre 2014

Osservando i grafici degli andamenti di produzione elettrica di tre dei sei mesi del periodo di stage svolto presso la DP Lubrificanti, è infatti possibile notare una netta correlazione tra l'energia elettrica prodotta e la portata giornaliera di glicerina alimentata all'impianto anaerobico.

Se da un lato questa dipendenza diretta consente di focalizzare l'attenzione su uno solo dei due flussi massici in ingresso, dall'altro la presenza di elevate quantità di glicerina rende il processo molto delicato e ancora più sensibile alle variazioni del carico organico in ingresso.

In aggiunta ai parametri di processo (come pH, temperatura e alcalinità), la degradazione biologica della glicerina risulta facilmente e particolarmente inibita dall'accumulo di composti intermedi all'interno del reattore [31]. Considerando infatti che la glicerina è già un composto facilmente attaccabile dai batteri acidogeni, saranno le fasi di acetogenesi e metanogenesi ad essere gli step limitanti dell'intero processo. Gli acidi organici (propionico, acetico e altri) formati durante il processo non saranno quindi consumati alla stessa velocità con cui vengono prodotti. Questo accade perché il coefficiente di resa cellulare dei batteri acidogeni (0,15 – 0,17 grammi di solidi volatili per grammo di COD) è molto più elevato di quello dei batteri acetogenici (0,025 – 0,051 g VS/g COD) e metanogenici (0,020 – 0,054 g VS/g COD) [32]. Questo sbilanciamento di acidità deve essere necessariamente controbilanciato da un'adeguata alcalinità all'interno

della fase liquida, pena l'inibizione dell'attività metanogenica, il crollo del pH e il collasso dell'intero sistema.

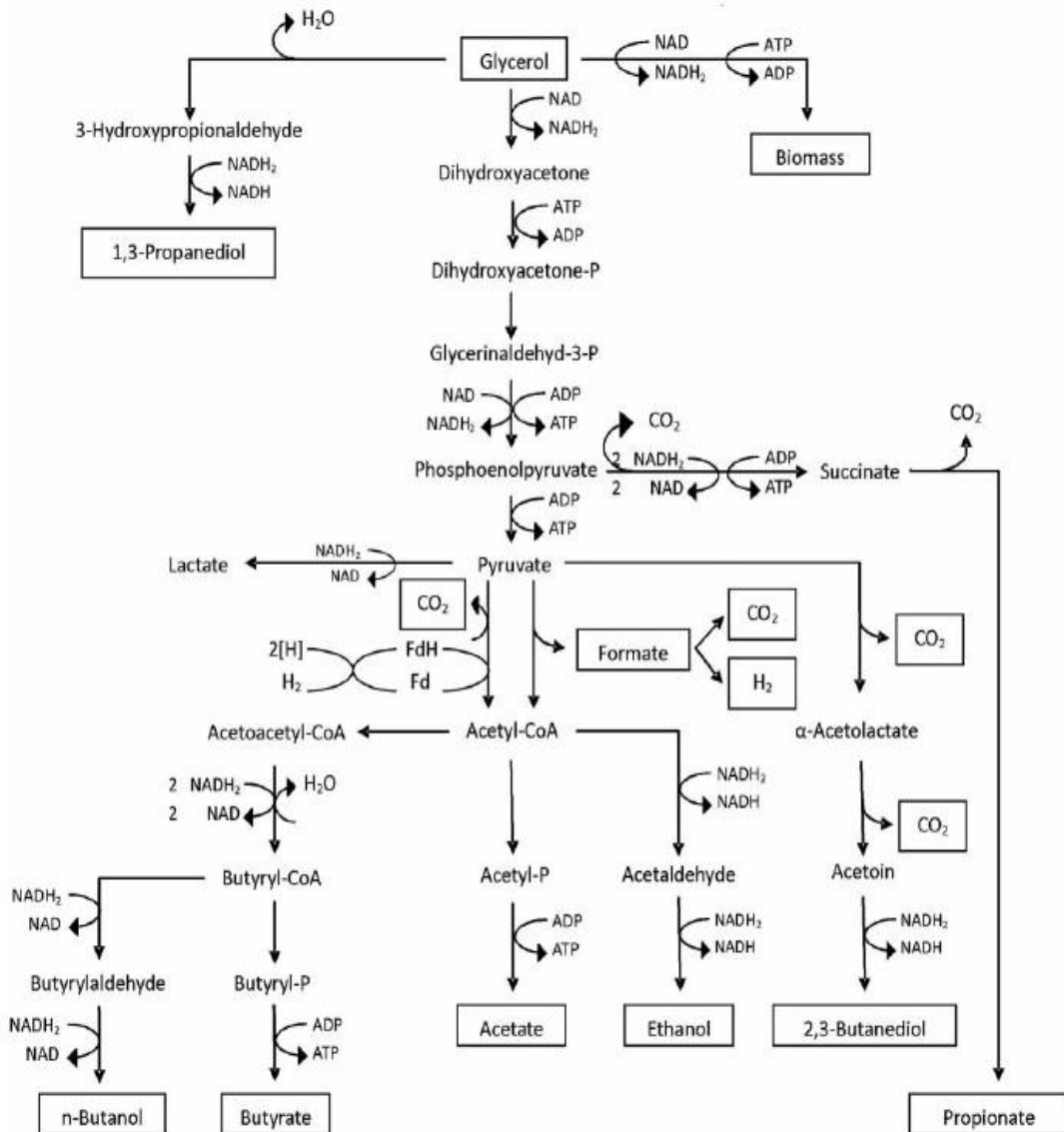


Figura 31: Percorso metabolico della fermentazione del glicerina [33]

Un'altra criticità è rappresentata dagli acidi grassi a catena lunga (LCFA) che rimangono dissolti all'interno del glicerina dopo la reazione di transesterificazione. Gli LCFA, sebbene biodegradabili, risultano infatti dannosi per la digestione anaerobica [34]. Studi hanno dimostrato il loro potenziale inibitorio verso i batteri acetogeni, idrogenotrofi e metanogenici. L'inibizione è causata dall'adesione degli acidi grassi alla parete cellulare dei microorganismi che impedisce il passaggio dei

nutrienti attraverso la membrana provocando di conseguenza la morte di batteri fondamentali per l'intero processo anaerobico.

Un ulteriore effetto negativo sull'attività microbica può essere provocato dalle concentrazioni relativamente alte di sali di sodio originatesi dal catalizzatore utilizzato nella reazione di transesterificazione [35].

Alla luce di tutte le problematiche connesse con l'utilizzo di glicerina, il lavoro svolto durante lo stage si è incentrato sul tentativo di massimizzare la produzione di biogas per sfruttare al massimo l'incentivazione prevista dal conto energia.

Ciò è stato attuato nel seguente modo:

- analisi giornaliere di tutti i parametri di processo più importanti nella digestione anaerobica come pH, temperatura, alcalinità, acidi volatili (analisi FOS/TAC che prevede la titolazione del digestato con acido solforico a due livelli di pH, fino a 5 per la determinazione dell'alcalinità e fino a 4,4 per la determinazione dell'acidità), NH_4 e COD in uscita;
- incremento della portata di glicerina e quindi del carico organico in ingresso considerando la dipendenza diretta che questo ha sulla produzione di biogas;
- monitoraggio costante dei valori dei parametri che potrebbero indicare il verificarsi delle criticità prima descritte;
- attuazione di contromisure per evitare effetti inibitori di lunga durata sulla digestione anaerobica.

Dato che l'elevato valore di COD della glicerina potrebbe facilmente causare il sovraccarico organico di tutto il sistema, questa non viene inviata tal quale al digestore ma diluita (46,4%) con le acque di scarico industriali originatesi dalle operazioni di lavaggio della sezione di produzione del biodiesel, come suggerito da Siles et al [36].

Di seguito vengono analizzati gli andamenti dei parametri relativi ad alcuni dei mesi del periodo di stage al fine di individuare le criticità rilevate.

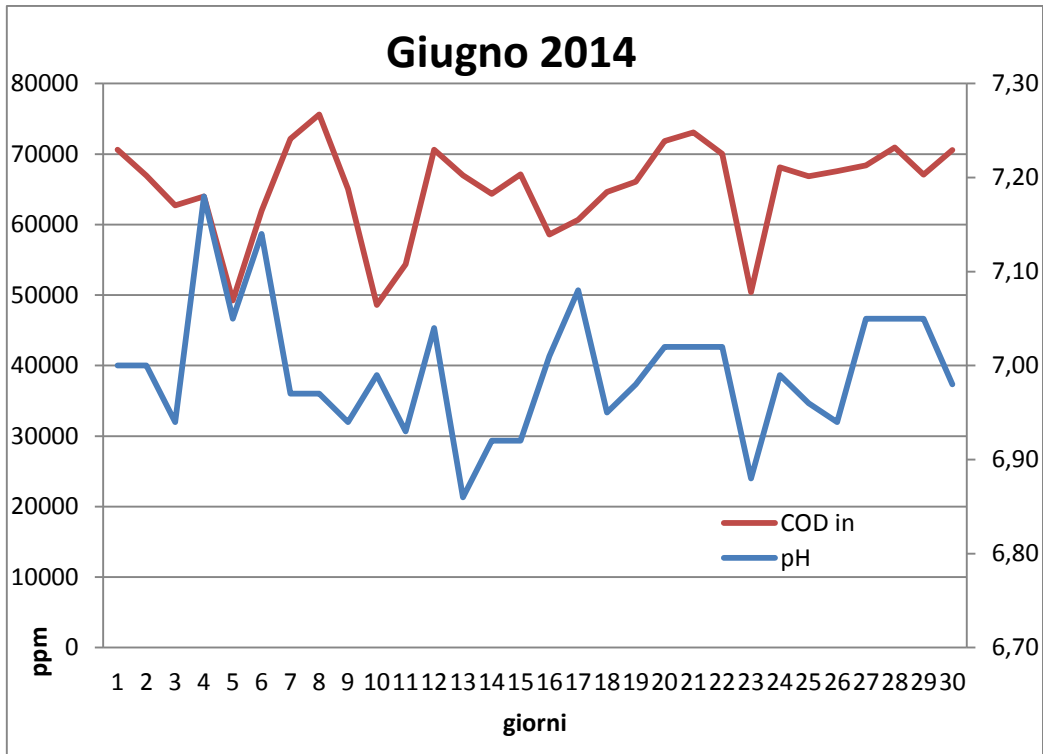


Figura 32: Andamenti di COD in ingresso e pH – giugno 2014

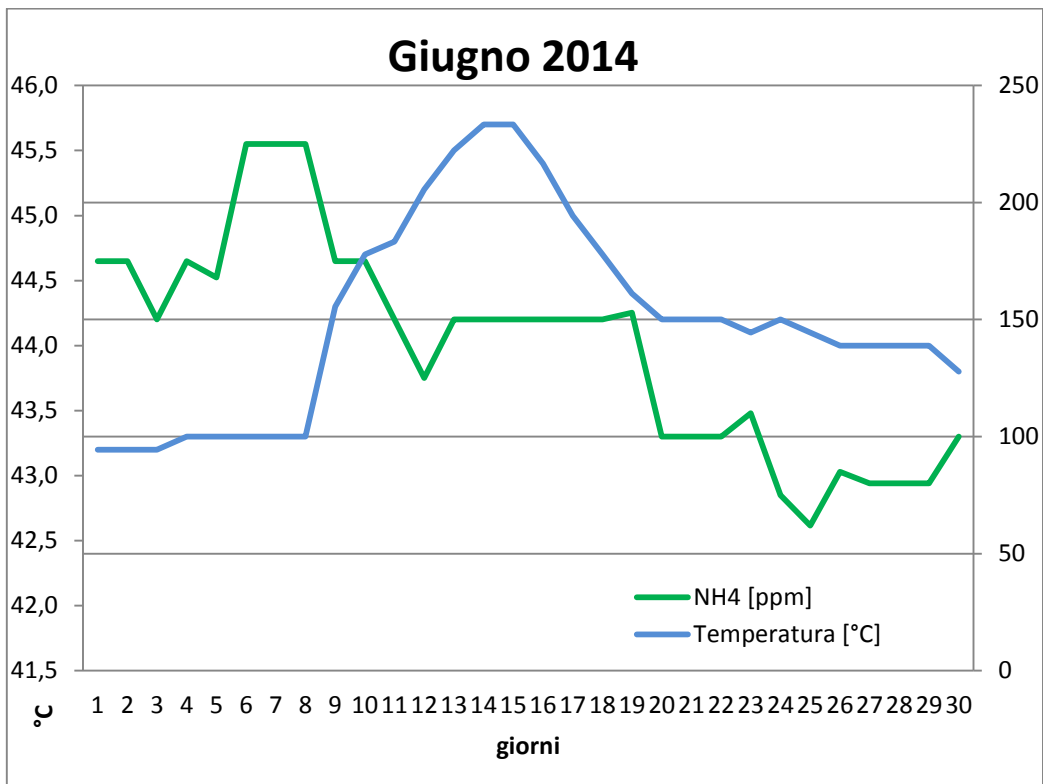


Figura 33: Andamenti NH4 e temperatura – giugno 2014

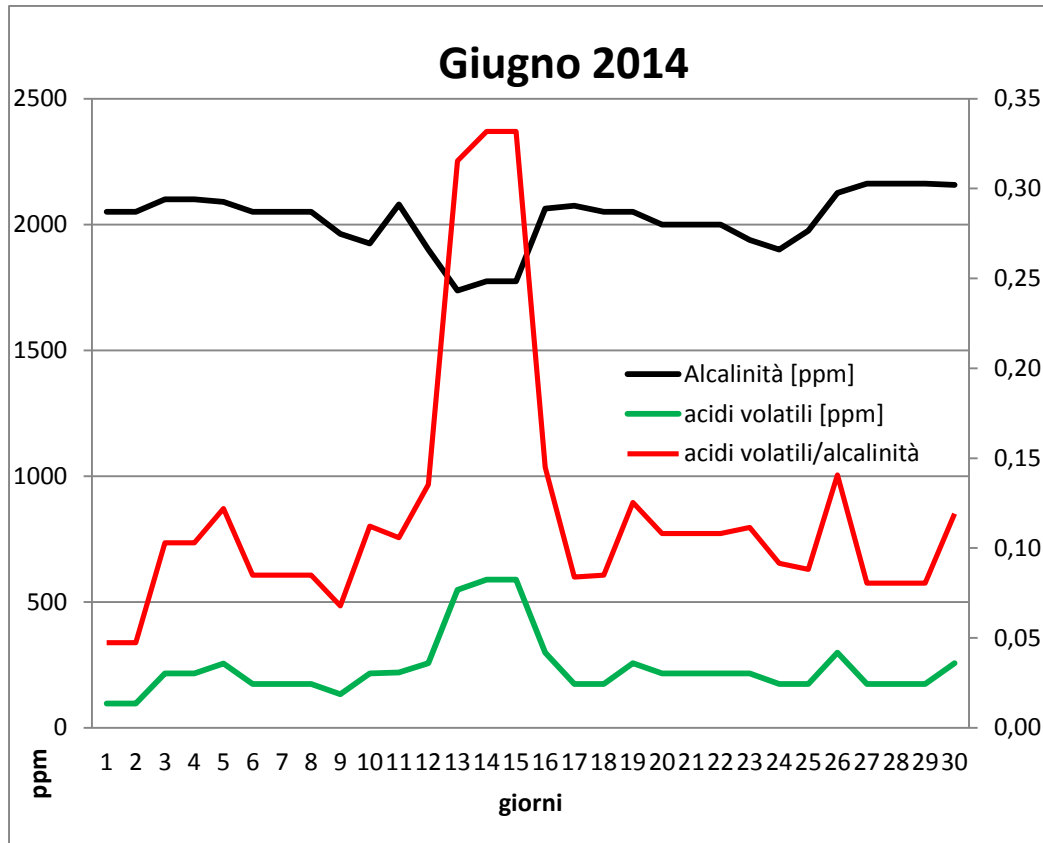


Figura 34: Andamenti di alcalinità, acidi volatili e rapporto tra i due – giugno 2014

Come è possibile osservare in Figura 34, intorno al 9-10 di giugno si è osservata una repentina crescita dei valori di acidi volatili all'interno del digestore come testimoniato anche dalla caduta del pH in Figura 32. La crescita improvvisa di VFA e la contemporanea diminuzione di alcalinità hanno fatto aumentare vertiginosamente in pochi giorni il valore dato dal rapporto tra acidi volatili e alcalinità. Questo rapporto, che come detto in precedenza è il migliore indice dello stato di salute del digestore, non deve superare la soglia di 0,3 [37]. Valori superiori indicano l'accumulo di VFA e l'insorgere di problemi di stabilità per la prevalenza della fase acidogenica su quella metanogenica. Il rapporto VFA/alcalinità ha questo significato diagnostico in quanto descrive la dinamica tra materiale già digerito (alcalinità rappresentata da ceneri, ammoniaca e bicarbonato) e materiale fresco in via di degradazione (VFA). Valori superiori alla soglia indicata sono per cui un chiaro indice di sovralimentazione che il digestore non è in grado di affrontare in condizioni di stabilità. Inoltre dalla Figura 33 si osserva una diminuzione di concentrazione dello ione ammonio nel medesimo periodo; il quale, tossico ad elevate concentrazioni, non deve diminuire troppo all'interno del digestore in quanto molto importante per tamponare il sistema e mantenere un pH stabile [27].

Considerando la bassa concentrazione di azoto presente nella glicerina, è necessario sopperire a tale mancanza introducendo sostanze ricche di azoto all'interno del reattore. Per questo, anche in condizioni di stabilità, viene inviata una quantità di urea (46%) al digestore variabile tra i 50 e i 75 chilogrammi. Nei casi di sospetto principio di acidosi del digestore si sono attuate le seguenti azioni contingenti:

- riduzione immediata della portata di glicerina entrante nell'impianto e quindi del carico organico in ingresso;
- ulteriore incremento della quantità già normalmente introdotta di urea per un totale di circa 125 chilogrammi per giorno fino al rientro dei parametri (specialmente VFA/alcalinità e di conseguenza pH) entro i valori d'allarme;
- invio al digestore di idrossido di calce (50-75 chilogrammi) per aumentare l'alcalinità e quindi neutralizzare l'acidificazione dell'ambiente dovuta al sovraccarico organico;
- aumento del ricircolo del digestato in uscita dal digestore, in modo tale che i batteri anaerobi, che non hanno ancora completato il processo di fermentazione a causa delle condizioni micro ambientali non ottimali, siano riportati all'interno del reattore invece di essere inviati al flottatore e quindi al trattamento acque;
- introduzione di micronutrienti; la mancanza queste sostanze, che si verifica soprattutto nei digestori con un unico tipo di substrato, può inibire la fermentazione e contribuire a causare l'acidificazione dell'ambiente anaerobico.

Come precedentemente discusso, la riduzione della portata di glicerina in ingresso corrisponde ad una riduzione della quantità di biogas prodotto. Questo porta ad un funzionamento a carico parziale del motore cogenerativo e quindi ad una minore immissione di energia elettrica in rete (soggetta a incentivazione) che si traduce in mancati guadagni per l'azienda. Azione tuttavia necessaria in quanto un proseguimento delle condizioni di sovraccarico organico causerebbe una grave e irreversibile acidosi del digestore, con la necessità di svuotamento completo del reattore e di un lento riavvio dell'intero processo fermentativo con conseguenze monetarie estremamente più gravi.

Una volta che il valore di VFA/alcalinità è rientrato al di sotto della soglia di allerta con un rialzo del pH intorno a 7, si è proceduto ad un graduale incremento della glicerina in ingresso al fine di ripristinare la produzione di biogas e di cessare le quote extra di urea e idrossido di calce in ingresso al digestore.

Un intervento tempestivo ha consentito di contrastare le criticità e far rientrare i parametri al di sotto della soglia di allarme in relativamente poco tempo (5/6 giorni circa). Il mese di giugno infatti, è stato uno dei mesi più produttivi per la produzione elettrica (Figura 43)

Tutte queste operazioni sono state ripetute durante il lavoro svolto in azienda ogni qualvolta l'andamento dei parametri suggerisse la rottura dell'equilibrio del processo e un principio di acidosi.

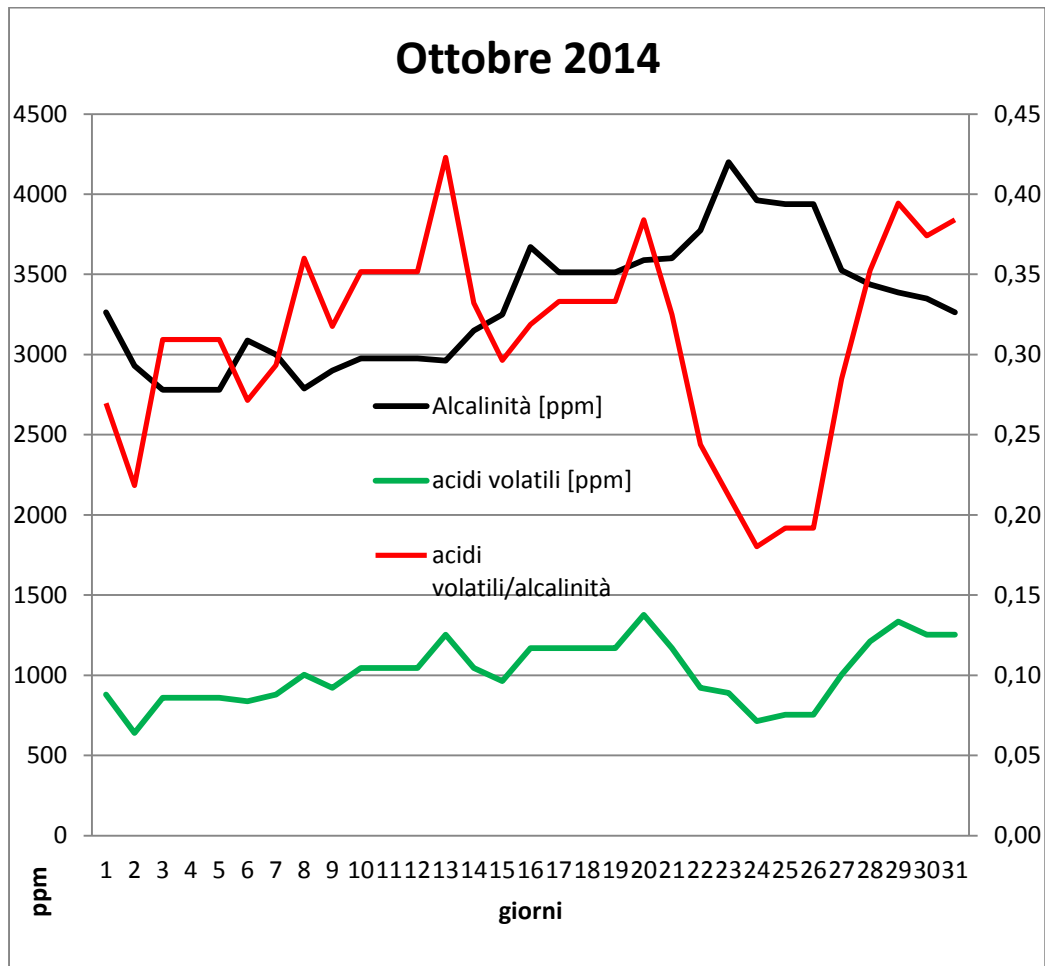


Figura 35: Andamenti di alcalinità, acidi volatili e rapporto tra i due – ottobre 2014

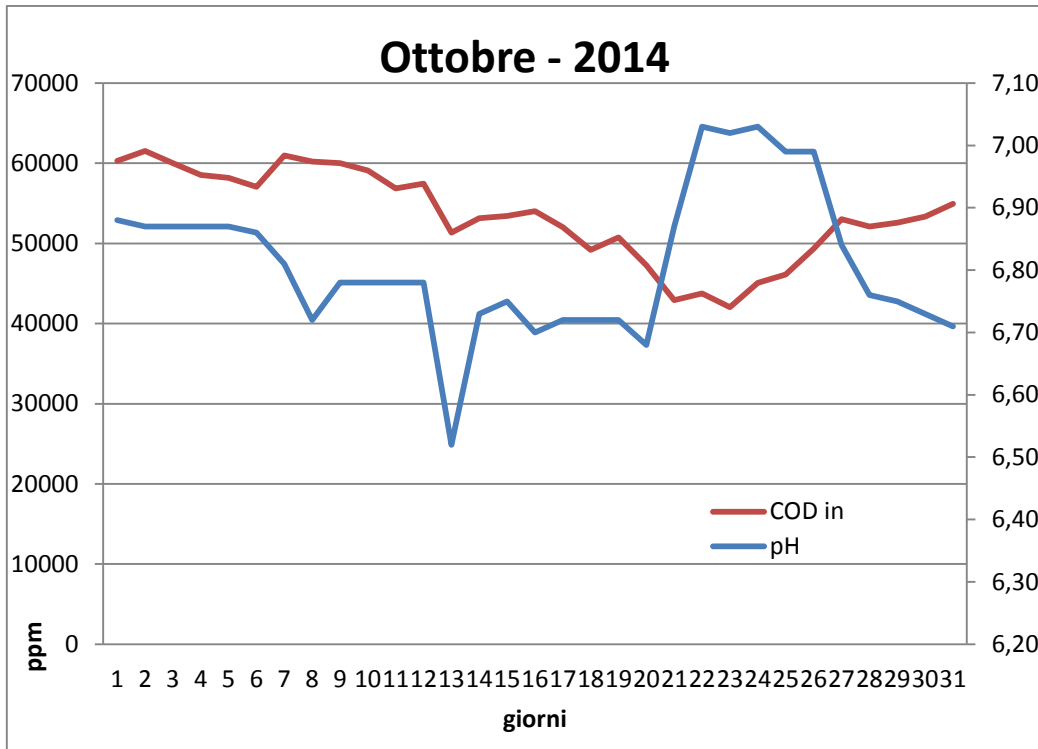


Figura 36: Andamenti di COD in ingresso e pH – ottobre 2014

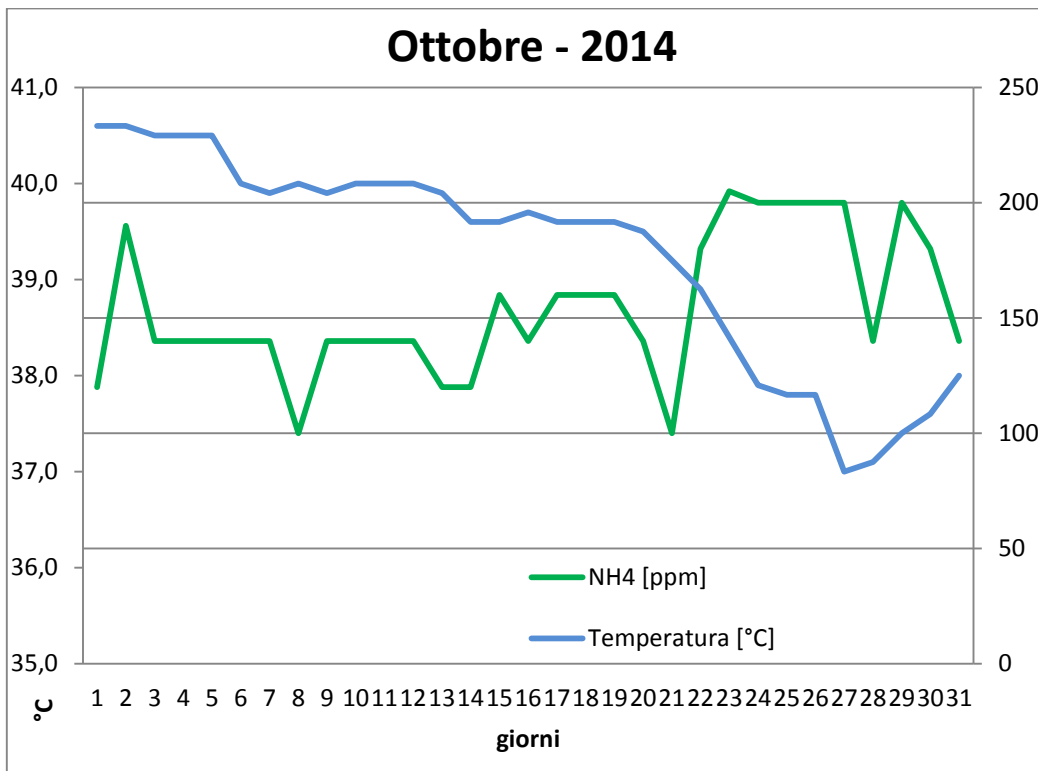


Figura 37: Andamenti NH4 e temperatura – ottobre 2014

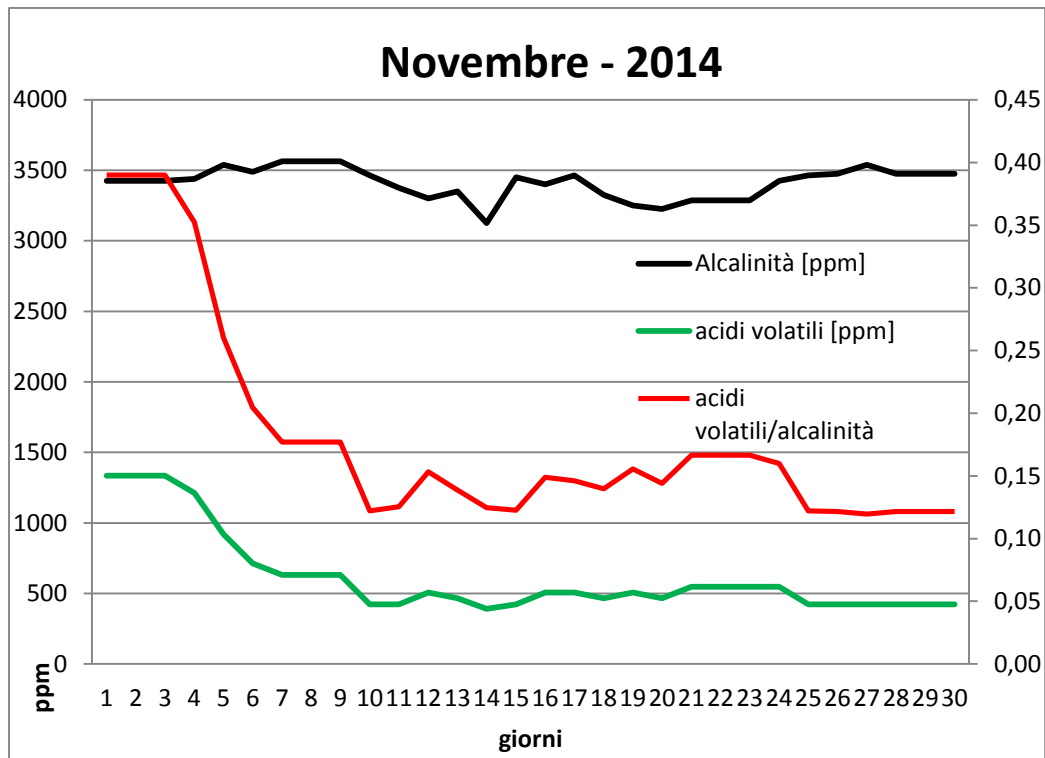


Figura 38: Andamenti di alcalinità, acidi volatili e rapporto tra i due – novembre 2014

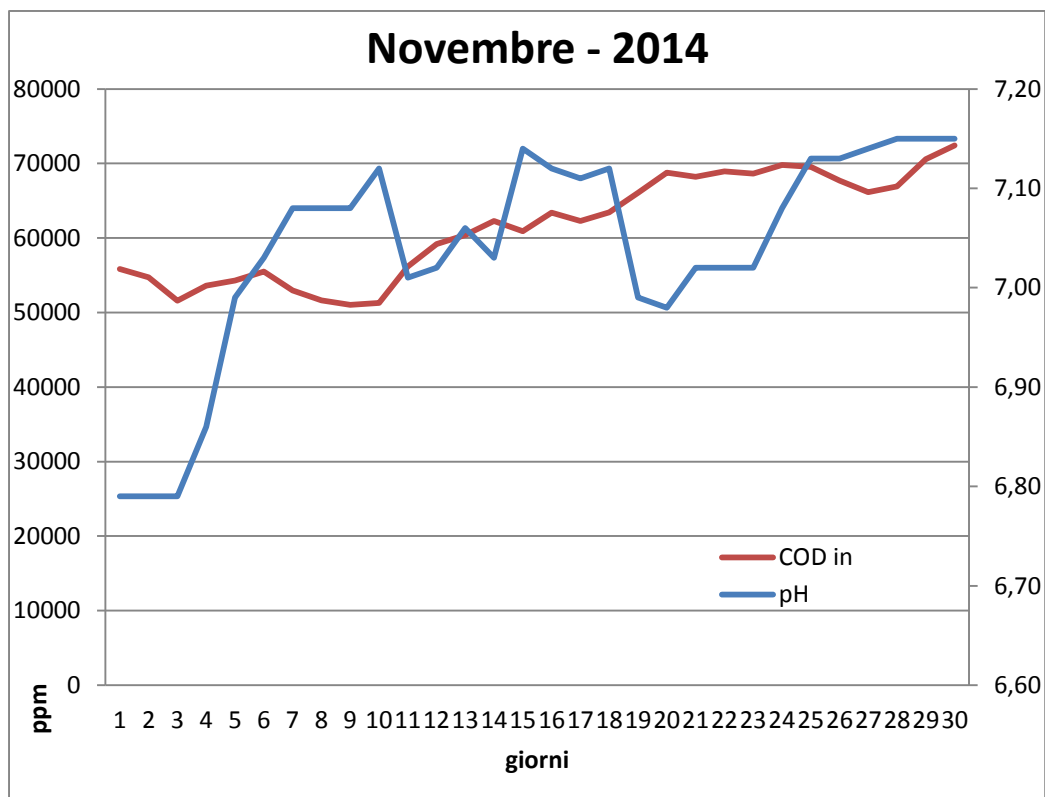


Figura 39: Andamenti di COD in ingresso e pH - novembre 2014

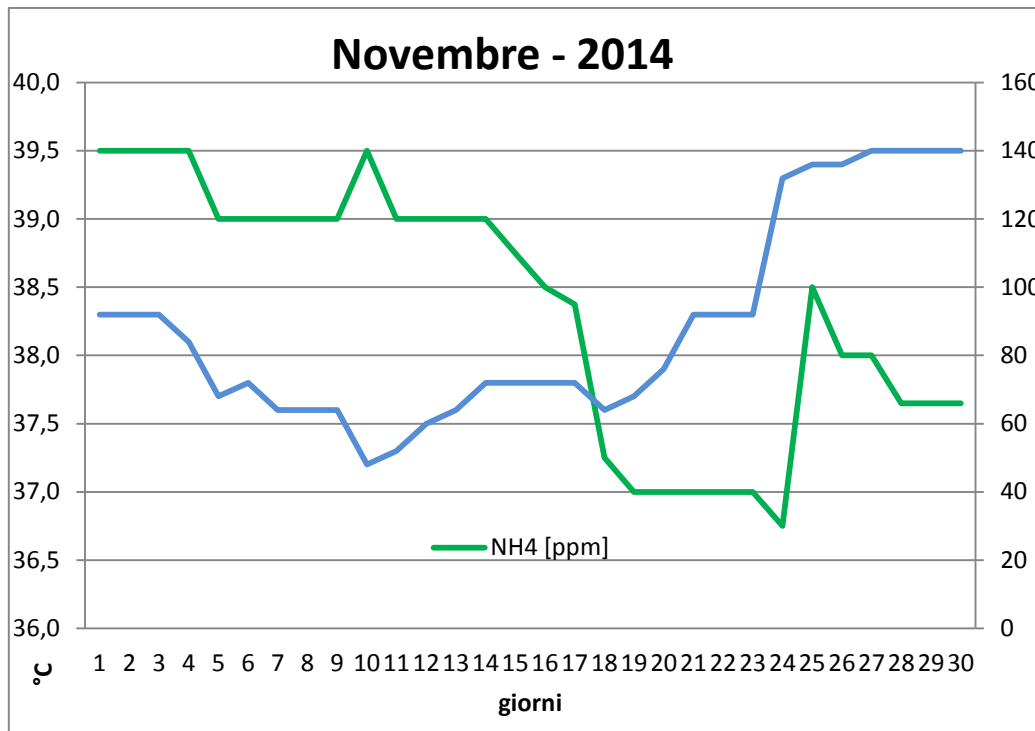


Figura 40: Andamenti NH4 e temperatura - novembre 2014

Dall'andamento dei grafici di ottobre (Figura 35, Figura 36 e Figura 37) è possibile osservare che nel periodo analizzato il digestore ha lavorato in condizioni non ottimali con un livello di VFA/alcalinità ben al di sopra della soglia limite di 0,3 e con un basso valore di pH stazionato intorno a 6,7 per quasi tutto il mese. Nonostante la diminuzione del carico organico in ingresso e tutte le contromisure prime elencate, il sistema ha avuto tempi di recupero più elevati del solito, significativi di uno stato di acidosi ben più grave dei precedenti affrontati, causando una produzione elettrica molto limitata simile a quella avuta nel mese di agosto (Figura 43) dove però il fermo impianto di transesterificazione di due settimane per il periodo estivo aveva imposto portate di glicerina ridotte.

Come è possibile dedurre dagli andamenti di acidità e pH (Figura 38 e Figura 39), agli inizi di novembre la situazione è rientrata nella norma e ciò ha consentito di incrementare di nuovo il C.O.D. in ingresso.

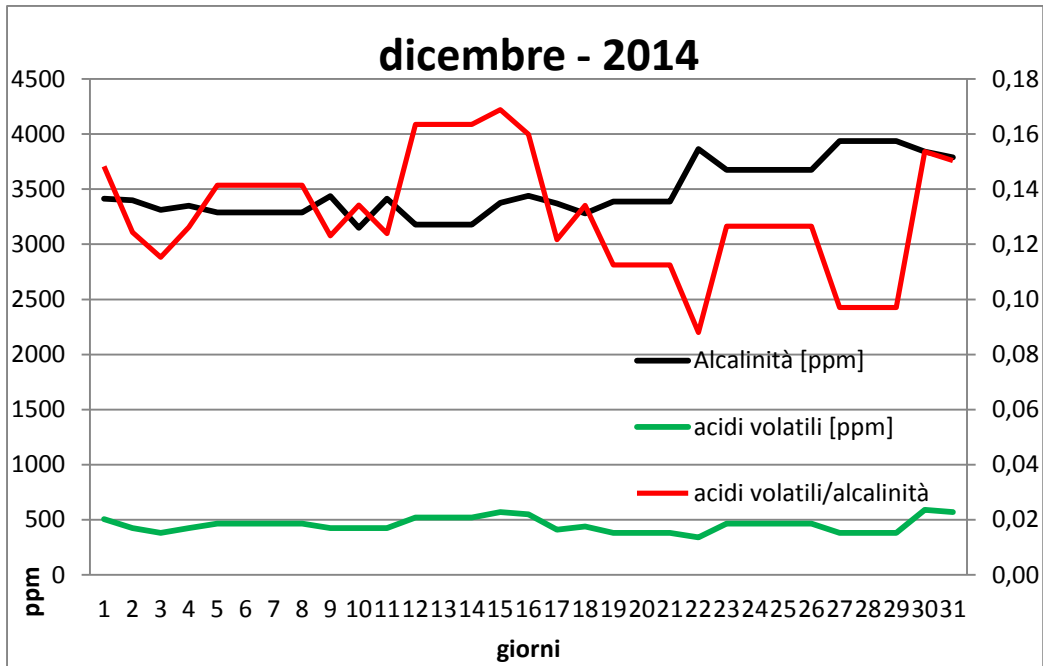


Figura 41: Andamenti di alcalinità, acidi volatili e rapporto tra i due

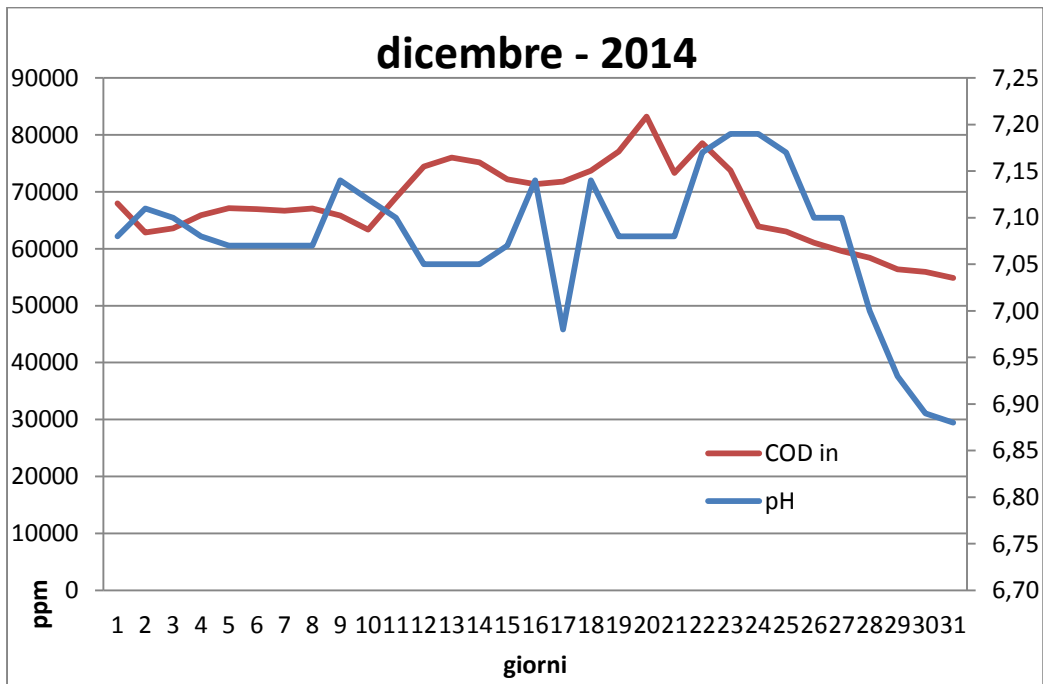


Figura 42: Andamenti di COD in ingresso e pH

Nel mese di dicembre si è tenuto il carico organico in ingresso su valori vicini e spesso superiori ai 70.000 ppm di COD (Figura 42), riuscendo comunque a mantenere un valore di VFA/alcalinità abbondantemente sotto la soglia di allerta (Figura 41) e con un valore medio ottimale di pH di 7,08. Nonostante il sistema

avesse sempre dimostrato in precedenza di non essere in grado di reggere tale situazione se non per un periodo di tempo estremamente limitato, in questo caso è stato in grado di sopportare tale alimento per un mese intero. Con elevata probabilità la causa principale del cambiamento è imputabile al graduale adattamento dei microorganismi responsabili della digestione anaerobica alla tossicità derivante dagli acidi grassi a catena lunga e sali di iodo tipici della glicerina [38]. Questo incremento di tolleranza, se verificato con il proseguo del costante monitoraggio dei parametri, consentirà nei mesi a seguire di sfruttare sempre di più la rimozione del C.O.D. a cavallo del digestore che si tradurrà in un aumento del biogas prodotto e quindi dei ricavi per la DP Lubrificanti.

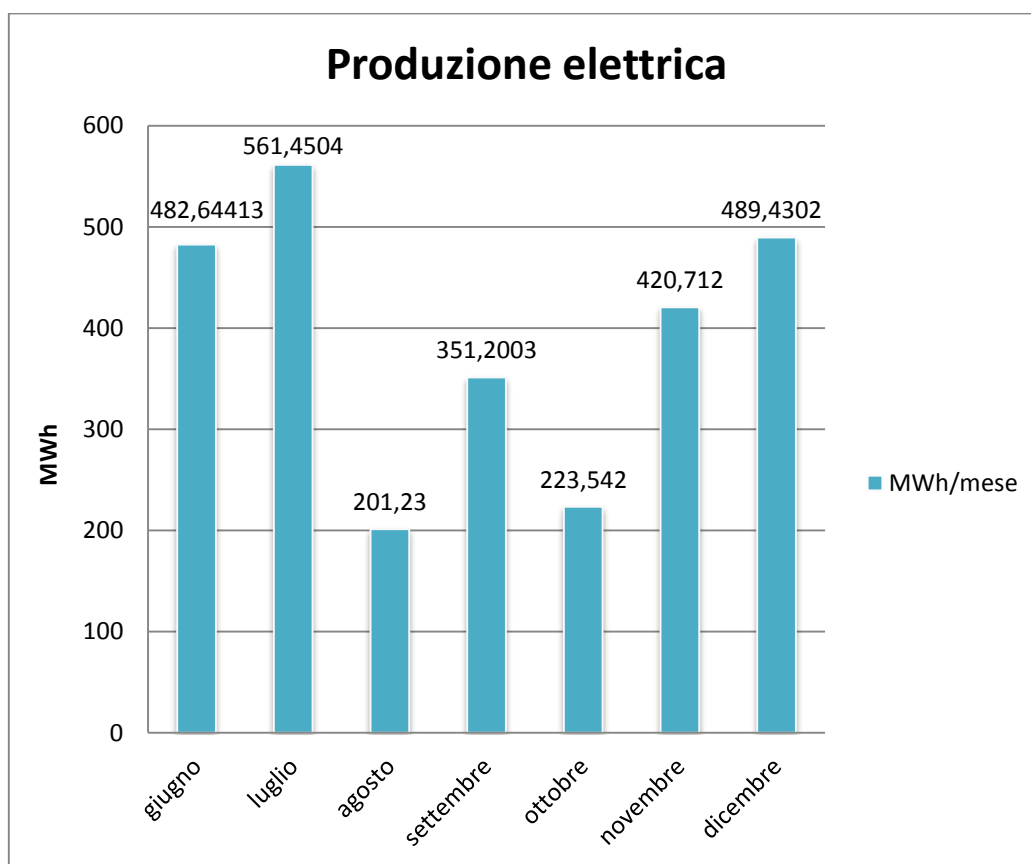


Figura 43: Produzione elettrica da biogas per mese

3.6 Motore a combustione interna cogenerativo

3.6.1 Introduzione

La DP Lubrificanti, nel corso della sua storia, ha sempre soddisfatto il proprio fabbisogno di energia elettrica e termica prelevando interamente la quota necessaria di elettricità dalla rete nazionale e producendo calore internamente tramite le due caldaie a disposizione. Nel 2013, in linea con gli anni precedenti,

l'azienda ha necessitato per il proprio funzionamento di $6 \cdot 10^6$ kilowattora elettrici e $48,5 \cdot 10^6$ kilowattora termici. Per sviluppare tale potenza, le caldaie hanno consumato una quantità di metano pari circa a $5,5 \cdot 10^6$ normal metri cubi. È stato facilmente possibile risalire alla portata annua di combustibile ipotizzando un rendimento termico di caldaia pari a 0,9.

$$\dot{V}_{NG} = \frac{E_{th}}{\eta_{th} \cdot PCI} \quad (3.1)$$

	Γ [*]	Costo [€/*]	[€/anno]
NG annuale [*Nmc]	5549834,077	0,35	1942441,927
E_el annuale [*KWh_e]	6000000	0,1569	941400
E_th annuale [*KWh_th]	48500000	-	-
		Totale	2883841,927

Tabella 8: Consumi e costi per l'energia

L'azienda ha stipulato in passato dei contratti di fornitura di energia elettrica e metano che comportano un costo pari a 0,35 €/Nmc di gas e 0,1569 € per kWh prelevato dalla rete. Come è possibile notare in Tabella 8, ai prezzi attuali, l'approvvigionamento energetico comporta all'impresa un esborso annuo che si aggira intorno ai 2,9 milioni di euro, di cui circa un terzo dovuti all'acquisto della sola elettricità. A fronte di questi dati si è pensato di limare le spese producendo internamente tutto il fabbisogno elettrico della Dp Lubrificanti.

3.6.2 Cogenerazione

L'obiettivo primario è stato quello di soddisfare autonomamente tutta la richiesta elettrica. Tuttavia si è pensato di ridurre contemporaneamente anche la potenza termica prodotta dalle caldaie al fine di avere un duplice effetto benefico. Per questo motivo, la cogenerazione è stata considerata fin da subito la scelta ottimale per risolvere il problema della DP e, tra tutte le tipologie d'impianto vagliate, il motore a combustione interna si è rivelato la scelta migliore per diversi motivi: il ridotto costo d'investimento iniziale, il breve tempo necessario alla costruzione e il limitato utilizzo di terreno, a cui si aggiungono la semplicità di gestione impiantistica e l'elevata affidabilità.

La taglia del motore è stata decisa in base alla potenza istantanea media richiesta dalla ditta tenendo conto di un fattore di sicurezza per limitare al massimo la necessità di prelievi dalla rete. Conoscendo il consumo annuale elettrico e tenendo presente che l'azienda è rimasta operativa trecentotrenta giorni annui, è stato possibile risalire al dimensionamento del cogeneratore.

$$P = \frac{\frac{E_{el}}{anno}}{\frac{giorni}{anno} \cdot \frac{ore}{giorno}} \quad (3.2)$$
$$P = \frac{6 \cdot 10^6 \frac{Kwh}{anno}}{330 \frac{giorni}{anno} \cdot 24 \frac{ore}{giorno}} = 757,58 \text{ KW}$$

In base al risultato ottenuto e alle taglie offerte dai costruttori sul mercato, si è optato per un modello di potenza pari a 1 MW. Il gruppo di cogenerazione scelto per l'analisi è costituito da un motore endotermico a 4 tempi alimentato a gas metano di realizzazione GE Jenbacher, modello J320 GS-C02, accoppiato ad un alternatore sincrono trifase (Figura 44).

Prima di passare all'analisi tecnico economica vera e propria, verrà brevemente descritto l'impianto oggetto di studio.

3.6.3 Descrizione dell'impianto

L'impianto, come accennato in precedenza, è cogenerativo e consente la produzione simultanea di energia elettrica e termica. Il gruppo di potenza è costituito da un motore a combustione interna a 4 tempi e 20 cilindri alimentato a metano, di potenza e rendimento nominale dichiarati dal costruttore pari rispettivamente a 1,063 MW e 0,399. Il gruppo è completo dei circuiti di raffreddamento acqua per motore ed intercooler.



Figura 44: Motore GE Jenbacher J320 GS-C02 DPL

Il recupero di calore avviene tramite un generatore di vapore a tubi di fumo in grado di fornire vapore saturo a partire da acqua liquida (fluido termovettore), scaldata grazie a una sezione economizzante ed evaporante, che raffredda i gas di scarico prodotti dalla combustione. Il vapore così prodotto viene poi inviato alle caldaie per essere surriscaldato o direttamente alle utenze che lo necessitano in condizioni di saturazione, consentendo un risparmio nella potenza termica e quindi nel consumo di combustibile richiesto dalle caldaie industriali.

Il costruttore dichiara, per un funzionamento in condizioni nominali del motore, una capacità di generazione pari a 730 kilogrammi ora di vapore saturo alla pressione di 18 bar e temperatura pari a 207 gradi centigradi. È ovviamente fondamentale tenere conto, nell'analisi che verrà effettuata, del fatto che il motore funzionerà in media parzializzato alla potenza calcolata con la formula 3.2 e, di conseguenza, la portata di vapore e quindi il calore recuperato saranno necessariamente inferiori ai valori di progetto dichiarati.



Figura 45: Generatore di vapore a tubi di fumo modello PAS 14.48 considerato per l'analisi

L'impianto è completato da dispositivi specifici per la ventilazione e il filtraggio dell'aria aspirata dal motore, insonorizzazione e sicurezza del sito, un sistema elettro-strumentale in grado di attivare protezioni automatiche per la salvaguardia del motore e permettere il controllo da remoto di tutti i parametri di funzionamento del gruppo cogenerativo.

Al fine di produrre il più possibile una quantità di energia elettrica pari a quella richiesta dall'azienda, il motore verrà settato in condizione di inseguimento tramite

opportuno software di gestione del carico. Questo significa che la potenza erogata dal gruppo in condizioni di esercizio varierà continuamente tra il 50 e il 100% della potenza nominale al fine di inseguire i consumi istantanei della DP lubrificanti. In caso di picchi di assorbimento superiori alla potenza massima erogabile dal cogeneratore, il sistema di controllo garantirà il prelievo della quota mancante dalla rete. Mentre nel caso opposto di consumo delle utenze inferiore alla produzione, la quota in esubero verrà inviata in rete Enel.

Il settaggio ad inseguimento dovrebbe comunque garantire un gap minimo tra immissione e prelievo dalla rete (entrambi i flussi sono contabilizzati da appositi contatori) evitando quindi inutili flussi elettrici in ingresso e ulteriori consumi di gas metano per produrre una quota elettrica che verrebbe venduta a basso prezzo.

3.6.4 Studio tecnico economico

Procediamo con l'analisi tecnico economica per verificare il risparmio vero e proprio che potrebbe portare il cogeneratore con la sua implementazione.

In precedenza, con la formula 3.2, era stata calcolata la potenza media che il motore deve erogare per soddisfare la richiesta elettrica annuale. Il primo passo da compiere consiste nel calcolare a ritroso la potenza termica istantanea richiesta dall'azienda.

$$\dot{Q} = \frac{\frac{Q_{th}}{\text{anno}}}{\frac{\text{giorni}}{\text{anno}} \cdot \frac{\text{ore}}{\text{giorno}}} \quad (3.3)$$

$$P = \frac{48,5 \cdot 10^6 \frac{Kwh}{\text{anno}}}{330 \frac{\text{giorni}}{\text{anno}} \cdot 24 \frac{\text{ore}}{\text{giorno}}} = 6123,74 \text{ KW}$$

Al fine di calcolare la potenza primaria, e quindi la portata di metano necessaria in ingresso al cogeneratore per sviluppare la potenza elettrica richiesta, è necessario conoscere il rendimento elettrico del motore. Il costruttore fornisce tre valori di rendimento per altrettante condizioni di funzionamento, pari rispettivamente al 50, 75 e 100% della potenza di progetto.

	50%	75%	100%
η_{el}	0,366	0,387	0,399

Tabella 9: Rendimenti elettrici motore cogenerativo

Siccome la potenza media richiesta risulta superiore, seppur di poco, al 75% del funzionamento massimo, per utilizzare un valore il più vicino possibile a quello

reale si è effettuata un'interpolazione lineare tra i due dati corrispondenti al 75 e al 100%.

Nel nostro caso specifico il calcolo assume la seguente forma:

$$\eta_{el} = 0,387 + \frac{0,399 - 0,387}{100 - 75} \cdot (75,758 - 75) = 0,3874 \quad (3.4)$$

Noto l'effettivo valore del rendimento è possibile ricavare la potenza primaria in ingresso al motore a partire dalla formula per il rendimento elettrico stesso:

$$\dot{Q}_{primaria,cogen} = \frac{P_{el,cogen}}{\eta_{el,cogen}} \quad (3.5)$$

$$\dot{Q}_{primaria,cogen} = \frac{757,58 \text{ KW}}{0,3874} = 1955,72 \text{ KW}$$

Conoscendo il potere calorifico inferiore del metano si può calcolare la portata volumetrica di combustibile consumata dal m.c.i.

$$\dot{V}_{NG,cogen} = \frac{\dot{Q}_{primaria}}{PCI_{NG}} \quad (3.6)$$

$$\dot{V}_{NG,cogen} = \frac{1955,72 \text{ KW}}{9,71 \frac{\text{KWh}}{\text{Nmc}}} = 201,413 \frac{\text{Nmc}}{\text{h}}$$

Il secondo step consiste nel ricavare la potenza recuperabile dai fumi per poi sottrarre quest'ultima alla potenza termica totale richiesta dall'azienda, e ottenere così il carico che le caldaie devono fornire con la nuova configurazione, e con esso la portata di gas consumata. Il costruttore fornisce dei dati di portata, temperatura e pressione, tramite i quali è possibile ottenere il valore del calore generato nell'evaporatore e nell'economizzatore della caldaia a recupero.

La Figura 46 mostra le temperature raggiunte e le potenze termiche scambiate tra i fumi di scarico e l'acqua all'interno del generatore di vapore.

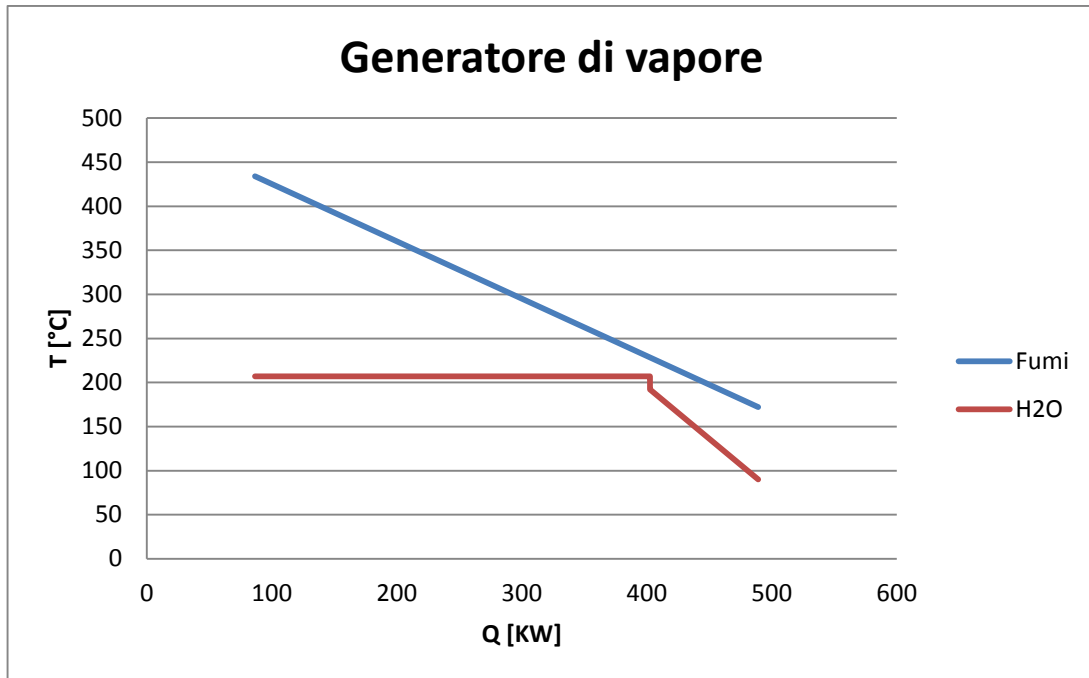


Figura 46: Potenza termica fumi e H₂O nel generatore di vapore

L'economizzatore prevede un riscaldamento dell'acqua portandola da una temperatura di alimentazione di 90 °C a una temperatura di uscita pari a 192 °C mantenendo una pressione di esercizio di 17 bar. Conoscendo il valore del calore specifico a volume costante dell'acqua e utilizzando la portata di alimento alle condizioni di progetto, è possibile calcolare la potenza termica recuperata dalla sola sezione economizzante.

$$\dot{Q}_{eco} = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{3600 \frac{s}{h}} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot (T_{out,eco} - T_{in,eco}) \quad (3.7)$$

$$\dot{Q}_{eco} = \frac{730 \frac{kg}{h}}{3600 \frac{s}{h}} \cdot 4,186 \frac{J}{kg \cdot K} \cdot (192 - 90)^\circ C = 86,58 \text{ KW}$$

Per quanto riguarda invece l'evaporatore, portando l'acqua in condizioni di vapore saturo alla pressione di alimentazione, sarà necessario ricavare le condizioni entalpiche del liquido alla sezione d'ingresso e in quella di uscita. Conoscendo la temperatura e la pressione del fluido termovettore è possibile ottenere tramite X-Steam (thermodynamic properties for water and steam) gli esatti valori delle entalpie necessarie per il calcolo della potenza termica ottenuta dall'evaporatore.

Sezione d'ingresso EVA: P_{esercizio}=17 bar ; T=192°C

$$h_{in@17bar,192^{\circ}C} = 816,67 \frac{KJ}{Kg} \quad (3.8)$$

Sezione d'uscita EVA: $P_{esercizio}=17 \text{ bar}$; $T=207^{\circ}C$

$$h_{out@17bar,207^{\circ}C} = 2802,6 \frac{KJ}{Kg} \quad (3.9)$$

Note le due entalpie si può procedere con il calcolo della potenza termica fornita dall'evaporatore:

$$\dot{Q}_{eva} = \frac{\dot{m}_{H2O}}{3600 \frac{s}{h}} \cdot (h_{out,eva} - h_{in,eva}) \quad (3.10)$$

$$\dot{Q}_{eco} = \frac{730 \frac{kg}{h}}{3600 \frac{s}{h}} \cdot (2802,6 - 816,67) \frac{KJ}{Kg} = 402,70 \text{ KW}$$

Sommando i due termini si ottiene il calore complessivamente recuperato del raffreddamento dei fumi di scarico del motore a combustione interna:

$$\dot{Q}_{caldaia \ recuperato} = \dot{Q}_{eco} + \dot{Q}_{eva} = 489,28 \text{ KW} \quad (3.11)$$

Questa appena calcolata è la massima potenza termica che si può ottenere con il cogeneratore in condizioni nominali. Un funzionamento parzializzato comporta necessariamente una portata e una temperatura dei gas combustibili inferiore a quella prevista e considerata in precedenza per il calcolo delle potenze termiche acquistate dall'acqua di alimento del generatore di vapore. Andrà perciò introdotto successivamente un coefficiente correttivo per tenere conto di quanto appena descritto e decrementare l'effettiva potenza della caldaia a recupero. Dall'esperienza maturata in azienda con un altro motore cogenerativo, seppure a biogas, è stato possibile stimare un coefficiente correttivo abbastanza preciso. Facendo lavorare l'altro m.c.i. alla potenza media richiesta nel presente caso studio (3.2), si è calcolata la potenza termica ceduta dai fumi in tale condizione di lavoro e la si è confrontata con quella ceduta nel funzionamento a 1 MW. Osservando la diminuzione del calore recuperato è stato possibile risalire a un coefficiente di riduzione pari a 0,91 che si suppone essere verosimilmente molto vicino a quello del motore oggetto di studio.

Stimato questo fattore, è possibile calcolare la nuova potenza termica richiesta dalle caldaie industriali tradizionali:

$$\dot{Q}_{th,caldaia} = \dot{Q}_{th,tot} - (\dot{Q}_{recupero} \cdot \eta_{correttivo}) \quad (3.12)$$

$$\dot{Q}_{th,caldaia} = 6123,74 \text{ KW} - (489,28 \cdot 0,91) = 5678,49 \text{ KW}$$

Nota la potenza totale che le caldaie devono soddisfare e prendendo un rendimento di riferimento delle stesse pari a 0,9, si può ricavare la potenza primaria e quindi la portata di combustibile in ingresso ai bruciatori.

$$\dot{Q}_{primaria,cald} = \frac{\dot{Q}_{th,caldaia}}{\eta_{th,caldaia}} \quad (3.13)$$

$$\dot{Q}_{primaria,cald} = \frac{5678,49 \text{ KW}}{0,9} = 6309,43 \text{ KW}$$

$$\dot{V}_{NG,cald} = \frac{\dot{Q}_{primaria,cald}}{PCI_{NG}} \quad (3.14)$$

$$\dot{V}_{NG,cald} = \frac{6309,43 \text{ KW}}{9,71 \frac{\text{KWh}}{\text{Nmc}}} = 649,79 \frac{\text{Nmc}}{\text{h}}$$

Note le portate di gas naturale destinate al motore cogenerativo e alle caldaie, si calcola il consumo totale di combustibile nello scenario in corso di studio.

$$\dot{V}_{NG,tot} = \dot{V}_{NG,cald} + \dot{V}_{NG,cogen} = 851,2 \frac{\text{Nmc}}{\text{h}} \quad (3.15)$$

Come veniva accennato a inizio capitolo, l'azienda spende da contratto la cifra di 0,35 €/Nmc di gas; risulta quindi possibile risalire all'esborso totale per la DP imputabile al costo del metano per generare l'elettricità e il calore di cui necessità.

$$C_{NG,tot} = \dot{V}_{NG,tot} \cdot \frac{\text{giorni}}{\text{anno}} \cdot \frac{\text{ore}}{\text{giorno}} \cdot C_{NG} \quad (3.16)$$

$$C_{NG,tot} = 851,2 \frac{\text{Nmc}}{\text{h}} \cdot 330 \frac{\text{giorni}}{\text{anno}} \cdot 24 \frac{\text{ore}}{\text{giorno}} \cdot 0,35 \frac{\text{€}}{\text{Nmc}} = 2,36 \frac{\text{M€}}{\text{y}}$$

Impostando il motore a inseguimento, il bilancio finale tra il flusso di energia prelevata e immessa dalla rete sarà vicinissimo a zero, consentendo all'impresa di risparmiare interamente la cifra che in precedenza spendeva per l'approvvigionamento elettrico (Tabella 8). Per cui, facendo la differenza tra gli esborsi della configurazione precedente e del caso studio, è immediatamente

visibile il beneficio monetario annuale di cui potrebbe godere la DP Lubrificanti installando il motore preso in esame.

$$R = C_{tot,no_cogen} - C_{tot,cogen} \quad (3.17)$$

$$R = 2,88 \frac{M\text{€}}{y} - 2,36 \frac{M\text{€}}{y} = 0,524 \frac{M\text{€}}{y}$$

Si osserva quindi che il m.c.i. cogenerativo permette un risparmio di circa 524 mila euro annui. La DPL, avendo al suo interno un team di meccanici qualificati, è in grado di provvedere autonomamente a tutte le manutenzioni ordinarie evitando ulteriori costi aggiuntivi. Rimangono da considerare i fermi impianto straordinari da effettuare al raggiungimento delle ore di funzionamento previste dal costruttore. In questo caso la manutenzione è necessariamente affidata a una ditta esterna specializzata che fornisce un motore temporaneo sostitutivo, consentendo di evitare il prelievo di elettricità dalla rete durante il tempo richiesto per i lavori.

A titolo di confronto, andiamo a verificare la differenza di risparmio nel caso in cui il motore cogenerativo funzioni in modalità solo elettrica e non recuperi alcuna potenza termica dai fumi di scarico. In questa modalità di utilizzo le caldaie industriali devono interamente provvedere a soddisfare la richiesta di potenza termica. È di conseguenza necessario calcolare la nuova portata di combustibile destinata ad esse, la quale va poi sommata a quella necessaria al motore cogenerativo, che rimane invariata rispetto al caso precedente in quanto deve produrre la stessa potenza elettrica.

Riprendendo le formule usate in precedenza e ipotizzando un rendimento di caldaia pari a 0,9 è possibile determinare la nuova quantità di energia primaria utilizzata e il consumo di gas associativi:

$$\dot{Q}_{primaria,cald} = \frac{\dot{Q}_{th,industria}}{\eta_{th,caldaia}} \quad (3.18)$$

$$\dot{Q}_{primaria,cald} = \frac{6123,74 \text{ KW}}{0,9} = 6804,15 \text{ KW}$$

$$\dot{V}_{NG,cald} = \frac{\dot{Q}_{primaria,cald}}{PCI_{NG}} \quad (3.19)$$

$$\dot{V}_{NG,cald} = \frac{6804,15 \text{ KW}}{9,71 \frac{\text{KWh}}{\text{Nmc}}} = 700,74 \frac{\text{Nmc}}{\text{h}}$$

Sommando il risultato alla quota destinata al cogeneratore, si ottiene il consumo totale nel caso di funzionamento solo elettrico:

$$\dot{V}_{NG,tot} = \dot{V}_{NG,cald} + \dot{V}_{NG,cogen} = (700,74 + 201,413) = 902,15 \frac{Nmc}{h} \quad (3.20)$$

$$C_{NG,tot} = 902,15 \frac{Nmc}{h} \cdot 330 \frac{giorni}{anno} \cdot 24 \frac{ore}{giorno} \cdot 0,35 \frac{\text{€}}{Nmc} = 2,5 \frac{M\text{€}}{y}$$

Alla luce dei nuovi costi, si calcola il nuovo risparmio consentito:

$$R = 2,88 \frac{M\text{€}}{y} - 2,5 \frac{M\text{€}}{y} = 0,3831 \frac{M\text{€}}{y} \quad (3.21)$$

$$\Delta R = 0,524 \frac{M\text{€}}{y} - 0,3831 \frac{M\text{€}}{y} = 0,1412 \frac{M\text{€}}{y} \quad (3.22)$$

Il funzionamento solo elettrico, pur permettendo un risparmio netto di circa 383.000 euro, annulla completamente il vantaggio gratuito consentito dal recupero termico dei fumi di scarico, che si traduce in più di 141.000 euro annui. Una quota, che moltiplicata per la vita utile dell'impianto, risulta tutt'altro che trascurabile. Per capire meglio l'impatto monetario del motore cogenerativo si riportano su istogramma i flussi di cassa associati alla sua implementazione nell'ambito industriale della DP (Figura 47).

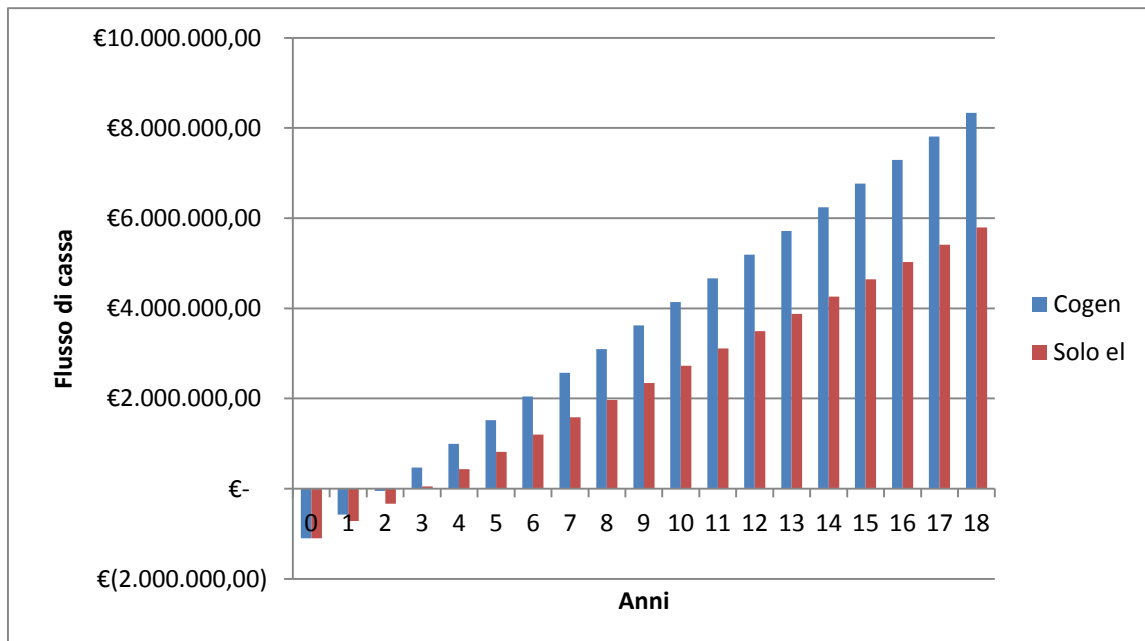


Figura 47: Previsione indicativa dei flussi di cassa in seguito all'installazione del motore cogenerativo

Il Pay Back Time (PBT) è il numero di anni necessario per rientrare dell'investimento iniziale attraverso flussi positivi, e cioè la prima scadenza in cui si verifica un'inversione di segno nei saldi di cassa.

Si osserva che a fronte di un costo di costruzione previsto di circa 1.110.000 €, il PBT si avrà solamente dopo 2 anni dall'entrata in funzione dell'impianto. Per i restanti anni di funzionamento, secondo la vita utile stimata da Jenbacher, l'azienda trarrà profondo beneficio dall'installazione del sistema cogenerativo.

4 Life Cycle Assessment

Negli ultimi quindici anni, le politiche ambientali di prodotto hanno assunto particolare importanza; a tale scopo, l'Unione Europea, con la pubblicazione nel 2001 del "Libro verde sulla politica integrata relativa ai prodotti", ha individuato nella Politica Integrata di Prodotto (Integrated Product Policy – IPP) un nuovo approccio diretto ad analizzare e raccordare tra loro politiche esistenti, sfruttando alcuni nuovi strumenti e chiavi di lettura.

I tre concetti alla base della definizione di IPP (ovvero approccio integrato, prodotto e ciclo di vita) mostrano come le politiche debbano essere individuate, analizzate e scelte integrando tutti gli aspetti ambientali del prodotto lungo tutto il suo ciclo di vita. La metodologia LCA (Life Cycle Assessment), ossia Valutazione del Ciclo di Vita, risulta quindi uno strumento efficace per il raggiungimento dello scopo precedentemente illustrato.

È importante sottolineare come la tendenza a pensare in termini di ciclo di vita sia da inserire in una più ampia innovativa filosofia di pensiero, sviluppatasi negli ultimi decenni e denominata "Life Cycle Thinking" (LCT). Questo costituisce un approccio completamente nuovo nel modo di affrontare l'analisi dei sistemi industriali. Se in precedenza si focalizzava l'attenzione sui singoli componenti di un processo produttivo, con il LCT si passa ad una visione globale dell'intera filiera del prodotto, del quale sono presi in considerazione tutti i processi di trasformazione a partire dall'estrazione delle materie prime, fino allo smaltimento dei prodotti a fine vita (come riportato in Figura 48).



Figura 48: Rappresentazione dell'approccio LCT

4.1 Cenni storici

L'(*Environmental*) *Life Cycle Thinking* trova le sue origini verso la fine degli anni '60, quando alcuni ricercatori iniziarono a trattare in modo scientifico i problemi connessi al consumo di risorse e alla produzione di reflui nei processi industriali. I primi esempi di applicazione si collocano all'inizio degli anni '70, quando alcune grandi aziende statunitensi, l'agenzia per la protezione dell'ambiente americana (EPA) e alcuni produttori inglesi di bottiglie cominciarono ad usarlo come supporto per le loro decisioni. Lo scopo era quello di confrontare da un punto di vista ambientale diversi materiali destinati alle stesse applicazioni; era quindi già evidente quello che poi sarebbe stato il principio basilare della metodologia LCA, ovvero paragonare tra loro funzioni che potevano essere realizzate usando materiali diversi, a parità di prestazioni.

Tra i molti studi, denominati REPA (Resource and Environmental Profile Analysis), meritano di essere ricordati quello commissionato dalla The Coca Cola Company, teso a determinare i carichi ambientali connessi con la produzione di diversi tipi di contenitori per le bevande (plastica, vetro, alluminio) e la migliore tipologia di fine vita (a perdere o a rendere) a livello energetico ed ambientale, e quello voluto dalla Mobil Chemical Company con lo scopo di stabilire quale fosse la scelta più eco-compatibile tra i fogli in polistirene e quelli in carta, usati per incartare prodotti alimentari.

Gli studi sopra citati, condotti prima dell'avvento delle crisi petrolifere, dimostrano come a livello mondiale studiosi e ricercatori del mondo accademico e industriale cominciassero già ad avere una consapevolezza in merito allo sfruttamento incondizionato delle risorse e dei suoi effetti sull'ambiente.

Allo stesso tempo, in Europa, venne pubblicato quello che è tuttora visto come una delle pietre miliari nella storia della metodologia LCA, ovvero il manuale di Analisi Energetica di Boustead e Hancock, che per la prima volta riportava una descrizione di carattere operativo del procedimento, considerata ancora parte fondamentale della LCA attuale.

L'origine della denominazione LCA trova le sue radici durante il congresso SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) del 1990 a Smuggler Notch (Vermont, U.S.A.), durante il quale si cercò di uniformare e caratterizzare in modo chiaro l'obiettivo delle analisi che erano state svolte fino ad allora sotto altri nomi. Secondo la definizione proposta dalla SETAC nel 1993:

La valutazione del ciclo di vita è il processo per identificare i carichi ambientali associati ad un prodotto, processo o attività, identificando o quantificando energia e materiali utilizzati ed emissioni rilasciate nell'ambiente, per valutarne l'impatto e per identificare e valutare le opportunità di miglioramento. La

valutazione comprende l'intero ciclo di vita del prodotto, processo o attività, passando dall'estrazione e trasformazione delle materie prime, fabbricazione del prodotto, trasporto e distribuzione, utilizzo, riuso, stoccaggio, riciclaggio, fino alla dismissione.

Originariamente l'organizzazione di un LCA prevedeva tre fasi successive da attuare consecutivamente e ciclicamente (Figura 49).

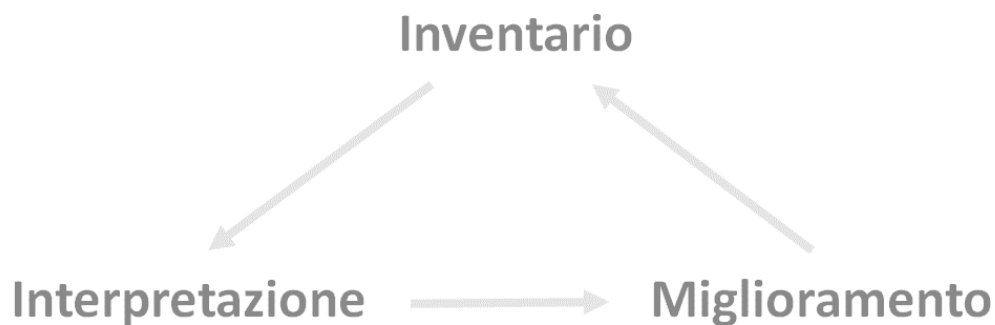


Figura 49: Le tre fasi principali di cui si compone la LCA, come proposto dalla SETAC nel convegno di Smuggler Notch

Questa organizzazione, tuttora costituente la struttura fondamentale del metodo attuale, è composta da una fase iniziale di inventario, in cui è prevista l'organizzazione e la conversione in forma standard delle informazioni e dei dati raccolti, in modo da fornire una descrizione completa delle caratteristiche fisiche del sistema produttivo oggetto di studio. La successiva fase di interpretazione richiede poi di mettere in correlazione i dati fisici dell'inventario con i problemi di carattere ambientale; la fase di miglioramento, infine, prevede delle simulazioni allo scopo di migliorare l'efficienza complessiva del sistema produttivo in analisi.

La diffusione sempre crescente di questa metodologia è dovuta in parte alla pubblicazione fin dai primi anni '90 di manuali e testi specifici, in parte anche al lavoro del Comitato ISO (International Organization for Standardization), che ha provveduto alla standardizzazione della metodologia LCA, con le norme ISO della famiglia 14040 (ISO 14040, ISO 14041, ISO 14042, ISO 14043), illustrate in Tabella 10.

UNI EN ISO 14040	Gestione ambientale – Valutazione del ciclo di vita – Principi e quadro di riferimento (1998)
UNI EN ISO 14041	Gestione ambientale – Valutazione del ciclo di vita – Definizione dell’obiettivo e del campo di applicazione e analisi dell’inventario (1999)
UNI EN ISO 14042	Gestione ambientale – Valutazione del ciclo di vita – Valutazione dell’impatto del ciclo di vita (2001)
UNI EN ISO 14043	Gestione ambientale – Valutazione del ciclo di vita – Interpretazione del ciclo di vita (2001)

Tabella 10: Le norme ISO della famiglia 14040 [39]

La loro ultima revisione, risalente al 2006 e riportata in Tabella 11, ha accorpato le ISO 14041, ISO 14042, ISO 14043 in un’unica ISO 14044, snellendo la normativa.

UNI EN ISO 14040	Gestione ambientale – Valutazione del ciclo di vita – Principi e quadro di riferimento (2006)
UNI EN ISO 14044	Gestione ambientale – Valutazione del ciclo di vita – Requisiti e linee guida (2006)

Tabella 11: Le norme ISO in seguito alla revisione del 2006

La norma UNI EN ISO 14044 [40] mostra come l’LCA possa contribuire a:

- a. identificare l’opportunità o meno di migliorare la prestazione ambientale dei prodotti nelle diverse fasi del loro ciclo di vita;
- b. influire nelle decisioni di coloro che sono a capo di industrie e di organizzazioni governative o non governative;
- c. scegliere degli indicatori pertinenti di prestazione ambientale con le relative tecniche di misurazione;
- d. attuare un sistema di etichetta ecologica o comunque, più genericamente, influire nelle scelte di marketing.

4.2 Struttura dell’LCA

La metodologia per effettuare uno studio LCA si articola in quattro fasi ed è per sua natura iterativa, ovvero ogni fase può essere migliorata o modificata alla luce di dati, informazioni e risultati ottenuti nella fase precedente. Le fasi previste sono le seguenti:

- a) definizione dell’obiettivo e del campo di applicazione (*Goal and Scope Definition*): è la fase preliminare in cui vengono definiti le finalità dello studio,

l'unità funzionale, i confini del sistema in analisi, il fabbisogno e l'affidabilità dei dati, le assunzioni e i limiti;

- b) analisi dell'inventario (*Life Cycle Inventory Analysis, LCI*): fase che richiede l'ideazione di un modello analogico del sistema reale che si intende studiare e, di conseguenza, anche la quantificazione dei flussi di materia e di energia in ingresso e in uscita durante tutto il ciclo di vita del prodotto;
- c) valutazione degli impatti (*Life Cycle Impact Assessment, LCIA*): fase dell'LCA destinata alla comprensione e alla quantificazione degli impatti derivanti dal processo o attività presi in esame. In questa fase si ha il passaggio dal dato effettivo calcolato durante la fase di inventario al giudizio di pericolosità ambientale;
- d) interpretazione e miglioramento (*Life Cycle Interpretation*): parte conclusiva, in cui i risultati derivanti dalle fasi di LCI ed LCIA sono valutati e messi in relazione, con lo scopo di giungere a delle conclusioni e a delle proposte finalizzate a ridurre l'impatto ambientale.

In Figura 50 viene riportata una rappresentazione schematica del processo LCA, così come proposto dalla UNI EN ISO 14040:2006.

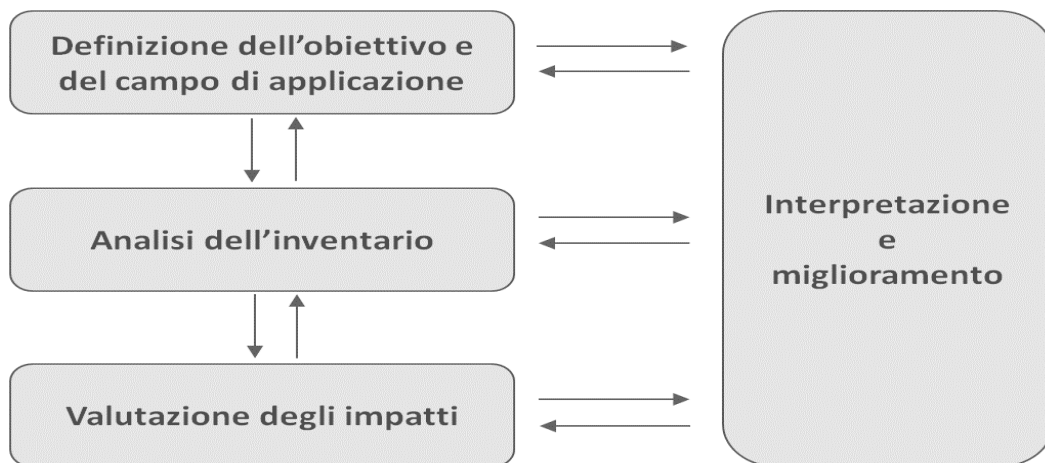


Figura 50: Schema operativo di un'analisi LCA

È quindi importante sottolineare come la rilevanza di tale analisi risieda principalmente nel considerare tutte le fasi di un processo produttivo come correlate e dipendenti tra loro.

4.2.1 Fase 1: definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione

La fase preliminare dello studio richiede la definizione delle finalità e del campo di applicazione; in particolare, la norma UNI EN ISO 14044:2006 afferma che "l'obiettivo e il campo di applicazione dell'LCA devono essere definiti chiaramente e devono essere coerenti con l'applicazione prevista". La natura iterativa

dell'analisi comporta il fatto che il campo di applicazione possa richiedere, nel corso dello studio stesso, una revisione.

La *definizione degli obiettivi* di un LCA richiede la chiara descrizione dell'applicazione prevista, delle motivazioni che inducono ad effettuare lo studio, del tipo di pubblico a cui è destinato e se i risultati sono finalizzati ad essere usati per effettuare asserzioni comparative destinate alla divulgazione pubblica.

Nella *definizione del campo di applicazione* di un LCA, è necessario poi considerare e descrivere chiaramente i seguenti aspetti:

- a. il *sistema di prodotti* in studio, ovvero un insieme di unità di processo con flussi elementari e di prodotti, usato per modellare il ciclo di vita di un prodotto. In particolare, il termine *flusso elementare* indica un flusso di materia o energia che entra nel sistema (quindi prelevato dall'ambiente senza alcuna preventiva trasformazione operata dall'uomo) o che esce dal sistema (quindi scaricato nell'ambiente senza alcuna ulteriore trasformazione operata dall'uomo); per *flusso di prodotto* si intendono invece i prodotti in ingresso e in uscita da un altro sistema di prodotti;
- b. le *funzioni* del sistema allo studio, ovvero le sue caratteristiche di prestazione.
- c. l'*unità funzionale*, definita dalla UNI EN ISO 14044:2006, come "una prestazione quantificata di un sistema di prodotto da utilizzare come unità di riferimento". La sua definizione risulta fondamentale per la comparabilità dei risultati di un LCA e deve essere coerente con l'obiettivo e il campo di applicazione dell'analisi. Dopo aver scelto l'unità funzionale, è necessario identificare anche il *flusso di riferimento*, che altro non è che la quantità di bene o di servizio necessario per ottenere l'unità funzionale;
- d. i *confini del sistema*, che delimitano il sistema stesso, determinando quali siano le unità di processo che devono essere incluse nell'LCA. La scelta dei confini del sistema, oltre a dover essere coerente con l'obiettivo dello studio, dipende dalle ipotesi assunte, dai criteri di esclusione adottati per l'inclusione o meno degli elementi in ingresso e in uscita (basati su massa, energia o rilevanza ambientale), dai vincoli derivanti dai dati e dai costi e, infine, dal pubblico destinatario dei risultati.
Solitamente, un LCA completo tratta tutti gli aspetti ambientali e i potenziali impatti lungo l'intero ciclo di vita del prodotto, ovvero in un'ottica "dalla culla alla tomba" (*from cradle to grave*), a partire dalle materie prime nel loro stato naturale, comprendendo tutti i processi di produzione e la fase d'uso, fino al suo smaltimento. Contrariamente, se l'analisi si conclude con l'ottenimento di un prodotto utile, che sia finito o meno, si parla di approccio "dalla culla al cancello" (*from cradle to gate*);
- e. le *procedure di allocazione*, definite come la ripartizione dei flussi in ingresso o in uscita di un processo unitario o di un sistema prodotto tra il sistema in studio ed uno o diversi altri sistemi;

- f. le *metodologie di valutazione dell'impatto*, i *tipi di impatto* e l'*interpretazione* da utilizzare;
- g. i *requisiti dei dati e della loro qualità*, che devono essere specificati al fine di rispettare l'obiettivo e il campo di applicazione dell'LCA. Questi dovrebbero comprendere fattori relativi al tempo, fattori geografici e tecnologici, precisione, completezza, rappresentatività, coerenza e riproducibilità dei dati stessi;
- h. le *ipotesi* e le *limitazioni*.

4.2.2 Fase 2: analisi dell'inventario

Questo secondo step, detto anche fase di *Life Cycle Inventory* (LCI), richiede la raccolta dei dati e le procedure di calcolo utili a quantificare i flussi in entrata ed in uscita relativi al sistema di prodotto in esame. Anche questa fase costituisce un procedimento iterativo in quanto i dati raccolti vanno ad aumentare la conoscenza del sistema e quindi possono richiedere una successiva revisione della raccolta stessa dei dati e delle procedure usate per effettuarla, allo scopo di poter sempre soddisfare l'obiettivo dello studio. È utile in questa fase effettuare dei bilanci di massa ed energia per ogni processo unitario, al fine di verificare che ogni unità di processo obbedisca alla legge di conservazione della massa e dell'energia.

I dati raccolti vanno poi a completare i diagrammi di flusso tracciati in precedenza (di cui un esempio è riportato in Figura 51), nei quali è stata descritta in modo dettagliato la vita del prodotto mediante delle unità di processo e la loro interrelazione; ogni unità avrà, infatti, degli input (in termini di energia, materie prime e materiali ausiliari) e degli output (prodotti, coprodotti e rifiuti, emissioni in aria, acqua e suolo).

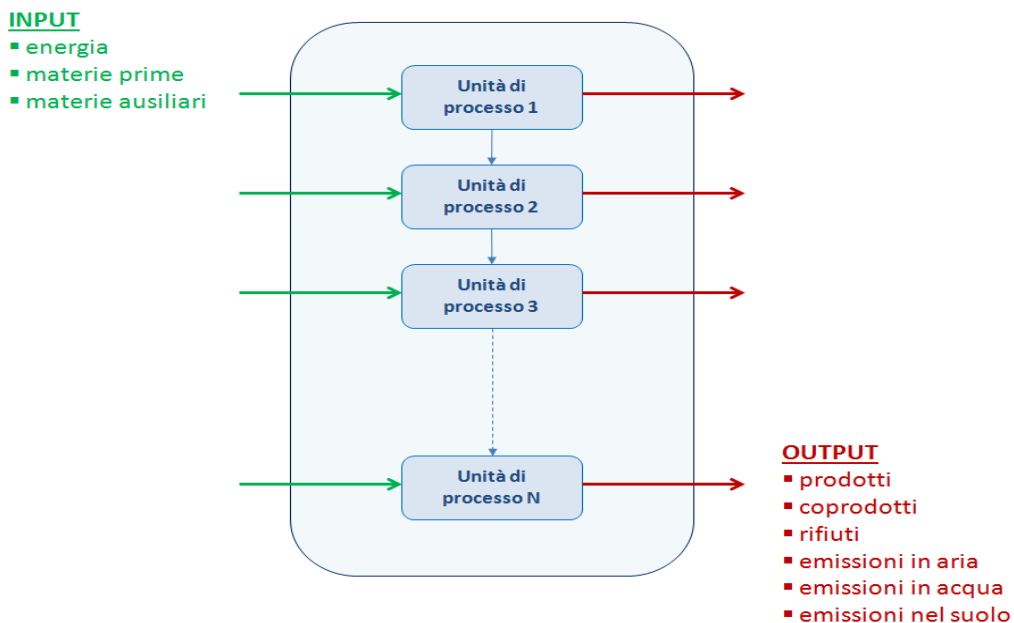


Figura 51: Esempio di diagramma con i relativi flussi in entrata e in uscita

Nella fase di inventario, per quanto possibile, si dovrebbe far uso di *primary data*, ovvero di dati raccolti direttamente sul campo, o di *secondary data*, cioè di dati provenienti dalla letteratura o da banche dati, di cui è necessario citare la fonte e la data di pubblicazione. In caso di loro indisponibilità, si può far riferimento a *dati terziari*, ovvero dati ricavati da stime o da valori medi, per i quali è necessario indicare il metodo di calcolo.

Una problematica che spesso insorge nell'LCA consiste nel dover ricorrere all'*allocazione*; questo accade quando compaiono *processi multifunzionali*, ovvero quando in un sistema produttivo vi sono una o più unità di processo che realizzano più di una funzione, con la conseguente presenza di coprodotti in uscita da uno stesso processo. In questi casi, quindi, può risultare utile procedere con un'operazione di allocazione, che consiste nel ripartire i consumi e le emissioni tra tutti i coprodotti. Una corretta allocazione prevede innanzitutto il rispetto dei bilanci di massa ed energia, prima e dopo la sua applicazione. Inoltre, la UNI EN ISO 14044 impone di evitarla, quando possibile, suggerendo due possibili modalità:

- a) suddivisione del processo unitario in due o più sottoprocessi in modo tale che ognuno svolga una sola funzione;
- b) espansione del sistema produttivo o della singola unità di processo in modo tale da includere le ulteriori funzioni relative ai sottoprodotti.

Ove questo non risulti possibile, i dati dei flussi in ingresso e in uscita dovrebbero essere ripartiti tra i diversi coprodotti in base alle caratteristiche fisiche (massa, volume o energia) o in base ad altre relazioni esistenti, come per esempio il valore economico di ognuno. È importante però sottolineare il limite di un'allocazione di tipo economico, in quanto soggetta all'enorme variabilità del mercato che dipende da numerosi fattori non sempre riconducibili alle caratteristiche proprie degli stessi coprodotti.

In uno studio LCA, inoltre, è importante valutare gli impatti, non solo ambientali ma anche in termini economici e sociali, derivanti dalla *gestione del fine vita*. Gli scenari che si possono presentare al termine della vita utile del prodotto sono tre:

- a. il recupero di materia: è necessario distinguere tra il riciclo, che prevede il riutilizzo del materiale stesso per realizzare un prodotto uguale o differente (dopo un opportuno trattamento), e il riuso;
- b. il recupero di energia, che prevede processi di termovalorizzazione (incenerimento), tramite i quali è possibile il recupero dell'energia di feedstock per produrre energia elettrica o termica;
- c. lo smaltimento in discarica, necessario quando un materiale non trova collocazione nei due casi sopra citati.

I risultati di un inventario di un ciclo di vita sono in genere classificati in sei principali categorie di parametri:

1. materie prime;
2. combustibili primari;
3. feedstock;
4. rifiuti solidi;
5. emissioni in aria;
6. emissioni in acqua.

Le categorie 2 e 3 possono essere raggruppate nei “risultati energetici”, mentre le restanti (1,4,5,6) nei “risultati ambientali”.

4.2.3 Fase 3: valutazione degli impatti

Nella terza fase di valutazione degli impatti (detta anche *Life Cycle Impact Assessment*, LCIA), le informazioni derivanti dall'Analisi di Inventario vengono usate come base di partenza per la comprensione, la valutazione e la quantificazione degli effetti ambientali associati al sistema; si vanno quindi ad evidenziare le modificazioni ambientali dovute ai rilasci nell'ambiente (emissioni o reflui) e al consumo di risorse provocati dal sistema produttivo in esame. Dall'Analisi di Inventario, quindi, si ottiene il valore numerico degli impatti; ad ogni impatto, poi, possono essere associati uno o più effetti ambientali.

La norma UNI EN ISO 14044 prevede, all'interno di questa terza fase, degli elementi obbligatori (*mandatory elements*) e degli elementi opzionali. Gli elementi obbligatori che devono essere inclusi sono:

- **selezione** delle categorie di impatto, degli indicatori di categoria e dei modelli, che devono essere coerenti con gli obiettivi e il campo di applicazione dello studio e accettati a livello internazionale. Le categorie di impatto sono costruite basandosi sui principali *effetti ambientali* riguardanti:
 - ecologia, ovvero gli effetti sulla popolazione e sull'ecosistema;
 - salute, ovvero gli effetti sulla salute e sulla sicurezza dell'uomo;
 - risorse, relativo all'esaurimento delle risorse energetiche e di materiali;
 - riflessi sociali, ovvero gli impatti su tutte le attività umane interagenti con il sistema in esame e il degrado dell'habitat.

Le diverse *categorie di impatto* sono in seguito definite come:

- a. effetto serra;
- b. assottigliamento della fascia di ozono;
- c. acidificazione;
- d. eutrofizzazione;
- e. formazione di smog fotochimico;
- f. tossicità per l'uomo e per l'ambiente;
- g. consumo di risorse non rinnovabili;

1. **classificazione**, ovvero l'assegnazione dei risultati provenienti dall'Analisi di Inventario (come i consumi di materia/energia e le emissioni) alle categorie di impatto selezionate. Si riporta, a titolo di esempio la Tabella 12, nella quale viene evidenziata la corrispondenza tra alcuni tipi di emissioni e le categorie di impatto selezionate.

Categoria di impatto	HCFC 22	CH ₄	Toluene	PCB	SO ₂	NO _x
Effetto serra	X	X	X			
Assottigliamento della fascia di ozono	X	X				
Formazione di smog fotochimico			X			X
Tossicità umana			X	X	X	X
Ecotossicità			X	X		

Tabella 12: La fase di classificazione

2. **caratterizzazione**, che consiste nella conversione degli impatti ambientali in indicatori di categoria, mediante dei modelli di caratterizzazione riconosciuti a livello internazionale [44]. Questo consente di quantificare il contributo relativo ad ogni categoria di impatto.

Di seguito verranno elencati i modelli di caratterizzazione relativi alle categorie di impatto citate in precedenza:

a. Effetto serra (GWP)

La quantificazione delle emissioni di gas serra (greenhouse gases - GHG) viene espressa in *kg di CO₂ equivalenti* attraverso una procedura di standardizzazione basata sul GWP (Global Warming Potentials), ovvero sul potenziale di riscaldamento globale. Questo valore attribuisce e definisce, per ogni gas serra, il relativo contributo al riscaldamento globale, misurando il rapporto tra il riscaldamento dovuto ad un generico gas serra in un arco temporale e quello dovuto alla stessa quantità di CO₂.

Definendo con GWP_i il potenziale di riscaldamento globale della sostanza i-esima ed m_i la massa della sostanza stessa, il potenziale complessivo che ne risulta può essere calcolato con la seguente relazione:

$$GWP = \sum_i^{NC} GWP_i \cdot \sum_i^{NC} m_i$$

Il Global Warming Potential (GWP) di un gas è definito come la variazione integrata nel tempo del forzante radiativo dovuto al rilascio istantaneo di 1 kg di gas i-esimo in relazione a quello dovuto al rilascio di 1 kg di CO₂ [43]:

$$GWP \equiv \frac{\int_0^{TH} RF_i(t) dt}{\int_0^{TH} RF_r(t) dt} = \frac{\int_0^{TH} a_i \cdot [C_i(t)] dt}{\int_0^{TH} a_r \cdot [C_r(t)] dt}$$

dove: a_i, a_r [$W/(m^2 \cdot Kg)$] rappresentano rispettivamente il forzante radiativo istantaneo dovuto all'aumento di concentrazione del gas i -esimo e quello del gas di riferimento r ;
 $[C_i(t)], [C_r(t)]$ rappresentano rispettivamente la concentrazione del gas i -esimo e quella del gas di riferimento r rimasto al tempo t dopo il rilascio.

Essendo così definito, il GWP della CO_2 è perciò pari ad 1.

b. Assottigliamento della fascia di ozono (ODP)

In questo caso la standardizzazione si basa sull'ODP (Ozone Depletion Potential), ovvero sul potenziale di riduzione dell'ozono, valutato in *kg di CFC-11 equivalenti*, dove CFC-11 indica il Triclorofluoro-metano (o $CFCI_3$). La relazione che lega il potenziale complessivo a quello della singola sostanza è la medesima del GWP:

$$ODP = \sum_i^{NC} ODP_i \cdot \sum_i^{NC} m_i$$

c. Acidificazione (AP)

Questo impatto è quantificato attraverso il potenziale di acidificazione valutato in termini di *kg di SO_2 equivalenti*.

d. Eutrofizzazione (EP)

La sua quantificazione viene espressa in *kg di NO_3^- equivalenti* oppure in *kg di PO_4^{3-} equivalenti*, in base a un potenziale di eutrofizzazione (Nutrification Potential) ricavato con la stessa metodologia delle categorie di impatto precedenti.

e. Formazione di smog fotochimico (POCP)

La sostanza di riferimento per il calcolo del potenziale di formazione di ozono fotochimico è l'etilene (C_2H_4), motivo per cui gli impatti si esprimono in *kg di etilene-equivalenti*.

f. Tossicità per l'uomo e per l'ambiente

La tossicità è una categoria di impatto che possiede diversi metodi di caratterizzazione e questo è dovuto al fatto che tale categoria include impatti diversi imputabili a molte sostanze. Viene effettuata una distinzione tra la tossicità per l'uomo (*human toxicity*) e quella per

l'ambiente (*eco-toxicity*), a sua volta suddivisa in acquatica (coinvolge laghi, fiumi e mari) e terrestre. Il modello di previsione del potenziale di tossicità prevede il calcolo del rapporto PEC/PNEC di una sostanza rispetto a quella assunta come riferimento, ovvero l'1,4-diclorobenzene (noto come un famoso pesticida). Il PEC (Predicted Environmental Concentration) è definito come la concentrazione ambientale prevista, mentre il PNEC (Predicted No-Effect Concentration) identifica la concentrazione che non provoca danni collaterali nell'organismo più sensibile testato.

g. Consumo di risorse non rinnovabili

I risultati di questa categoria vengono comunemente espressi in MJ (se si tratta di consumo energetico) o in kg di materiale (se si tratta di consumo di materie prime).

A seconda dell'obiettivo e del campo di applicazione dello studio LCA, possono essere previsti anche degli elementi opzionali, utili ad esprimere i risultati della fase di valutazione con dei parametri numerici equivalenti, ma più sintetici nel descrivere, allo stesso modo, gli effetti ambientali del sistema in analisi. La norma UNI EN ISO 14044 prevede quindi delle fasi opzionali aggiuntive:

1. **normalizzazione**: consiste nel calcolo del rapporto di ogni contributo di ciascuna categoria con il rispettivo valore nominale di riferimento, che per esempio può essere l'impatto globale, regionale o locale. Essendo i parametri di normalizzazione legati a valutazioni soggettive ed opinabili e non risultando propriamente corretto rapportare l'intero profilo ambientale ad un unico parametro di riferimento, tale fase dell'LCIA costituisce un elemento opzionale. D'altronde la normalizzazione può consentire una verifica di eventuali incoerenze ed errori, evidenziare l'importanza relativa dei risultati e fornire un supporto alle successive fasi di raggruppamento, ponderazione e interpretazione del ciclo di vita;
2. **raggruppamento**: in questa fase ogni categoria di impatto viene classificata all'interno di una serie (per esempio basata sulla priorità: alta, media o bassa; oppure sul tipo di emissione: in aria, acqua o suolo), allo scopo di rendere più facile l'interpretazione dei risultati associati a particolari aree di interesse;
3. **ponderazione**: consiste nella moltiplicazione dei risultati degli indicatori delle diverse categorie di impatto, oppure dei risultati provenienti dalla fase di normalizzazione con dei fattori di pesatura selezionati, e nella successiva

loro somma, mirata all'ottenimento di un singolo indice. Sono stati sviluppati diversi metodi di pesatura e, a riguardo, non esiste tuttora una metodologia scientificamente condivisa. I metodi più diffusi si basano sulla valutazione da parte di esperti, sulla distanza dall'obiettivo e sulla monetizzazione.

4.2.4 Fase 4: interpretazione e miglioramento

In questa quarta e ultima fase i risultati ottenuti dagli step precedenti vengono valutati in base all'obiettivo e al campo di applicazione stabiliti, con lo scopo di trarre conclusioni e raccomandazioni. La norma UNI EN ISO 14044 specifica che l'interpretazione deve articolarsi in tre tipi di controlli: di completezza (che deve garantire la disponibilità e la completezza di tutte le informazioni e i dati), di sensibilità (il cui obiettivo è stabilire l'attendibilità dei risultati finali e delle conclusioni) e di coerenza (necessaria per determinare la coerenza di ipotesi, metodi e dati con obiettivo e campo di applicazione). Le conclusioni, le raccomandazioni e l'elenco dei possibili miglioramenti costituiscono poi la parte finale della quarta fase.

4.3 Metodi per la valutazione degli impatti – Ecoindicatori

La terza fase di valutazione degli impatti (LCIA) risulta essere un passo fondamentale per una corretta esecuzione di un'analisi LCA. In questi anni sono stati sviluppati diversi metodi utili allo svolgimento di questa terza fase che prendono il nome di ecoindicatori. La scelta dell'indicatore da adottare è intrinsecamente collegata all'oggetto (o attività) argomento dello studio e può comportare delle differenze nei risultati ottenuti. A seconda del livello in corrispondenza del quale viene valutato l'impatto, vengono distinti due tipi di approcci:

- *midpoint*: sono orientati al problema ambientale e il loro obiettivo è quello di definire delle categorie di impatto disaggregate all'interno delle quali far rientrare i risultati dell'analisi. La definizione "midpoint" deriva dal fatto che tale livello di analisi è idealmente posto tra i risultati dell'analisi di inventario e il livello ultimo, definito "endpoint". Esempi di metodi midpoint sono EDP oppure CML2000;
- *endpoint*: sono orientati al danno e quindi prevedono una classificazione finale in categorie di danno, come risulta in EcoIndicator 99.

I principali metodi implementati nei software usati come supporto all'analisi LCA nella fase di valutazione degli impatti sono: *CML 2 baseline 2000*, *CML 2001 (all impact categories)*, *Ecoindicator99*, *Ecological Scarcity 2006*, *EDIP 2003*, *EPD(2008)*, *EPS 2000*, *ILCD 2011 Midpoint*, *IMPACT 2002+*, *Recipe Endpoint*,

Recipe Midpoint, Cumulative Energy Demand, Cumulative Exergy Demand, Ecological Footprint, Ecosystem, Damage Potential, Greenhouse Gas Protocol, IPCC 2013 GWP 100/50/20a, Selected LCI results, Selected LCI results, additional e USEtox Recommended.

4.3.1 Carbon Footprint – Greenhouse Gas Protocol

Il calcolo della *carbon footprint*, ovvero l'impronta di carbonio, di un prodotto è una misura che esprime l'emissione totale netta (differenza tra la somma delle emissioni e quella delle rimozioni) di gas ad effetto serra (GHG, greenhouse gases) associate direttamente o indirettamente ad un prodotto, un'organizzazione o un servizio. Il valore ottenuto è basato sull'analisi dell'intero ciclo di vita ed è espresso in termini di CO₂ equivalente [45].

Se fino a poco tempo fa la carbon footprint veniva considerata una semplice appendice di un'analisi LCA, l'importanza sempre maggiore assunta a livello industriale ha portato alla stesura e alla pubblicazione di un draft di una norma dedicata, ovvero la ISO/DIS 14067 [41]. In questi anni, però, anche il British Standard Institution (BSI) si è occupato della definizione di uno standard volto alla compilazione e pubblicazione di risultati della carbon footprint, il cui lavoro è confluito nella pubblicazione delle linee guida PAS (Publicly Available Specification) 2050:2011.

I passaggi fondamentali nel calcolo della carbon footprint sono gli stessi previsti da una normale LCA; quello che varia è il focus dell'analisi e, quindi, della raccolta dati, essendo in questo caso rilevanti solo le emissioni e rimozioni di gas serra durante il ciclo di vita. L'equazione utilizzata per il calcolo della carbon footprint è data dalla somma di tutti gli impatti, calcolati moltiplicando la massa del gas *i*-esimo rilasciato o rimosso per il GWP_{*i*} fornito dalla IPCC ed espresso in unità di kg di CO_{2,eq}/kg emesso.

La valutazione degli impatti dei gas serra emessi durante l'intero ciclo di vita del prodotto deve essere riferita all'impatto di CO_{2,eq} valutato su un orizzonte temporale pari a 100 anni a partire dalla formazione del prodotto. Le emissioni che si verificano durante tutte le fasi della lavorazione devono poi essere trattate come un singolo flusso, localizzato all'inizio del periodo di valutazione di 100 anni.

Per quanto riguarda, invece, le emissioni di gas serra nella fase di utilizzo o nella fase di smaltimento all'interno di un anno a seguito della formazione del prodotto, l'appendice E della PAS 2050:2011 indica che devono essere trattate come una singola emissione all'inizio del periodo di valutazione. Se, però, tali emissioni avvengono dopo l'anno solare, deve essere applicato un fattore di scala che rappresenta la media pesata del tempo in cui le emissioni sono presenti in atmosfera durante il periodo di 100 anni.

Nel caso specifico in cui si verifichi una singola emissione, ritardata di diversi anni rispetto alla formazione dell'oggetto in questione, il fattore correttivo riflette il numero di anni di ritardo dopo cui avviene l'emissione (*t*₀) e si calcola come:

$$\text{Fattore pesatura} = \frac{100 - (0,76 \cdot t_0)}{100}$$

Nel caso, invece, più generale in cui si tratti di un'emissione prolungata e continua nel tempo e che avviene durante l'intera fase di utilizzo del prodotto, il fattore di pesatura tiene conto dell'anno i -esimo in corrispondenza del quale si verifica la singola emissione e della quota parte (x_i) dell'emissione corrispondente:

$$\text{Fattore pesatura} = \frac{\sum_{i=1}^{100} x_i \cdot (100 - i)}{100}$$

L'ecoindicatore utilizzato per implementare una carbon footprint è il Greenhouse Gas Protocol (GGP); sostanzialmente si tratta di un aggiornamento dell'indicatore IPCC 2013, in quanto utilizza gli stessi fattori di caratterizzazione già in esso implementati, ovvero i GWP_i 100, cioè i potenziali di riscaldamento delle sostanze valutati su un orizzonte temporale di 100 anni.

La differenza principale rispetto al metodo IPCC 2013 GWP risiede nel fatto che i valori di kg di $CO_{2,eq}$ ottenuti sono scorporati in quattro categorie, così come richiesto dalle nuove norme di riferimento. In particolare, dunque, saranno visualizzate quattro voci:

1. *fossil* CO_2 : emissioni di anidride carbonica equivalente originate dall'uso di combustibili fossili;
2. *biogenic* CO_2 : emissioni di anidride carbonica equivalente originate dall'uso di fonti biogeniche, come legno e biomasse;
3. *CO_2 from Land Transformation*: emissioni di anidride carbonica equivalente provenienti da trasformazioni del territorio e sfruttamento del suolo;
4. *CO_2 uptake*: si tratta dell'anidride carbonica immagazzinata nelle piante e nella biomassa durante la loro vita. Tale valore è sempre negativo, in quanto rappresenta una quota di anidride carbonica sottratta all'ambiente. Quest'ultimo contributo si rivela essere molto importante se parte del prodotto è realizzato, per esempio, in un materiale di tipo legnoso.

4.4 Il Software SIMAPRO ® (versione 8.0)

In questo elaborato, l'analisi del ciclo di vita è stata effettuata utilizzando il software SimaPro ® 8.0, sviluppato dalla società olandese Prè Consultant a partire dal 1990. Si tratta di uno strumento molto efficace e flessibile, usato da centri di ricerca, aziende e società di consulenza al fine di svolgere analisi del ciclo di vita tramite la costruzione di modelli di prodotti o servizi. Le applicazioni per cui viene utilizzato sono varie:

- calcolo di carbon footprint;
- ecodesign di prodotto;
- dichiarazione ambientale di prodotto (EPD);
- impatti ambientali di prodotti, processi complessi e servizi;
- reporting ambientale (GRI).

Il software rispetta le norme della serie ISO14040 e contiene al suo interno diverse banche dati internazionalmente riconosciute (*database*), quali *Ecoinvent Processes*, *DK Input Output Database 99*, *ETH-ESU 96*, *Franklin USA 98*, *IDEMAT 2001*, *Industry Data*, *LCA Food DK*, *USA Input Output Database 99*. La presenza di numerosi database permette la conoscenza e, quindi, l'uso di una notevole quantità di informazioni nei casi in cui vi siano dati non noti, o comunque di difficile reperimento, in merito al processo in esame. La scelta della banca dati a cui fare riferimento deve tenere conto di due caratteristiche fondamentali:

- il metodo usato per la valutazione del danno deve considerare le emissioni e le risorse riportate nei processi, che in caso contrario sarebbero sostanzialmente trascurate;
- il processo deve essere indicativo di quello che si vuole rappresentare nello studio per quanto riguarda le fasi, i materiali, le energie e le emissioni.

È dunque importante avere una conoscenza il più possibile precisa del processo in esame e di quanto necessario alla sua rappresentazione, in modo da effettuare la scelta della banca dati migliore.

Nei database le informazioni relative ai processi risultano classificate in base alle seguenti categorie:

- *materiali*
- *energia*
- *trasporto*
- *elaborazioni*
- *uso*
- *scenario di smaltimento*
- *processo di smaltimento*

In questa analisi si è fatto riferimento alla banca dati *Ecoinvent data v3.0* [46], la più completa, dotata della descrizione di oltre 2700 processi industriali riguardanti tutti i settori di maggiore interesse (energia, trasporti, materiali da costruzione, sostanze chimiche, agenti di lavaggio, agricoltura e gestione dei rifiuti). Anche Ecoinvent, come altre banche dati, descrive la maggior parte dei processi suddividendoli in due cartelle, caratterizzate dalla lettera U oppure S. In questo studio si è scelto di usare solo cartelle "U", in quanto queste descrivono il processo come un insieme di sottoprocessi (a loro volta contenuti nella banca dati), rendendo dunque più facile un controllo sull'accuratezza del processo stesso ed eventuali modifiche nel caso in cui lo si voglia rendere più aderente al caso specifico di studio. Le cartelle "S", invece, descrivono il processo tramite una sequenza di emissioni e di risorse, non permettendo dunque la valutazione di una corrispondenza effettiva tra processo reale e processo contenuto nella banca dati.

4.4.1 Costruzione di un processo e successiva valutazione dell'impatto

Il sistema in esame è schematizzato in unità di processo, che nel software vengono descritte utilizzando una scheda di processo. La singola scheda comprende quattro pagine (Documentazione, Input/Output, Parametri, Descrizione del sistema), di cui la più importante ai fini dell'analisi LCA risulta essere la seconda, ovvero quella in cui vengono quantificati i vari flussi (Figura 52).

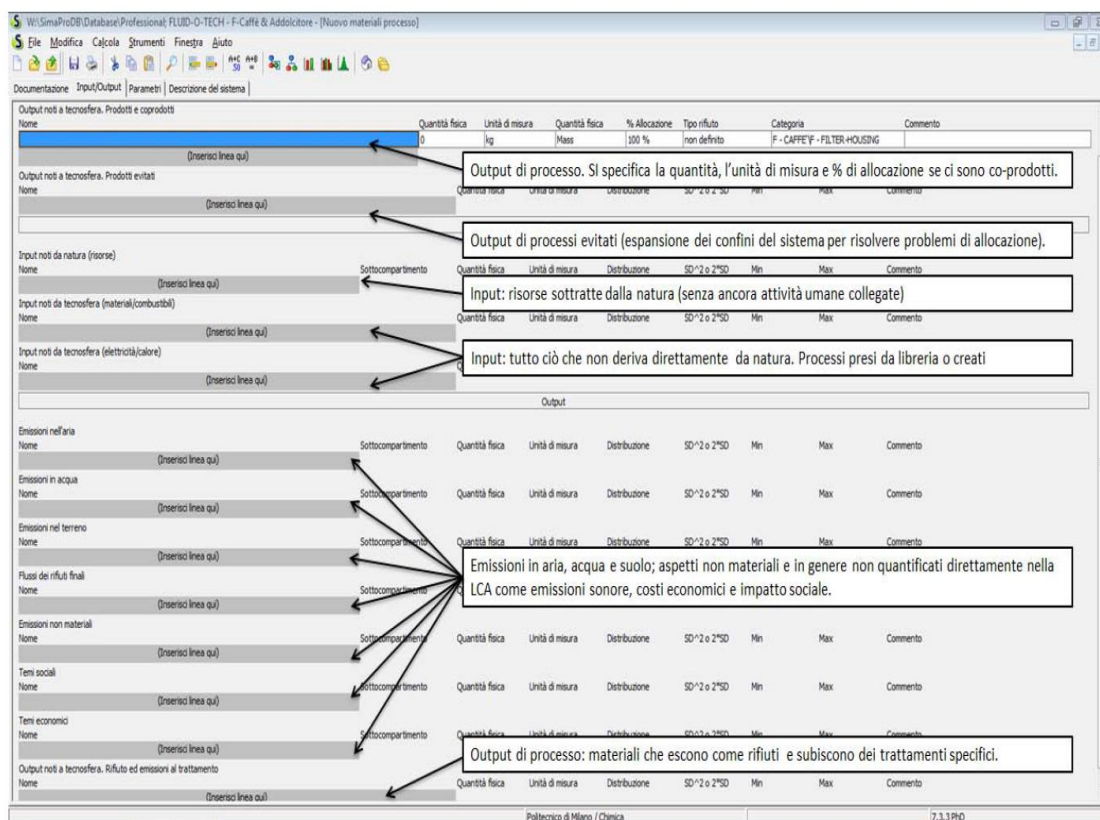


Figura 52: Scheda di un processo in SimaPro ®: schermata relativa agli Input/Output

In Tabella 13 sono state riportate invece, in maniera riassuntiva, le informazioni da inserire nel processo.

VOCE IN SIMAPRO	SPIEGAZIONE
NOME DEL PROCESSO (OUTPUT A TECNOSFERA)	Nome con cui viene identificato il processo e la quantità del prodotto in uscita. Tutti gli altri flussi di questa unità di processo devono essere scalati su questa quantità che rappresenta il flusso di riferimento per quel singolo processo (ma non dell'intera analisi LCA).
CO-PRODOTTI	Sono i prodotti ottenuti mediante il processo in questione che necessitano di una allocazione per stabilire la quota parte dei sottoprocessi che deve essere attribuita ad essi.
PRODOTTI EVITATI	Sono i prodotti di cui si evita la produzione con il processo considerato.
INPUT NOTI DA NATURA	Considera tutte le materie prime necessarie per il processo e disponibili tal quali in natura e il cui solo danno è il loro esaurimento.
INPUT NOTI DA TECNOSFERA	Comprende tutti i materiali o le forme di energia derivanti da ulteriori processi di tipo industriale o comunque ricollegabili ad attività antropiche.
EMISSIONI IN ARIA EMISSIONI IN ACQUA EMISSIONI IN SUOLO	Emissioni suddivise in funzione del corpo ricettore.
FLUSSI DI RIFIUTI	Rifiuti immessi in ambiente (senza trattamenti).
EMISSIONI NON NATURALI	Comprende tutte le forme di emissione non associate a flussi di materia, come inquinamento acustico.
DATI SOCIALI DATI ECONOMICI	Servono se si vuole fare un'analisi anche sociale ed economica, oltre che ambientale.
OUTPUT NOTI IMMESSI NELLA TECNOSFERA (RIFIUTI)	Sono quei rifiuti destinati a specifici trattamenti e non alla semplice immissione nell'ambiente.

Tabella 13: Dati da inserire nei processi

Una volta conclusa la parte relativa al Life Cycle Inventory (LCI), l'analisi procede con la valutazione dell'impatto ambientale (LCIA), che avviene attraverso la selezione nell'apposita libreria di uno dei metodi a disposizione. Nel caso in cui il metodo preveda più set di normalizzazione e pesatura, è necessario selezionare quello ritenuto più adatto.

La visualizzazione dei risultati può avvenire attraverso diverse funzioni di calcolo presenti nel software:

- **Network e Albero:** si tratta di un diagramma a blocchi che definisce il contributo di ogni sottoprocesso al punteggio del processo analizzato. Tale tipo di rappresentazione consente di visualizzare il punteggio singolo, ma anche i risultati disaggregati riguardanti le diverse categorie di impatto o di danno, fino ad arrivare all'inventario in cui si può considerare l'emissione e

il consumo relativo ad ogni singola sostanza. Nel caso in cui il processo presenti loops, non è però possibile ottenere un grafico ad albero; in tal caso si può comunque configurare una rete (“network”), con le stesse funzionalità (Figura 53);

- **Analisi:** fornisce i risultati in forma di grafici a barre o di tabelle e si suddivide in diverse sezioni a seconda della visualizzazione degli impatti selezionata (valutazione dell’impatto, inventario, contributo del processo, contributo della sostanza);
- **Confronto:** permette di raffrontare le prestazioni ambientali di più processi (o anche fasi del prodotto), mettendone in evidenza relativi vantaggi e svantaggi;
- **Analisi di incertezza:** l’incertezza è alla base di tutti i dati nei modelli di ciclo di vita. L’Analisi Monte Carlo è un metodo numerico utile al calcolo di una distribuzione statistica dei risultati della valutazione dell’impatto, a partire dall’incertezza dei dati;
- **Interpretazione dei risultati.**

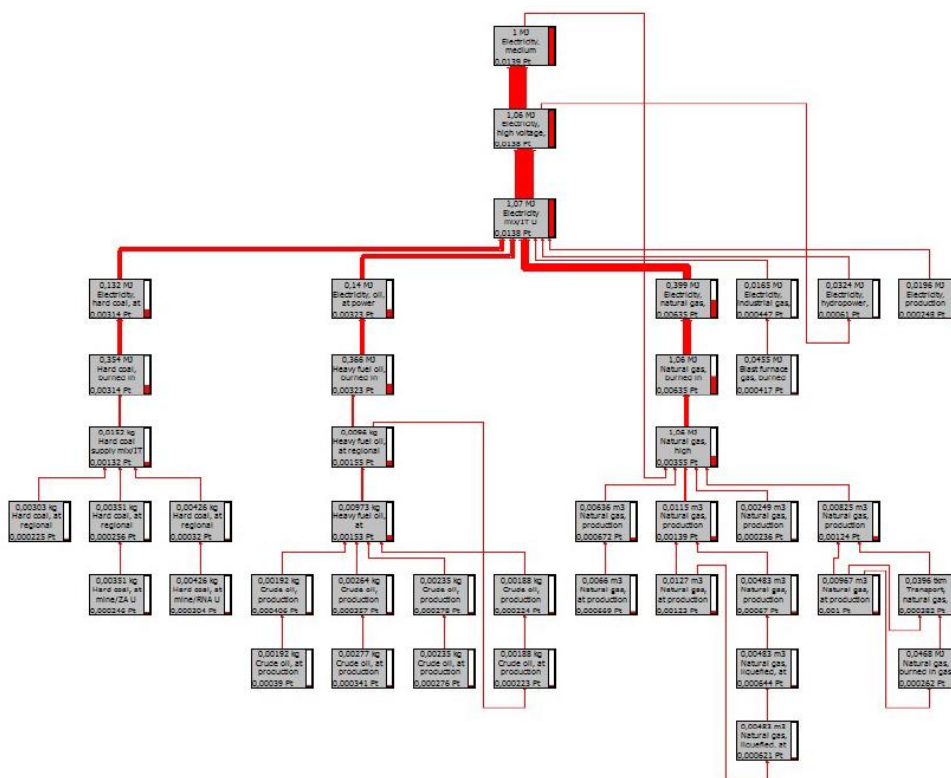


Figura 53: Esempio di rappresentazione di tipo “network”

5 LCA della bioraffineria DP Lubrificanti

5.1 Obiettivo, unità funzionale e confini

5.1.1 Obiettivo dell'analisi LCA

L'obiettivo dell'analisi LCA effettuata è stato quello di valutare gli impatti ambientali della bioraffineria generati complessivamente per la produzione dei prodotti venduti sul mercato, ovvero: biodiesel, glicerina (99,5% di purezza), residui pericolosi e biogas (sotto forma di energia elettrica). In particolare, il nodo centrale dell'analisi è stato il calcolo delle emissioni di anidride carbonica in atmosfera, allo scopo di confrontare la CO₂ equivalente rilasciata in questo processo produttivo rispetto a:

- produzione di biodiesel di prima generazione;
- produzione di biodiesel da rifiuti animali e vegetali secondo lo standard previsto dalla Direttiva 2009/28/CE;
- gasolio fossile;

Questo paragone risulta molto interessante in quanto consente di valutare l'effettiva sostenibilità e il risparmio di emissioni garantito dall'approvvigionamento delle materie prime e dai processi produttivi della DP Lubrificanti rispetto alla filiera prevista per il biodiesel tradizionale. L'analisi approfondita di tutti i contributi all'impatto ambientale considerati nei confini della LCA consentirà successivamente l'individuazione degli hot spot inquinanti e l'attuazione di possibili azioni concrete d'intervento mirate alla riduzione degli impatti a questi associati.

5.1.2 Unità funzionale e confini del sistema

Dati gli obiettivi appena esposti ed alla luce di quanto introdotto dalla norma ISO 14040 relativamente ad unità funzionale e flusso di riferimento, l'unità funzionale dell'analisi è costituita da 1 chilogrammo di materiale "al cancello", ovvero giunto al termine della lavorazione industriale e pronto per essere venduto. L'analisi del ciclo di vita dei prodotti della DPL è stata infatti concepita per valutare gli impatti ambientali secondo il criterio "dalla culla al cancello" (from cradle to gate), che ha compreso le attività durante l'intero ciclo produttivo, dall'approvvigionamento della materia prima al trasporto in raffineria, da ogni singola fase della lavorazione della carica fino all'ottenimento del prodotto finito, tralasciando l'elaborazione di uno scenario di utilizzo e di fine vita. Questa scelta è stata fatta in quanto la sostenibilità nella produzione di biodiesel si verifica, secondo la normativa 2009/28/CE, calcolando tutti gli impatti dei processi produttivi che portano all'ottenimento del biocombustibile, trascurando le emissioni connesse con il suo

utilizzo. Il pregio della DPL risulta essere proprio il fatto di utilizzare in ingresso delle materie prime costituenti rifiuto come l'olio fritto esausto e le oleine vegetali, permettendo di non considerare tutte le emissioni di inquinanti legate alle filiere di produzione della biomassa di alimento. Nel caso di un biodiesel di prima generazione prodotto a partire da matrici come colza o palma, sarebbe stato invece necessario valutare e considerare gli impatti derivanti da:

- Coltivazione e raccolta della materia prima: quindi l'utilizzo di suolo destinato a derrate alimentari, l'impiego di mezzi agricoli per tutte le fasi di lavorazione del terreno e l'impiego di pesticidi e fertilizzanti;
- Trasporto dal sito di raccolta al luogo di trasformazione della biomassa: questa fase può essere molto impattante se i luoghi sono estremamente distanti e il trasporto avviene con mezzi altamente inquinanti;
- Trasformazione dalla materia prima al feedstock necessario per la transesterificazione: i processi necessari al pretrattamento della carica e alla trasformazione vera e propria in olio utilizzabile come ingresso in bioraffineria sono spesso altamente energivori comportando quindi anch'essi un inquinamento piuttosto marcato.

Risulta intuibile che la possibilità di trascurare tutte queste fasi pone l'azienda su un livello di sostenibilità più elevato rispetto ai produttori di biodiesel tradizionali, a cui si aggiunge anche il pregio nell'essere un raccoglitore riconosciuto di un rifiuto altamente inquinante come l'olio fritto esausto.

Nei confini del sistema (Figura 54) sono state considerate le seguenti macro categorie:

- Feedstock (materie prime) in ingresso costituenti il materiale grezzo che verrà sottoposto al complesso processo di trasformazione industriale della DP Lubrificanti;
- Materiali ancillari, ovvero tutti i chemicals necessari o di supporto allo svolgimento di reazioni e processi;
- Materiali usati e smaltiti in uscita dalla bioraffineria;
- Prodotti in uscita venduti sul mercato.

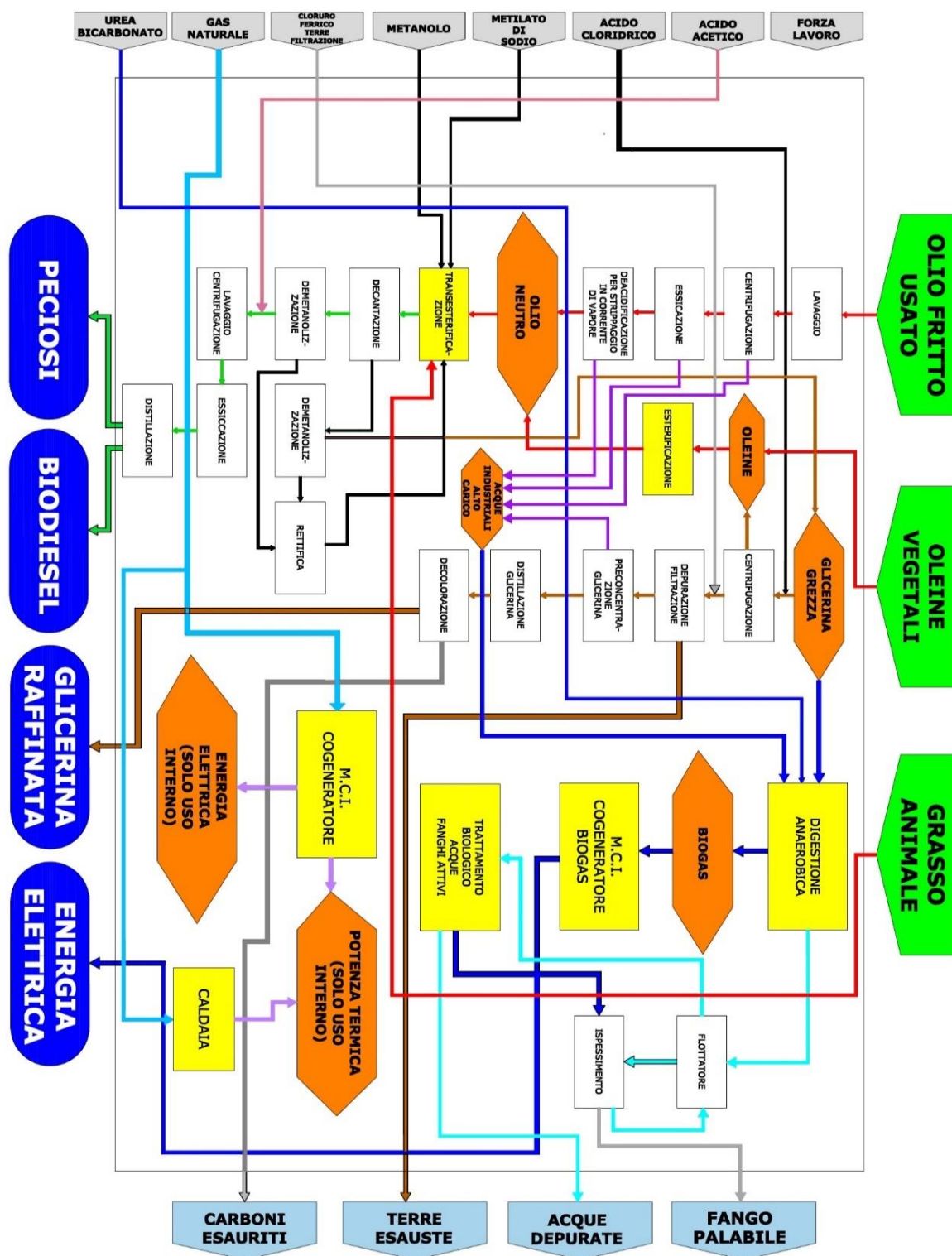


Figura 54: Confini bioraffineria secondo IEA bioenergy task 42

In Figura 54 viene proposto uno schema semplificato d'impianto realizzato secondo lo standard previsto dalla bioenergy task 42 della IEA (International Energy Agency), dove è possibile individuare facilmente i principali input e output della bioraffineria nonché i confini dell'analisi LCA che è stata svolta.

5.2 Requisiti e campo di applicazione

5.2.1 Requisiti di qualità dei dati e ipotesi considerate

I dati tramite cui viene effettuata una LCA possono essere raggruppati in tre categorie differenti a seconda della provenienza:

- Dati primari: provenienti da rilevamenti diretti;
- Dati secondari: ricavati da database riconosciuti nel settore;
- Dati terziari: ottenuti attraverso stime e valori medi statistici;

I dati presi in considerazione fanno riferimento ad un arco temporale di un anno e sono relativi al 2014.

Lo stage svolto presso la DP Lubrificanti ha permesso la rilevazione diretta di moltissimi dei dati necessari allo svolgimento dell'analisi LCA. La possibilità di creare un database compilato con dati per la maggior parte primari ha consentito di sviluppare una Life Cycle Assessment con un elevato grado di affidabilità. I dati provenienti da rilevamenti diretti sono stati:

- Le quantità massicche o volumetriche di tutti i feedstock, chemicals, materiali ancillari, prodotti e rifiuti in ingresso e uscita dalla raffineria;
- Le modalità di trasporto con le quali questi ultimi arrivano in azienda e vengono mandati a smaltimento, nonché la provenienza/destinazione di tutti i materiali fatta eccezione per il prodotto venduti sul mercato in quanto l'analisi è svolta secondo la logica "dalla culla al cancello";
- I consumi globali elettrici e di gas naturale dell'azienda;
- Le caratteristiche tecniche di tutti i materiali utilizzati in DP;
- Le tipologie di imballaggio applicate ai chemicals in ingresso;
- Le portate e le emissioni di inquinanti in acqua e aria dei cinque punti di emissione localizzati nella bioraffineria, ovvero: caldaia industriale, transesterificazione, motore a biogas, motore a combustione interna cogenerativo, torcia biogas e scarico in acque superficiali;

Sono invece da considerare dati secondari tutti quelli presenti nella banca dati Ecoinvent e utilizzati laddove né la documentazione fornita dalla DP Lubrificanti, né le eventuali misurazioni dirette potessero fornire dati esaustivi per la descrizione di certe fasi di trasporto, produzione ed emissione. Il database Ecoinvent è stato infatti utilizzato per calcolare l'impatto derivante dai processi produttivi di tutti i materiali e chemicals che l'azienda acquista da altre imprese localizzate in Italia e in un solo caso in Germania. Se si fosse voluto disporre anche in questo caso di dati primari, sarebbe stato teoricamente necessario condurre un'ulteriore analisi LCA per ciascun fornitore, comportando la necessità

di contatto con l'azienda, le visite e il reperimento dei dati (ammessa la disponibilità nel fornirli), ampliando a dismisura la mole di lavoro richiesta per lo studio. I dati presenti in Ecoinvent hanno permesso di superare l'ostacolo fornendo dei processi produttivi standard per tutti i materiali ancillari utilizzati in raffineria, rappresentando a tutti gli effetti una fonte d'informazione valida e completa.

L'analisi ha talvolta richiesto l'assunzione di diverse ipotesi, spesso a causa della mancanza di dati più dettagliati, molte delle quali sono qui di seguito discusse:

- Sono stati trascurati i contributi quantificati con grandezze di tipo esclusivamente economico, come anche l'energia e le emissioni correlate alla produzione e al trasporto dei macchinari sostituiti nell'anno preso in esame, nonché agli spostamenti necessari al personale dell'azienda per recarsi sul luogo di lavoro;
- L'azienda produce e vende oltre al biodiesel anche glicerina, peciosi e energia elettrica prodotta dalla combustione del biogas. La formazione di più prodotti dalla stessa catena produttiva o dallo stesso processo e la difficoltà nel reperire i consumi materiali ed energetici riferiti alla sola produzione del metilestere, hanno reso necessaria l'adozione di metodi allocativi (spiegati successivamente) in modo da attribuire ad ogni prodotto finale una quota verosimile dei carichi di materia ed energia consumati e dei rispettivi impatti ambientali a questi associati.
- Essendo presente in azienda un unico contatore per la contabilizzazione dei consumi elettrici, è stata impossibile la creazione di unità di processo relative ad ogni singola fase della lavorazione della carica. Si è perciò deciso di procedere facendo corrispondere alla DP Lubrificanti un'unica unità di processo (Figura 54) in cui entrano tutti i feedstock, materiali ancillari, rifiuti, e consumi elettrici/energetici, i cui impatti vengono ripartiti sui prodotti attraverso il sistema di allocazione scelto;
- Dai dati presenti in azienda è stato possibile risalire alla quantità, tipologia e destinazione dei materiali di scarto dell'azienda usati per le fasi produttive e la manutenzione dei macchinari. Non essendo spesso in possesso di informazioni sull'eventuale processo di recupero di tali rifiuti operato dal raccoglitore, nell'analisi si è proceduto considerando solamente il trasporto degli stessi presso il sito di deposito, gli impatti connessi con la costruzione della discarica e l'occupazione di suolo, fatta eccezione per il ferro che viene sottoposto ad un processo di riciclaggio.

5.2.2 Allocazione

Il processo produttivo della DP Lubrificanti (Figura 55), come detto in precedenza, prevede non solo la formazione e la vendita di biodiesel, ma anche di peciosi

(residui della distillazione), glicerina (sottoprodotto della reazione di transesterificazione) e energia elettrica derivante dal biogas combusto in un motore a combustione interna cogenerativo.

La produzione di più prodotti a partire da un unico input, rappresentato dai feedstock di oleine e olio fritto esausto, crea un problema di allocazione degli impatti. In questa analisi si è scelto di risolvere la multifunzionalità del processo costruendo uno scenario basato su un'allocazione di tipo economico. Secondo questa interpretazione, gli impatti ambientali e i carichi energetici sono stati suddivisi in base al valore economico delle diverse tipologie di prodotto, i cui prezzi di vendita sul mercato sono stati forniti dall'azienda e sono riportati tra i dati primari.

In questo caso, i coefficienti di allocazione economica λ relativi al generico prodotto i -esimo (a cui corrisponde un prezzo di vendita δ_i espresso in €/kg e in €/MWh per quanto riguarda l'energia elettrica) sono stati calcolati mediante la seguente espressione:

$$\lambda_i = \frac{\delta_i \cdot m_i}{\sum_i^N \delta_i \cdot m_i}$$

dove m_i è la quantità in chilogrammi/megawattora di prodotto e energia elettrica venduti nel corso del 2014.

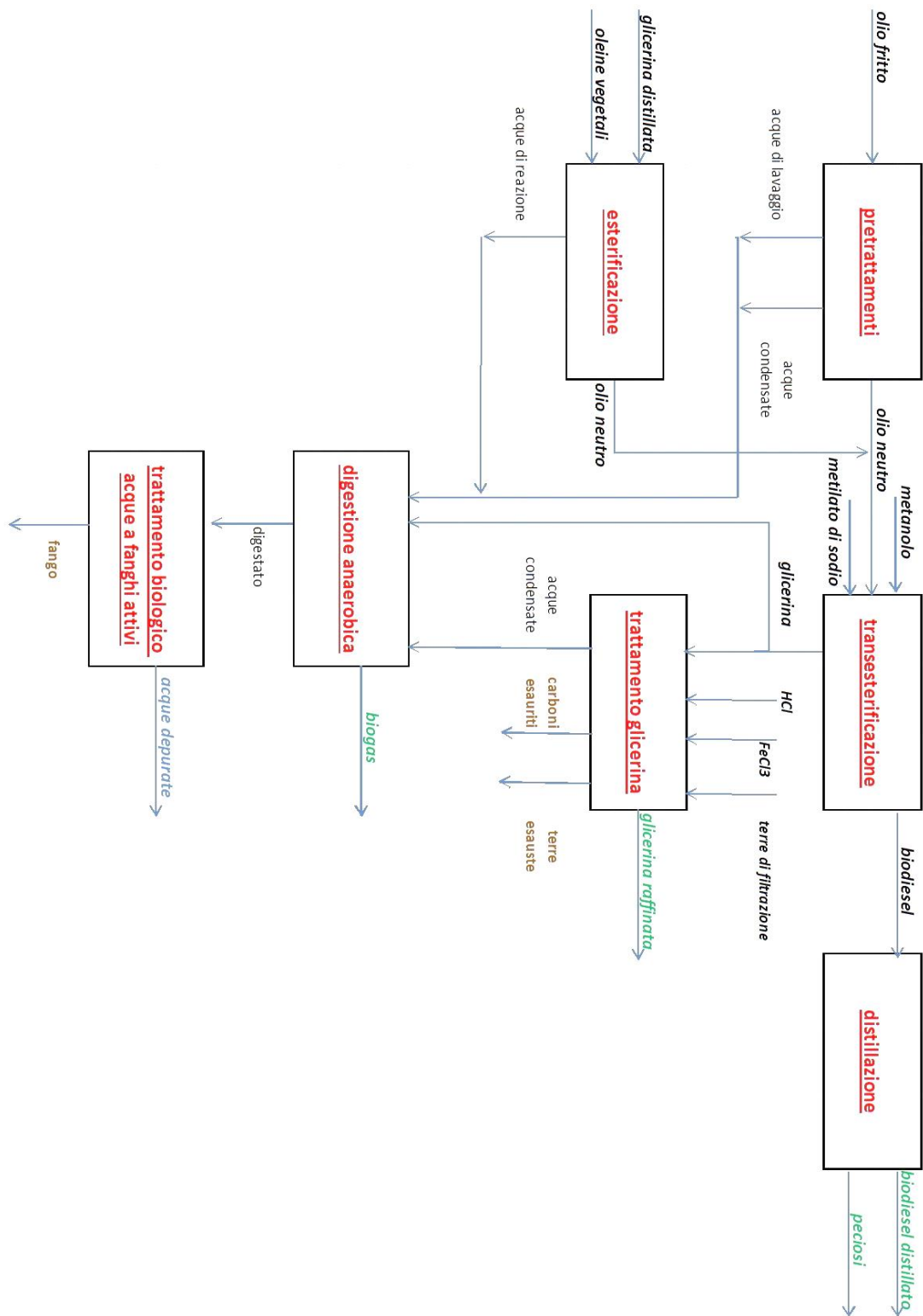


Figura 55: Schema a blocchi complessivo DP

5.3 Fase di inventario

5.3.1 La costruzione dell'inventario

La fase di inventario ha costituito la parte più dispendiosa dell'intera analisi LCA in quanto ha richiesto la raccolta dei dati e la compilazione delle liste input-output per ciascuno dei processi e materiali che costituiscono la catena di produzione del prodotto.

Nella generazione di un processo in SimaPro ® si è sempre cercato di integrare i dati primari raccolti con quelli secondari disponibili nel database Ecoinvent del software. Questo significa cercare di individuare in fase preliminare la presenza nel database della tipologia di processo ricercata (ad esempio le acque reflue derivanti da una bioraffineria per la produzione di metilestere, emissioni e impatti di un motore cogenerativo a combustione interna, condizioni e tipologia di trasporto etc.) e analizzare la descrizione presente nella scheda per verificare che le condizioni al contorno siano compatibili con quelle del proprio progetto. Qualora queste risultino tali, si è proceduto sostituendo gli eventuali dati primari di cui si era in possesso con quelli presenti nella scheda del prodotto su Ecoinvent. Attraverso questo procedimento, integrando con i dati provenienti dalle rilevazioni dirette effettuate, è stato possibile mantenere nell'analisi parametri di difficile determinazione sfruttando l'accuratezza del database presente in SimaPro ®, come l'ammortamento dei macchinari di trasporto e lavorazione, l'occupazione del suolo, il consumo delle acque di lavaggio, gli impatti inquinanti e le emissioni non ricavabili come dati primari nei motori cogenerativi, trasporti e acque di scarico.

5.3.2 I consumi di energia elettrica e termica

Come detto in precedenza, sviluppare una LCA comporta la ricostruzione dei vari processi di produzione partendo dal prodotto finito per poi risalire a monte fino ad arrivare alla produzione delle materie prime e al fabbisogno di beni come l'energia elettrica o i combustibili fossili utilizzati in caldaia. Nel database Ecoinvent sono stati sviluppati i processi che permettono di inserire nell'analisi questi beni e i loro rispettivi impatti ambientali consentendo di incrementare la precisione e quindi la bontà dell'intero lavoro.

Il 2014 ha rappresentato per la DP Lubrificanti un anno di transizione in quanto sono entrati in funzione due nuovi motori cogenerativi a combustione interna rispettivamente a marzo e settembre: uno alimentato dal biogas prodotto dal digestore anaerobico interno all'azienda la cui energia elettrica viene internamente ceduta in rete, e uno alimentato a gas naturale la cui potenza elettrica soddisfa interamente il carico di cui necessita l'azienda e contemporaneamente riduce la potenza termica richiesta alla caldaia industriale. Questo significa che per un certo

periodo è stata prelevata elettricità a medio voltaggio dalla rete, mentre per la restante parte dell'anno la potenza necessaria è stata sviluppata internamente grazie al nuovo motore installato. Per quanto riguarda l'elettricità prelevata dalla rete, il database contiene al suo interno i mix energetici specifici di ogni paese che tengono conto della produzione interna, delle importazioni e delle perdite energetiche lungo la rete di trasmissione. Per ogni tecnologia sono disponibili quattro differenti dataset relativi alla sorgente, alla fase di alto, medio e basso voltaggio. Nella costruzione del database sono stati tenuti in considerazione anche gli oneri realizzativi e gestionali delle infrastrutture di trasporto, trasformazione e distribuzione dell'energia. Per una maggiore accuratezza della LCA è necessario l'utilizzo di un adeguato livello di voltaggio a cui fare riferimento. Tenendo presente che la DP utilizza un collegamento in media tensione, nel seguente progetto sono stati utilizzati i dati relativi alla rete italiana per il medio voltaggio (Tabella 14).

Consumo	Processo SimaPro	UM
Energia elettrica	Electricity, medium voltage, at grid {IT}	kWh
Energia elettrica	Electricity, high voltage, {Europe without Switzerland}, CHP, natural gas, 1MW	kWh
Energia termica	Heat, natural gas, at industrial furnace, >100 kW	MJ
Energia elettrica	Electricity, high voltage, {IT}, heat and power cogeneration, biogas, gas engine	kWh

Tabella 14: Processi SimaPro ® utilizzati per i consumi energetici

I vettori energetici come petrolio (benzina, diesel, gpl, etc.) o gas naturale sono anch'essi presenti in Ecoinvent e la loro catena produttiva include l'estrazione, il trasporto e la distribuzione ai consumatori. Per cui, attraverso i processi di produzione di potenza a gas naturale in caldaia industriale e motore cogenerativo presenti in tabella 11, è stato possibile considerare gli impatti ambientali connessi sia con l'approvvigionamento del combustibile fossile sia con la sua combustione in caldaia e motore a combustione interna.

Come detto in precedenza riguardo alla costruzione dell'inventario, in tutti e tre i processi di produzione di potenza si è provveduto alla sostituzione delle emissioni presenti di default nel database con quelle rilevate direttamente in azienda, lasciando invariate le altre in modo da ottenere la massima accuratezza con i dati a disposizione.

5.3.3 I trasporti

Il calcolo degli impatti derivanti dal trasporto dei vari feedstock e dei materiali ancillari per la bioraffineria è strettamente necessario per capire quanto l'approvvigionamento delle materie prime e chemicals influisce sulle emissioni totali. In Ecoinvent sono inclusi i dati, basati su fattori medi di carico, relativi al ciclo di vita medio dei servizi di trasporto via camion, ferrovie, navi e aerei. Questi

processi descrivono il trasporto attraverso il totale delle tonnellate trasportate per il numero di chilometri percorsi (tkm). Le condizioni di carico del mezzo, unite alla distanza del trasporto, sono dati di elevata importanza in un contesto in cui il chilometraggio per il reperimento dei materiali influisce in larga parte sulle prestazioni ambientali di un prodotto, soprattutto quando i feedstock sono materiali di scarto come nel caso della DP Lubrificanti. Nella presente LCA sono state utilizzate le distanze di sola andata per ogni trasporto poiché se da un lato è vero che bisognerebbe considerare un viaggio di andata con mezzo carico e uno di ritorno a vuoto, nella pratica i trasporti sono coordinati secondo logiche che prevedono che il mezzo non viaggi mai scarico al fine di massimizzare le prestazioni a parità di carburante utilizzato.

Tipologia trasporto	Processo SimaPro
Trasporto su gomma	Transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO 4 {RER}
Trasporto su gomma	Transport, freight, lorry 7.5-16 metric ton, EURO 4 {RER}
Trasporto su rotaia	Transport, freight train {Europe without Switzerland}, electricity
Trasporto su mare	Transport, freight sea, transoceanic ship {GLO}

Tabella 15: Processi SimaPro ® utilizzati per i trasporti

Le tipologie di trasporto utilizzate dall'azienda per il reperimento dei materiali sono riassunte in Tabella 15. Per quanto riguarda il trasporto su gomma è stato deciso di mantenere una linea di valutazione intermedia, ipotizzando automezzi di categoria EURO 4 per la consegna delle materie prime e dei chemicals. Per i rari casi di approvvigionamento da paesi del nord Europa ed extraeuropei, sono stati utilizzati trasporti ferroviari standard e navi transoceaniche per il trasporto su mare laddove necessario.

Essendo a conoscenza della provenienza e della destinazione di ogni mezzo in entrata e uscita dalla DP, sono stati ipotizzati i tragitti più ragionevoli per inserire nel calcolo un chilometraggio il più possibile veritiero. Essendo frutto di stime e approssimazioni, questi valori inseriti rientrano nella categoria di dati terziari.

5.3.4 Gli imballaggi

I materiali ancillari che utilizza la DP Lubrificanti arrivano imballati principalmente in due tipologie di contenitore:

- Big bag, cilindri e cisternette in polietilene ad alta densità (osservabili in Figura 56);
- Sacchi (capienza di 25 chilogrammi) costituiti da una pellicola di polietilene a bassa densità;



Figura 56: Cisternetta e cilindri in polietilene ad alta densità utilizzati in DP

Per determinare i chilogrammi di imballaggio trasportati dai mezzi con le relative provenienze è stata utilizzata una stima attraverso allocazione massica. Essendo infatti presente nei registri aziendali il totale di imballaggio utilizzato e destinato a discarica, è stato possibile redistribuire adeguatamente la massa di imballaggio per ciascun chemicals in ingresso attraverso apposito coefficiente.

In questo caso, i coefficienti di allocazione massica λ relativi al generico prodotto i -esimo dotato di imballaggio sono stati calcolati mediante quest'espressione:

$$\lambda_i = \frac{m_i}{\sum_i^N m_i}$$

Dove m_i è la massa totale del generico materiale proveniente da un determinato fornitore. Moltiplicando il totale degli imballaggi destinati a discarica nel 2014 per il rispettivo coefficiente allocativo, è stato possibile calcolare la massa di imballaggio per ciascun materiale ancillare e aggiungerla al corrispettivo trasporto.

6 Life Cycle Impact-Assessment

Nel corso del lavoro sono state utilizzate diverse tipologie di calcolo per la valutazione degli impatti della bioraffineria presso cui è stato svolto lo stage. Le metodologie applicate sono state:

- GGP: greenhouse gases protocol [45];
- IPCC 2013 – 100y: International Panel on Climate Change con orizzonte temporale di 100 anni [1];
- Direttiva 2009/28/CE: Standard di calcolo previsti dalla normativa europea [9];
- ILCD 2011 midpoint [47]: include 16 categorie d'impatto tra cui: l'impovertimento di ozono atmosferico, tossicità umana (divisa in cancerogena e non), emissioni di particolato, radiazioni ionizzanti, acidificazione, eutrofizzazione terrestre, utilizzo di terreno, etc.

6.1 Direttiva 2009/28/CE

Come descritto nel capitolo 1, la direttiva europea 2009/28/CE introduce degli standard di riduzione delle emissioni di CO₂ equivalente per tutte le filiere di produzione di biocarburanti.

Nel caso studiato, ossia una bioraffineria che produce biodiesel a partire da olio fritto esausto (waste cooking oil), oleine vegetali (fatty acids) e grassi animali, la riduzione standard delle emissioni prevista rispetto al combustibile fossile di riferimento è pari all'83% [9].

Non essendo presente all'interno del software SimaPro ® un metodo di calcolo secondo gli standard previsti dalla direttiva, è stato necessario crearne uno apposito. I gas a effetto serra presi in considerazione secondo il modello sono: CO₂, N₂O e CH₄. Ai fini del calcolo dell'equivalenza in CO₂, a tali gas sono associati i seguenti valori:

- CO₂: 1;
- N₂O: 296;
- CH₄: 23.

Va inoltre notato che secondo il calcolo previsto dalla direttiva, nel punto 13 dell'allegato V, viene specificato che le emissioni derivanti dal carburante al momento dell'uso (e_u) sono considerate pari a zero per i biocarburanti e i bioliquidi, rispecchiando quindi l'analisi LCA eseguita secondo la logica dalla culla al cancello.

In Figura 57 è osservabile la rappresentazione, secondo lo schema ad albero, della CO₂ equivalente calcolata con allocazione di tipo economico.

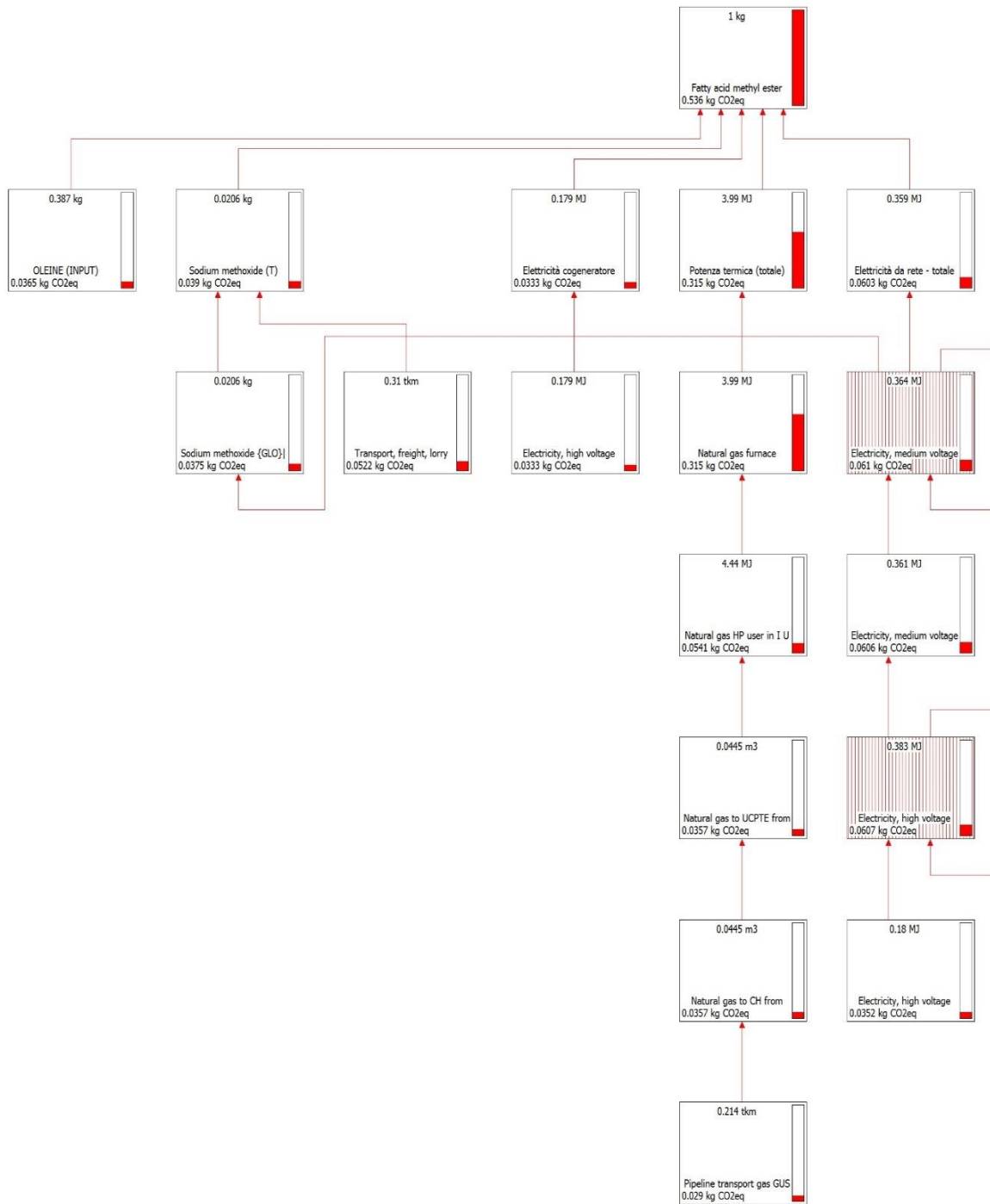


Figura 57: Contribuito impatti all'analisi LCA secondo la direttiva 2009/28/CE, allocazione economica; in figura sono visualizzati solo gli impatti $\geq 5\%$ per chiarezza grafica

La simulazione prevede emissioni di CO₂ equivalente pari a $0,536 \frac{kg\ CO_2\ eq}{kg\ biodiesel}$.

Come era possibile attendersi, la maggior parte degli impatti sono imputabili al gas naturale bruciato in caldaia industriale per generare tutta la potenza termica di cui la bioraffineria necessita, il cui contributo è pari al 58,8% degli impatti totali.

Il punto 2 dell'allegato V della normativa 2009/28/CE prevede che "le emissioni di gas a effetto serra derivanti dall'uso dei carburanti siano espresse in grammi equivalenti di CO₂ per MJ di carburante". La direttiva fornisce anche il potere calorifico inferiore del biodiesel (37 MJ/kg) allo scopo di riportare le emissioni per MJ di biocombustibile, e il valore complessivo di emissioni legate al combustibile fossile di riferimento, pari a 83,8 gCO₂eq/MJ.

Per calcolare il risparmio effettivo di emissioni è necessario riportare il valore ottenuto con SimaPro ® in gCO₂eq/MJ:

$$E_{tot,biodiesel} = 0,536 \frac{kg\ CO_2\ eq}{kg\ biodiesel} \cdot 1000 \frac{g}{kg} \cdot \frac{1}{37 \frac{MJ}{kg}} = 14,486 \frac{gCO_2eq}{MJ}$$

È possibile ora ricavare il risparmio di emissioni secondo la normativa europea:

$$Riduzione = \frac{(83,8 - 14,486)}{83,8} \cdot 100 = 82,71\%$$

Il risparmio di CO₂eq calcolato risulta perfettamente compatibile con quanto previsto dalla normativa per una filiera di produzione di biodiesel da rifiuti animali e/o vegetali, certificando la sostenibilità del biocarburante prodotto all'interno della DP Lubrificanti.

Al fine di quantificare le differenze è utile confrontare i risultati ottenuti con quelli derivanti da un calcolo effettuato con un'allocazione di tipo massico. Dato che il biodiesel è il prodotto principale della DP, è lecito aspettarsi dei valori di riduzione delle emissioni molto simili, anche se leggermente superiori per via del valore di mercato del biodiesel, sensibilmente maggiore rispetto agli altri prodotti venduti dall'azienda.

Viene riproposto in Figura 58 lo schema ad albero della CO₂ equivalente, calcolata questa volta con allocazione massica.

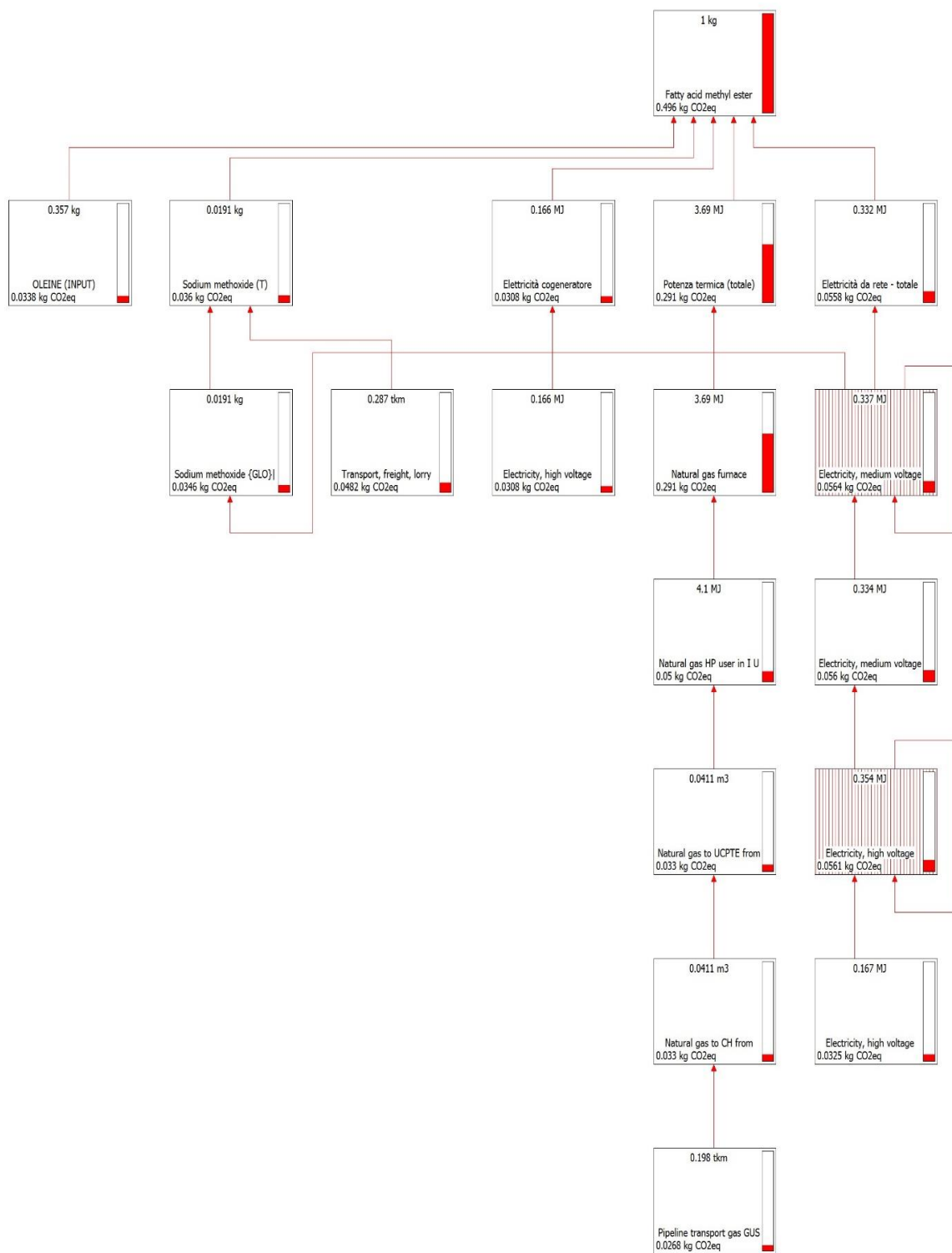


Figura 58: Contribuito impatti all'analisi LCA secondo la direttiva 2009/28/CE, allocazione massica; in figura sono visualizzati solo gli impatti $\geq 5\%$ per chiarezza grafica

In questo caso abbiamo delle emissioni di CO₂ equivalente pari a $0,496 \frac{kg\ CO_2\ eq}{kg\ biodiesel}$ e quindi leggermente inferiori a rispetto a quelle calcolate con allocazione di tipo economico.

Seguendo lo stesso procedimento effettuato in precedenza, è possibile verificare anche in questo caso il risparmio percentuale di emissioni rispetto al gasolio fossile.

$$E_{tot,biodiesel} = 0,496 \frac{kg\ CO_2\ eq}{kg\ biodiesel} \cdot 1000 \frac{g}{kg} \cdot \frac{1}{37 \frac{MJ}{kg}} = 13,405 \frac{gCO_2eq}{MJ}$$

$$Riduzione = \frac{(83,8 - 13,405)}{83,8} \cdot 100 = 84\%$$

In questo caso il valore di riduzione risulta simile al precedente e sempre in linea con quanto atteso dalla direttiva, con un risparmio superiore dell'1% a quanto previsto dalla normativa di riferimento.

6.2 GGP – Greenhouse Gases Protocol

La simulazione secondo gli standard previsti dal Greenhouse Gases Protocol restituisce valori simili alle precedenti analisi, anche se leggermente diversi in quanto cambiano i fattori di pesatura e vengono considerati molti più gas a effetto serra. Il peso dei 3 gas considerati in precedenza in questo caso è pari a:

- CO₂: 1;
- N₂O: 298;
- CH₄: 25.

Questo metodo di valutazione d'impatto risulta molto utile in quanto restituisce gli impatti raggruppati nelle quattro categorie citate nel capitolo 4: Fossil CO₂, Biogenic carbon, Carbon from land transformation e Carbon uptake.

Anche in questo caso sono state effettuate simulazioni sia con allocazione economica che massica. In Tabella 16 è possibile osservare le emissioni per un kg di biodiesel suddivise nelle 4 categorie prima elencate.

Categoria d'impatto	Unità	Totale
Fossil CO2 eq	kg CO2 eq	0,54
Biogenic CO2 eq	kg CO2 eq	0,022
CO2 eq from land transformation	kg CO2 eq	0,0001
CO2 uptake	kg CO2 eq	0,004

Tabella 16: Impatti divisi per categoria secondo GGP con allocazione economica

È osservabile la presenza di una quantità non trascurabile di CO₂ di origine biogenica, dovuta alle emissioni legate al funzionamento del motore cogenerativo a biogas per la produzione di energia elettrica.

Questa CO₂, secondo la metodologia GGP, non viene considerata ai fini degli impatti totali associati al biocarburante.

$$E_{tot,biodiesel} = 0,54 \frac{kg\ CO2\ eq}{kg\ biodiesel} \cdot 1000 \frac{g}{kg} \cdot \frac{1}{37 \frac{MJ}{kg}} = 14,59 \frac{gCO2eq}{MJ}$$

$$Riduzione = \frac{(83,8 - 14,59)}{83,8} \cdot 100 = 82,6\%$$

Svolgendo le stesse operazioni dei calcoli precedenti, il valore di riduzione ottenuto è risultato essere quasi uguale al calcolo secondo normativa. La leggera differenza in negativo nel risparmio di emissioni è imputabile ai numerosi gas serra considerati rispetto al caso della direttiva e al diverso global warming potential ad essi associato.

Le emissioni di anidride carbonica equivalente provenienti da trasformazioni del territorio e sfruttamento del suolo sono trascurabili rispetto alle altre categorie d'impatto, mentre l'anidride carbonica immagazzinata nelle piante e nella biomassa durante la loro vita (CO₂ uptake, quindi sottratta all'ambiente) è pari all'1% del totale, com'è osservabile in

Figura 59.

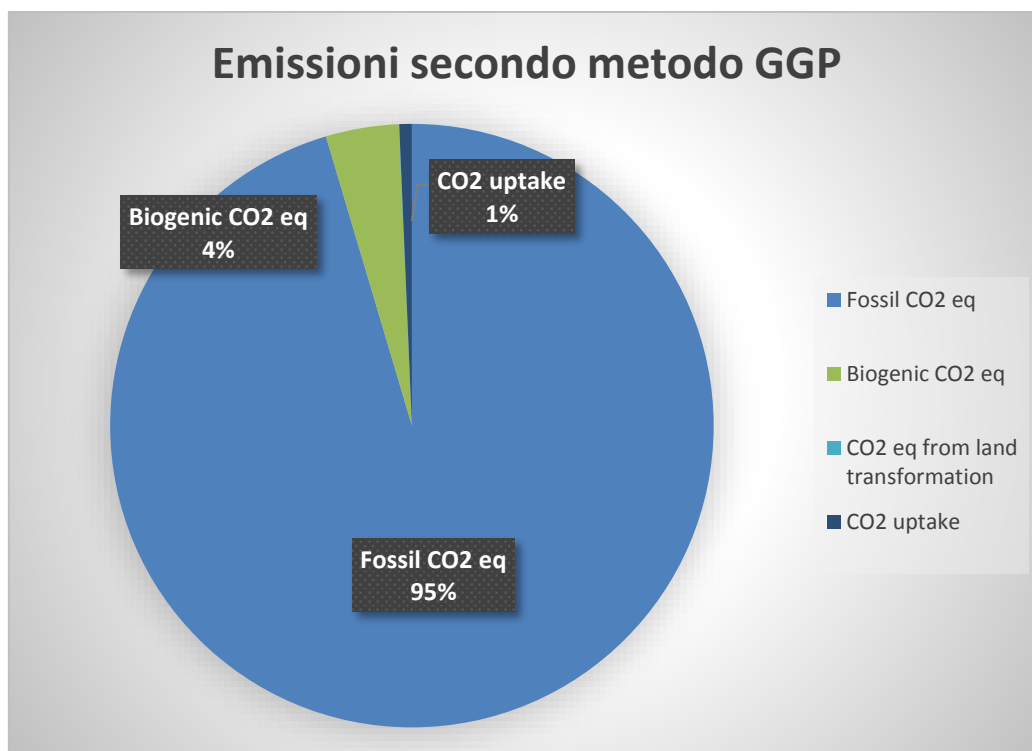


Figura 59: Emissioni percentuali secondo GGP, allocazione economica

È stata effettuata anche in questo caso una simulazione con allocazione massica, i cui risultati sono riportati in Tabella 17.

Categoria d'impatto	Unità	Totale
Fossil CO2 eq	kg CO2 eq	0,499
Biogenic CO2 eq	kg CO2 eq	0,02
CO2 eq from land transformation	kg CO2 eq	0,0001
CO2 uptake	kg CO2 eq	0,004

Tabella 17: Impatti divisi per categoria secondo GGP con allocazione massica

$$E_{tot,biodiesel} = 0,499 \frac{kg\ CO2\ eq}{kg\ biodiesel} \cdot 1000 \frac{g}{kg} \cdot \frac{1}{37 \frac{MJ}{kg}} = 13,49 \frac{gCO2eq}{MJ}$$

$$Riduzione = \frac{(83,8 - 13,49)}{83,8} \cdot 100 = 83,9\%$$

Come nelle analisi precedenti, anche questa volta l'allocazione massica fornisce un lieve aumento della riduzione degli impatti rispetto a quella economica, mentre le emissioni percentuali non subiscono variazioni (Figura 60).

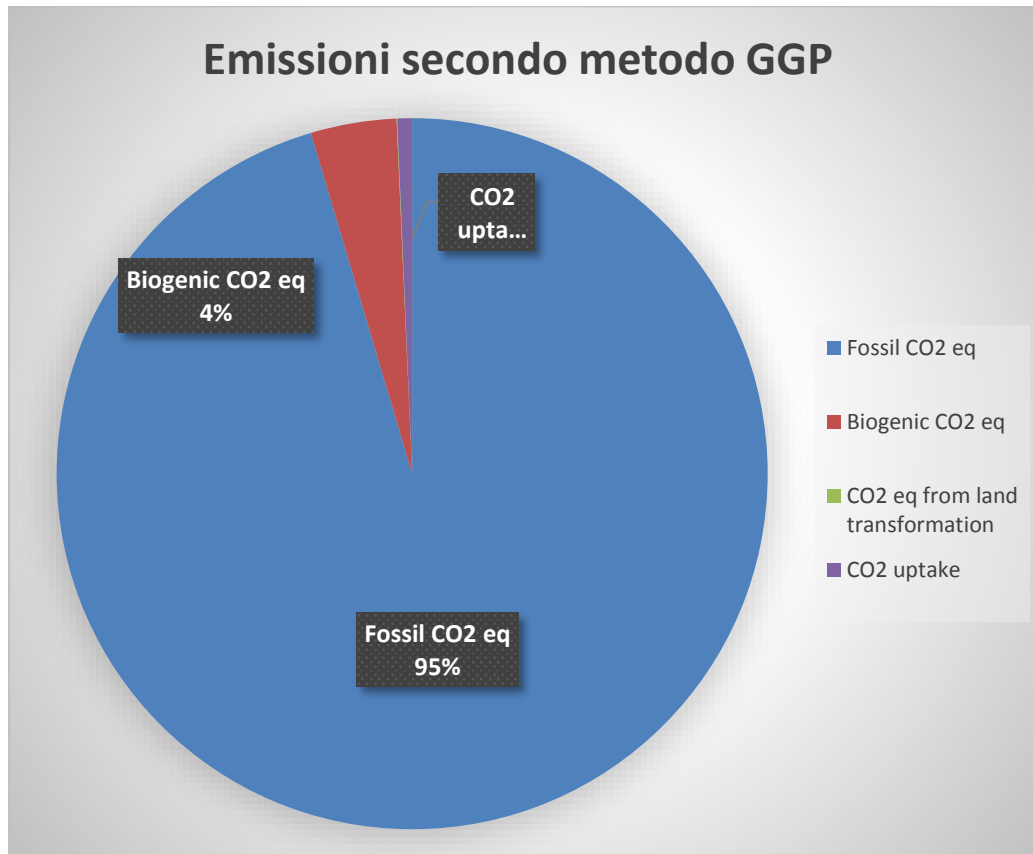


Figura 60: Emissioni percentuali secondo GGP, allocazione massica

In Figura 61 sono riportate le emissioni di CO₂ delle 4 categorie nei diversi tipi di allocazione utilizzati (P=economica e M=massica). È possibile notare le lievi differenze presenti nelle due analisi.

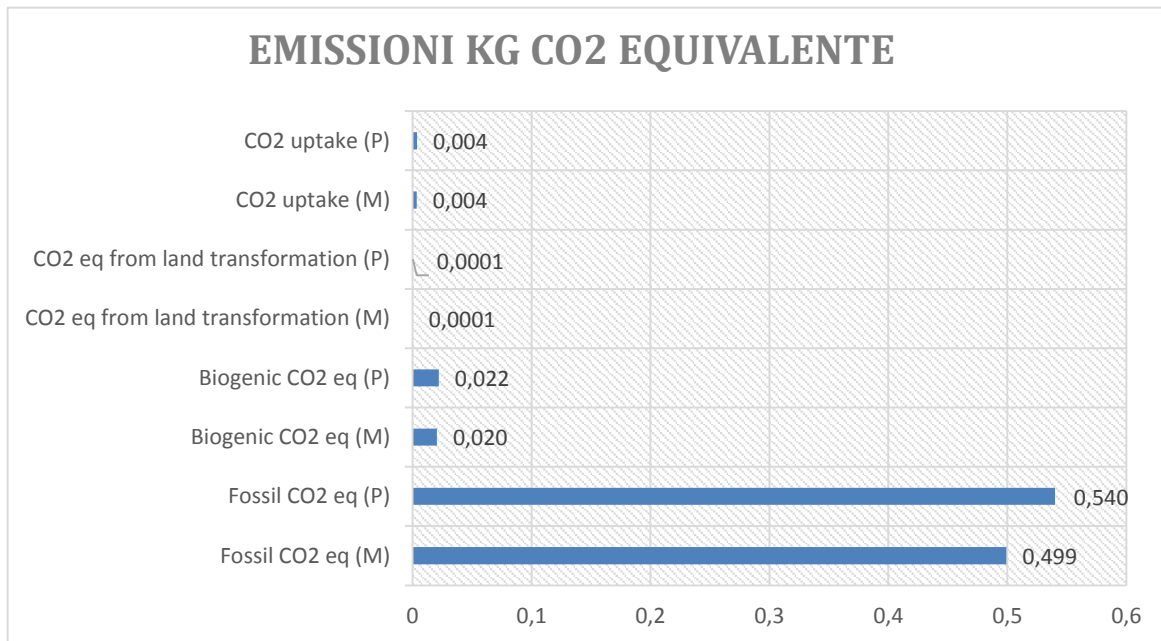


Figura 61: Emissioni CO2 eq. con allocazione massica ed economica

6.3 IPCC – 2013, 100 Years

Questo metodo di valutazione degli impatti dei gas serra emessi durante l'intero ciclo di vita del prodotto è riferito all'impatto di CO_{2,eq} secondo gli standard previsti dall'Intergovernmental Panel on Climate Change ed è valutato su un orizzonte temporale pari a 100 anni a partire dalla formazione del prodotto.

Anche in questo caso cambiano i fattori di pesatura e vengono considerati molti più gas a effetto serra rispetto al metodo GGP. Il peso dei 3 gas considerati nella normativa in questo caso è pari a:

- CO₂: 1;
- N₂O: 265;
- CH₄: 28.

In questo caso le emissioni di CO_{2,eq} associate a 1 kg di metilestere sono risultate essere pari a 0,546 chilogrammi (Figura 62).

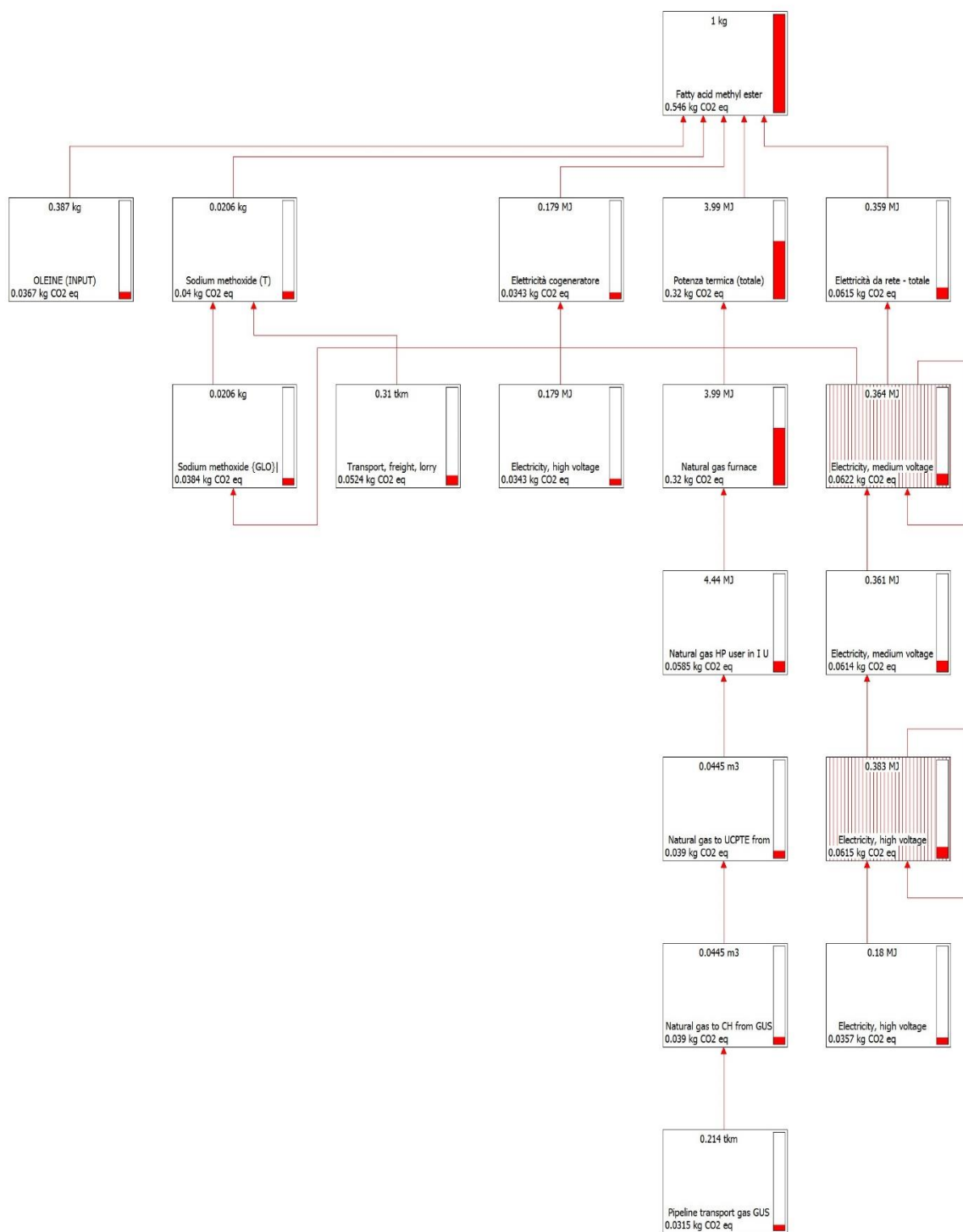


Figura 62: Contribuito impatti all'analisi LCA secondo IPCC 100Y, allocazione economica; in figura sono visualizzati solo gli impatti $\geq 5\%$ per chiarezza grafica

Si è quindi provveduto al calcolo della riduzione percentuale delle emissioni rispetto al combustibile fossile di riferimento.

$$E_{tot,biodiesel} = 0,546 \frac{kg\ CO2\ eq}{kg\ biodiesel} \cdot 1000 \frac{g}{kg} \cdot \frac{1}{37 \frac{MJ}{kg}} = 14,76 \frac{gCO2eq}{MJ}$$

$$Riduzione = \frac{(83,8 - 14,76)}{83,8} \cdot 100 = 82,4\%$$

La riduzione di 82,4%, sebbene inferiore al calcolo secondo il metodo GGP, risulta essere sempre in linea con i valori standard previsti dalla normativa europea.

Ripetendo il calcolo con un'allocazione massica si ottengono delle emissioni di CO₂eq pari a $0,505 \frac{kg\ CO2\ eq}{kg\ biodiesel}$ che comportano una riduzione degli impatti pari all'83,7%.

$$E_{tot,biodiesel} = 0,505 \frac{kg\ CO2\ eq}{kg\ biodiesel} \cdot 1000 \frac{g}{kg} \cdot \frac{1}{37 \frac{MJ}{kg}} = 13,65 \frac{gCO2eq}{MJ}$$

$$Riduzione = \frac{(83,8 - 13,65)}{83,8} \cdot 100 = 83,7\%$$

In Figura 63 è possibile osservare le differenze del potenziale di riscaldamento globale dei tre principali gas considerati nelle metodologie applicate.

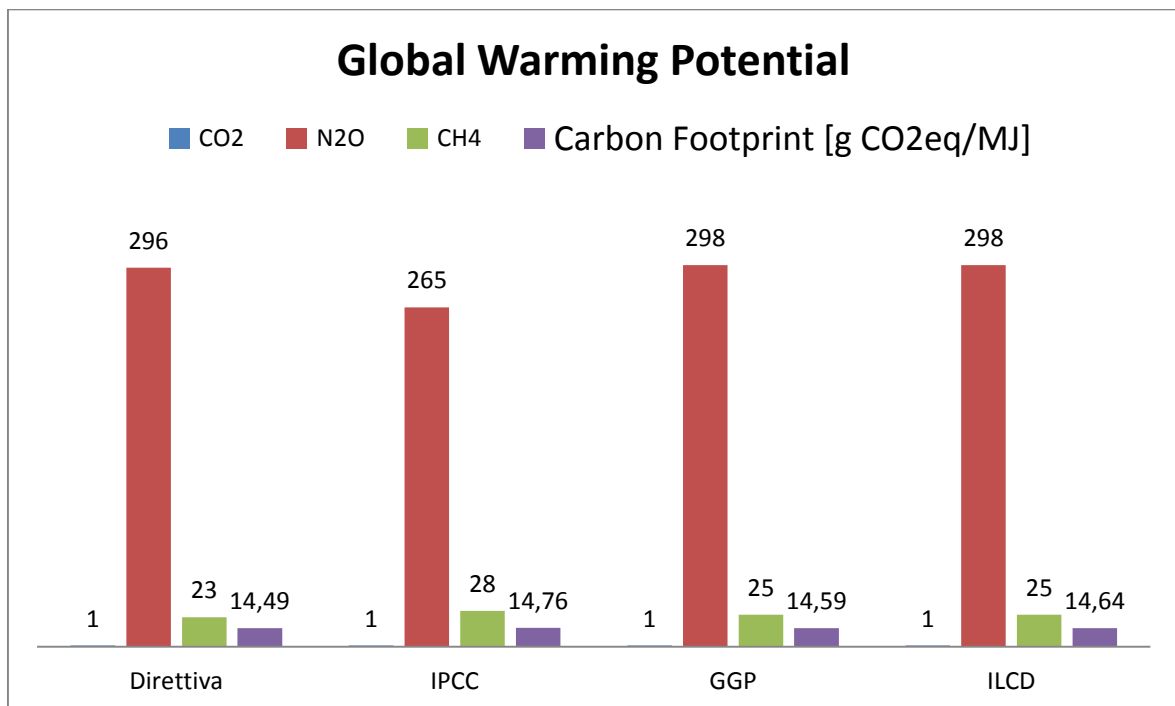


Figura 63: Global Warming Potential dei principali gas ad effetto serra nelle metodologie applicate

6.4 Direttiva 2009/28/CE – Recupero termico cogeneratore biogas attivo

Nonostante i risultati ottenuti con entrambe le allocazioni siano perfettamente in linea con il risparmio dell'83% previsto dalla normativa europea, è stata effettuata una simulazione considerando un possibile miglioramento all'interno dalla DP Lubrificanti.

Dai diagrammi ad albero riportati in precedenza è possibile osservare che il punto critico è rappresentato dalle emissioni legate alla combustione di gas naturale in caldaia industriale. Riuscire a limitare la potenza termica richiesta alla caldaia comporterebbe sicuramente un ulteriore vantaggio dal punto di vista della sostenibilità ambientale dell'azienda, oltre a un risparmio per l'acquisto di gas naturale.

Come riportato nel capitolo 3, il motore cogenerativo a biogas presente in azienda per la produzione di energia elettrica da immettere in rete non viene attualmente sfruttato per il recupero di potenza termica dai fumi di scarico. Ipotizzando la costruzione di una linea vapore per portare in impianto la potenza termica recuperata dal motore a combustione interna e considerando un funzionamento medio dello stesso simile all'altro motore cogenerativo presente in azienda, è stato implementato nell'analisi un calore cogenerato simile (Studio tecnico economico capitolo 3) per entrambi i motori.

I risultati della simulazione di questo scenario sono riportati in Figura 64.

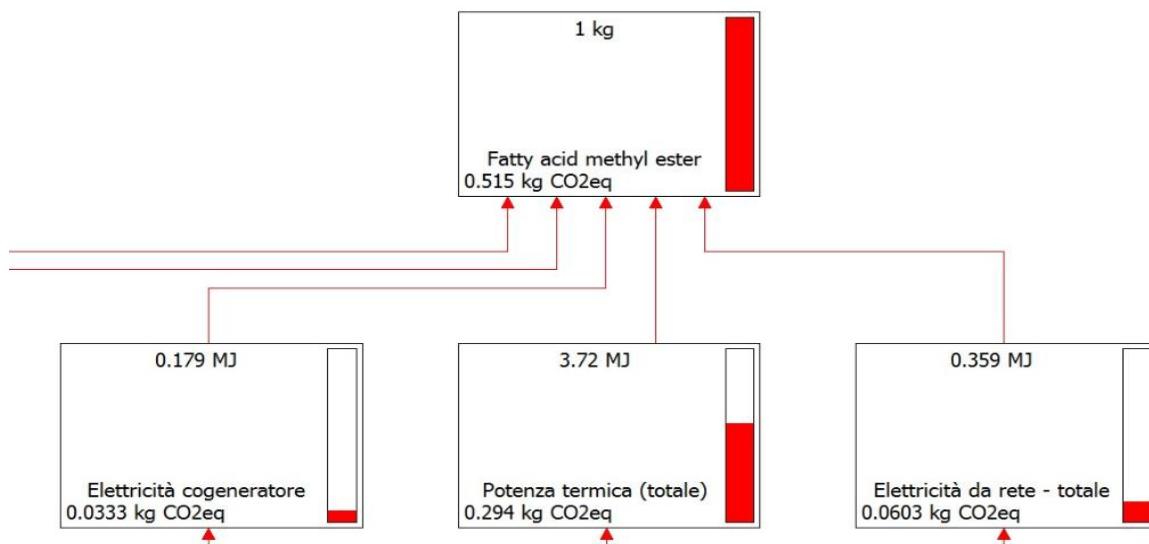


Figura 64: Diagramma ad albero ridotto, secondo direttiva 2009/28/CE con cogeneratore biogas attivo, allocazione economica

Rispetto all'analogia simulazione senza cogeneratore attivo che forniva un risultato pari a $0,536 \frac{kg CO_2 eq}{kg biodiesel}$, è possibile notare che il recupero termico consente di ridurre le emissioni a $0,515 \frac{kg CO_2 eq}{kg biodiesel}$, una diminuzione pari al 3,9% che permette una riduzione di emissioni rispetto al gasolio dell'83,4%.

$$E_{tot,biodiesel} = 0,515 \frac{kg CO_2 eq}{kg biodiesel} \cdot 1000 \frac{g}{kg} \cdot \frac{1}{37 \frac{MJ}{kg}} = 13,92 \frac{gCO_2eq}{MJ}$$

$$Riduzione = \frac{(83,8 - 13,92)}{83,8} \cdot 100 = 83,4\%$$

Ripetendo la simulazione con allocazione massica, le emissioni associate a 1 chilogrammo di biodiesel risultano essere pari a $0,476 \frac{kg CO_2 eq}{kg biodiesel}$, per una riduzione percentuale rispetto al diesel dell'84,6%.

$$E_{tot,biodiesel} = 0,476 \frac{kg CO_2 eq}{kg biodiesel} \cdot 1000 \frac{g}{kg} \cdot \frac{1}{37 \frac{MJ}{kg}} = 12,86 \frac{gCO_2eq}{MJ}$$

$$Riduzione = \frac{(83,8 - 12,86)}{83,8} \cdot 100 = 84,6\%$$

6.5 Comparazione metodi LCA

Al fine di avere una visione d'insieme dei metodi di calcolo utilizzati nelle simulazioni ed evidenziarne le differenze, è stato ritenuto opportuno riportare tutti i risultati ottenuti in due grafici (Figura 65 e Figura 66)

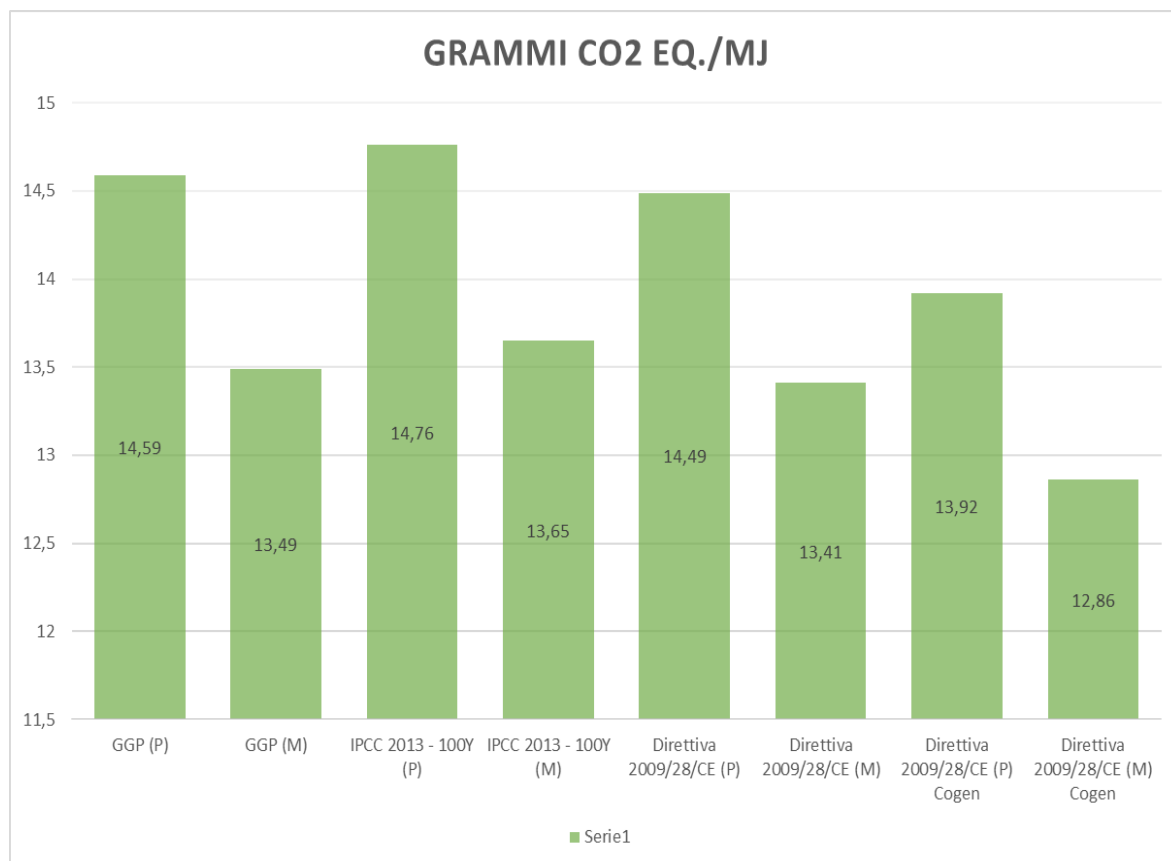


Figura 65: grammi di CO2 eq. per MJ di biocarburante secondo le metodologie applicate; (P) allocazione economica e (M) allocazione in massa

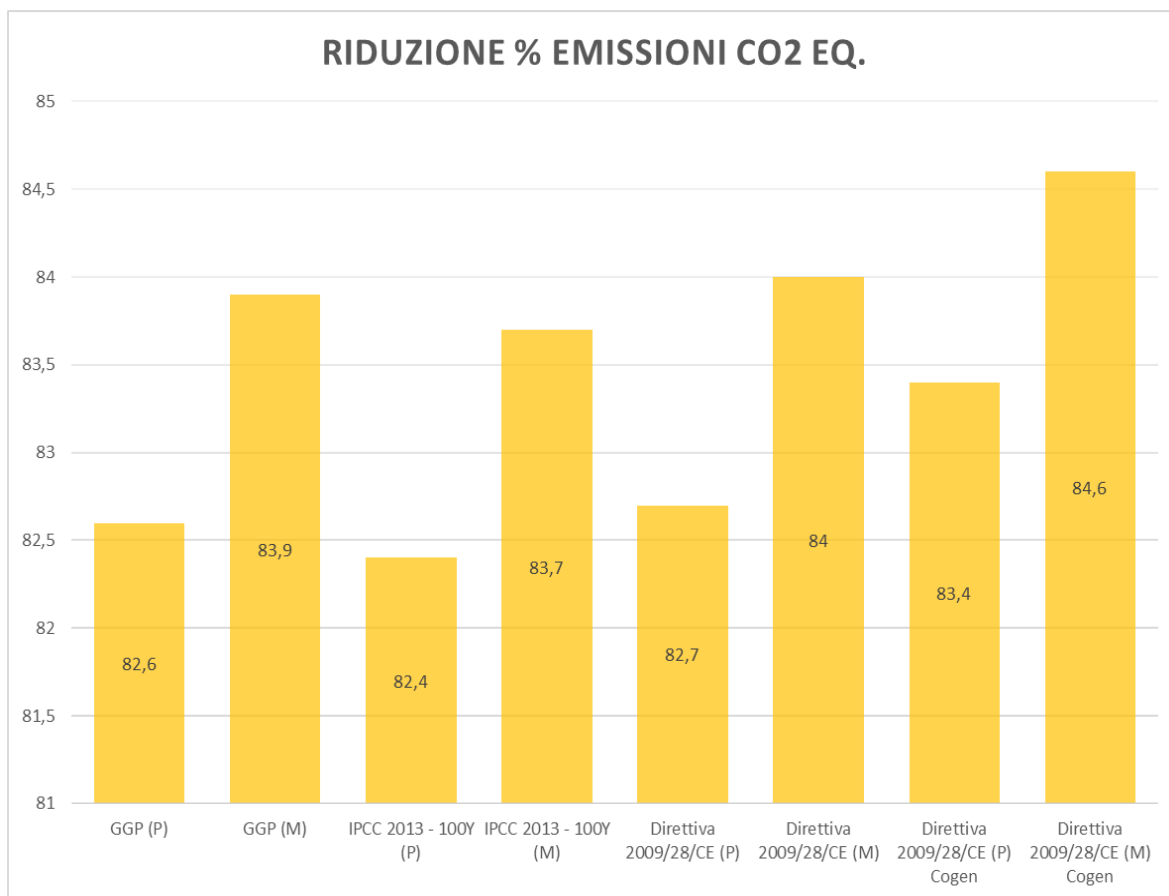


Figura 66: Riduzione percentuale di emissioni di CO2 eq. rispetto al gasolio fossile secondo le metodologie applicate; (P) allocazione economica e (M) allocazione in massa

È possibile osservare in Figura 66 che nonostante l’allocazione massica (M) fornisca risparmi di emissioni sempre maggiori rispetto a quella economica (P), in tutte le metodologie applicate il biodiesel prodotto dalla bioraffineria è risultato essere sempre compatibile con l’83% previsto dalla normativa europea in materia di sostenibilità delle filiere energetiche per biocarburanti.

6.6 ILCD 2011 midpoint

Al fine di ottenere un confronto non solo in termini di emissioni di CO₂ equivalente tra il biodiesel prodotto dalla DP e il gasolio fossile, è stata effettuata una simulazione anche con metodologia ILCD 2011. Il confronto è stato effettuato secondo le 15 categorie d’impatto riportate in Figura 67, correlate a 1 MJ di biodiesel (colore verde) e 1 MJ di gasolio fossile (colore grigio) la cui scheda era già presente in SimaPro secondo i dati secondari presenti nel database Ecoinvent.

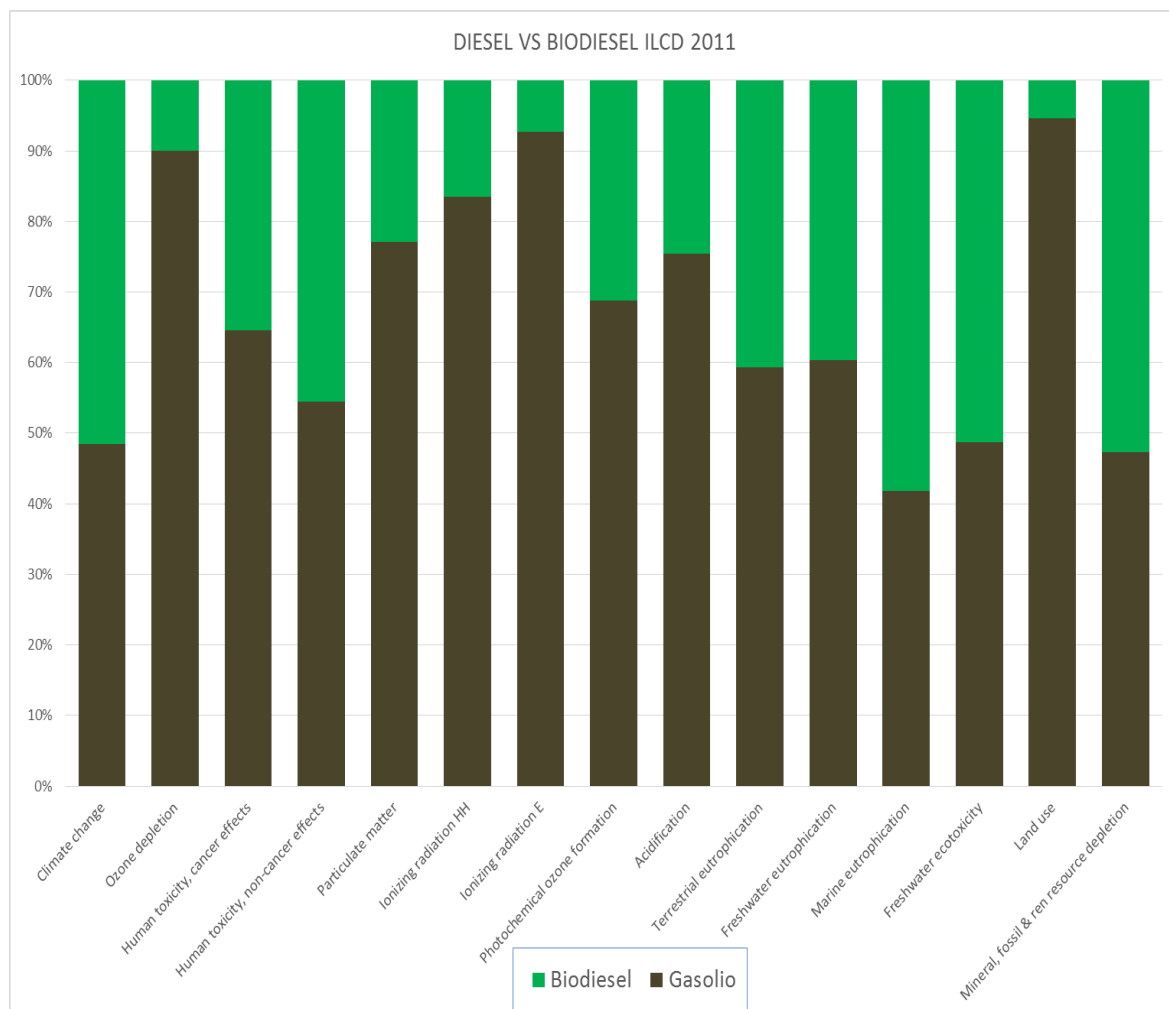


Figura 67: ILCD 2014 tra biodiesel e gasolio

Dal grafico è possibile osservare una netta prevalenza di impatti dannosi per il gasolio fossile rispetto al biodiesel in quasi tutte le categorie previste dalla metodologia ILCD. Particolarmente vantaggiosa risulta la produzione del biodiesel per quanto riguarda le categorie di impoverimento di ozono, effetti tossici sull'uomo con effetto cancerogeno, emissioni di particolato, radiazioni ionizzanti, acidificazione dell'ambiente e utilizzo di terreno. La categoria d'impatto "*climate change*" risulta simile per entrambi i combustibili in quanto la scheda utilizzata per la produzione del diesel è svolta anch'essa secondo la logica dalla culla al cancello, non considerando quindi tutte le emissioni di inquinanti in atmosfera connesse con la combustione del carburante al momento del suo utilizzo.

7 Conclusioni

Lo stage di sei mesi svolto presso la DP Lubrificanti ha permesso di sviluppare un lavoro di tesi strutturato sostanzialmente in due parti ben distinte: una prima parte più “pratica”, volta ad ottimizzare la produzione di biogas dell’impianto, e una parte più teorico/analitica, volta a valutare la sostenibilità ambientale dell’impianto stesso mediante analisi LCA.

La prima parte del lavoro è consistita nell’ottimizzazione della produzione di biogas a partire dalle acque industriali di scarto generate dai processi d’impianto e dalla glicerina coprodotta dalla reazione di transesterificazione per la produzione del biodiesel. A tale scopo è stato attuato un piano di monitoraggio giornaliero dei principali parametri di processo della digestione anaerobica, quali: temperatura, pH, acidi volatili, alcalinità, COD in uscita dal digestore e azoto ammoniacale.

Il tracciamento degli andamenti di questi parametri fondamentali, confrontati con i valori limite presenti in letteratura e successivamente anche con quelli maturati dall’esperienza presso l’impianto della DP, ha permesso di intervenire tempestivamente prevenendo gravi condizioni di acidosi e lunghi periodi di stallo del digestore anaerobico.

L’immediata correzione della portata di glicerina in ingresso e del ricircolo a seconda del rapporto tra VFA e alcalinità e del valore di pH, unita all’introduzione di micronutrienti e sostanze in grado di aumentare l’alcalinità e contrastare l’acidità presente nel digestore come urea tecnica e idrossido di calce, hanno costituito le contromisure più efficaci nel contrastare i principi di acidosi rilevati.

Nel mese di dicembre (ultimo mese di stage) è stato possibile mantenere il carico organico in ingresso su valori superiori ai 70.000 ppm di COD, oltrepassando anche gli 80.000, riuscendo a tenere sotto controllo il valore di AGV/alcalinità e mantenerlo al di sotto della soglia di allerta con un valore medio ottimale di pH di 7,08. Il sistema in precedenza aveva sempre dimostrato di non essere in grado di reggere un carico organico superiore ai 70.000 ppm di COD. Questo cambiamento potrebbe essere dovuto al graduale adattamento dei microorganismi responsabili della digestione anaerobica alla tossicità derivante dagli acidi grassi a catena lunga e sali di iodio tipici della glicerina generata come sottoprodotto nell’industria del biodiesel, come studiato da *Freitas et al.* nel “*workshop on anaerobic digestion*” del 2011 [38]. Questo incremento di tolleranza alle sostanze tossiche contenute nella matrice di alimento del digestore, se verificato con il proseguo del costante monitoraggio dei parametri fondamentali, permetterà in futuro di aumentare gradualmente il carico organico in ingresso comportando un aumento del biogas prodotto e quindi dei ricavi per la DP Lubrificanti.

L’energia elettrica prodotta tramite il biogas bruciato in un motore cogenerativo a combustione interna viene interamente immessa in rete ed è soggetta ad

un'incentivazione pari a 280 €/MWh. La prevenzione da fermi impianto per periodi prolungati si è tradotta di conseguenza nella minor quantità di perdite monetarie possibili per l'azienda per quanto riguarda la sezione del biogas.

La seconda parte del lavoro di tesi è consistita nella valutazione dell'impatto ambientale generato dalla produzione del biodiesel all'interno della bioraffineria DP Lubrificanti con un approccio basato su un'analisi LCA. Nell'analisi effettuata è stato esaminato l'intero ciclo di produzione, dalla raccolta della materia prima dai fornitori fino ai processi di generazione del biocarburante, trascurando tutta la parte di coltivazione e processi di trasformazione della materia prima in olio neutro in quanto i feedstock utilizzati (olio fritto esausto, oleine vegetali e grasso animale di categoria 1 e 2) sono materiale costituente rifiuto. L'analisi effettuata è stata sviluppata secondo la logica "from cradle to gate" in quanto gli impatti sono stati associati all'ottenimento del prodotto finito al fine di verificare il rispetto dei criteri di sostenibilità dei biocarburanti previsti dalla normativa europea 2009/28/CE, la quale prevede un risparmio di emissioni dell'83% rispetto al gasolio per il metilestere prodotto a partire da rifiuti animali e vegetali.

Per il calcolo degli impatti associati alla produzione di un chilogrammo di biodiesel sono stati utilizzati gli ecoindicatori GGP (Greenhouse Gases Protocol), IPCC 2013-100Y (International Panel on Climate Change con orizzonte temporale di 100 anni) e un indicatore creato appositamente per tenere in considerazione solo dei gas a effetto serra previsti dalla normativa con il relativo peso attribuito.

Nello studio sono stati utilizzati metodi di allocazione massica ed economica data la multifunzionalità della DPL, il cui core-business consiste nella vendita di biodiesel alle principali holding in ambito refinery, a cui si aggiunge la produzione di glicerina ad alto titolo e preziosi e l'immissione di energia elettrica in rete. Il calcolo secondo la metodologia fornita dalla direttiva europea ha riportato un risultato di emissioni di CO₂ equivalente per MJ di biodiesel pari a 14,49 grammi nel caso di allocazione economica e 13,41 per quella massica. Questi risultati, confrontati con i valori legati al combustibile fossile di riferimento (gasolio in questo caso) forniti dalla normativa, corrispondono a un risparmio di emissioni pari all'82,7 e 84% rispettivamente per l'allocazione economica e massica. Questi valori, che risultano perfettamente in linea con l'83% previsto dalla normativa, certificano il rispetto della direttiva europea in materia di biocarburanti e l'effettiva sostenibilità ambientale della filiera di produzione di biodiesel della DP Lubrificanti. In ogni metodologia utilizzata l'allocazione massica ha restituito dei valori di emissioni lievemente più bassi rispetto a quella economica in quanto il biodiesel, oltre ad essere il prodotto quantitativamente maggiore in azienda, è anche quello ad avere il prezzo di vendita più alto sul mercato. L'83% previsto dalla normativa è rispettato qualunque sia la metodologia applicata, fatta eccezione per il risultato di 82,4% ottenuto con la metodologia più stringente corrispondente all'IPCC 2013 – 100y secondo allocazione economica. Ad ogni modo il valore medio di risparmio di emissioni tra le tre metodologie applicate è risultato essere pari all'82,6% per

l'allocazione economica e dell'83,9% per quella massica. Il risparmio di emissioni dell'83% rispetto al gasolio è un valore molto elevato se confrontato con i valori standard di risparmio di emissioni delle altre filiere tradizionali di produzione del biodiesel, i quali vanno da un minimo del 19% per biodiesel da olio di palma, passando per un 31% per il biodiesel da soia, fino ad arrivare ad un massimo del 51% per un biodiesel da semi di girasole.

Va altresì fatto notare che lo scenario di simulazione ipotizzato con lo sfruttamento della cogenerazione dal motore a biogas è un risultato che potrebbe essere attribuibile ad un'analisi LCA sull'anno 2015 senza sfruttare effettivamente il recupero termico di tale motore. Questo perché essendo il motore cogenerativo a metano entrato in funzione a metà settembre 2014, il suo contributo di potenza termica recuperata è stato attivo solamente per tre mesi interi. È dunque lecito attendersi nel 2015 dei valori di emissioni più simili a quelli dello scenario con il recupero termico del motore a biogas attivo, ossia pari all'83,4% nel caso di allocazione economica e 84,6% nel caso di quella massica (metodologia secondo direttiva). Valori che potrebbero quindi ulteriormente aumentare se venisse costruita effettivamente una nuova linea vapore per sfruttare anche il recupero termico del motore cogenerativo a combustione interna della linea biogas, incrementando ancora di più la sostenibilità ambientale del biodiesel prodotto dalla DP Lubrificanti.

Inoltre, secondo la simulazione effettuata con la metodologia ILCD 2011, il biodiesel prodotto dall'azienda è risultato essere meno inquinante del gasolio in 10 categorie d'impatto su 15, mentre simile al suo corrispettivo fossile nelle restanti 5. Nelle categorie d'impatto riguardanti l'impovertimento di ozono, emissioni di particolato, radiazioni ionizzanti, acidificazione dell'ambiente e utilizzo di terreno, il risparmio d'impatto è risultato essere superiore al 70%, confermando ulteriormente la sostenibilità ambientale del greenfuel prodotto.

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: Valori di riduzione percentuale delle emissioni di CO ₂ ottenuti secondo le metodologie applicate per i diversi allocamenti	8
Chart 2: Emissions reduction for different methodologies and allocations	11
Figura 3: Emissione antropica globale di anidride carbonica [1].....	22
Figura 4: Concentrazione globale di gas serra [1].....	22
Figura 5: - Produzione energetica mondiale per fonte [5].....	25
Figura 6: Emissioni di gas serra per settore economico 0.....	30
Figura 7: Reazione di transesterificazione con metanolo [12].....	34
Figura 8: Consumo biofuels settore trasporti UE [14].....	36
Figura 9: Densimetro automatico - laboratorio analisi biodiesel	38
Figura 10: Titolazione Karl-Fischer.....	40
Figura 11: Parte d'impianto della DP Lubrificanti.....	43
Figura 12: Flow chart pretrattamento cariche in ingresso.....	45
Figura 13: Centrifuga automatica primo stadio.....	47
Figura 14: Reazione di esterificazione di acidi grassi [22].....	48
Figura 15: Esterificatore	49
Figura 16: Flow chart transesterificazione	50
Figura 17: Reazione di transesterificazione [12].....	51
Figura 18: Tempo richiesto per la transesterificazione per alcool [23].....	52
Figura 19: Reazione di saponificazione [21].....	53
Figura 20: Colonna distillazione biodiesel (DPL).....	54
Figura 21: Trattamenti glicerina.....	55
Figura 22: Produzione biogas e trattamento acque industriali.....	58
Figura 23: Schema funzionamento flottatore.....	59
Figura 24: Campi di attività batterica [25]	62
Figura 25: Processi di conversione delle sostanze nella digestione anaerobica [29]	64
Figura 26: Digestore e gasometro DPL	67
Figura 27: Motore a combustione interna cogenerativo alimentato a biogas della DP	68
Figura 28: Andamento produzione elettrica da biogas in funzione della portata di glicerina – giugno 2014	73
Figura 29: Andamento produzione elettrica da biogas in funzione della portata di glicerina – agosto 2014	73
Figura 30: Andamento produzione elettrica da biogas in funzione della portata di glicerina – dicembre 2014	74
Figura 31: Percorso metabolico della fermentazione del glicerina [33]	75
Figura 32: Andamenti di COD in ingresso e pH – giugno 2014.....	77
Figura 33: Andamenti NH ₄ e temperatura – giugno 2014	77
Figura 34: Andamenti di alcalinità, acidi volatili e rapporto tra i due – giugno 2014	78
Figura 35: Andamenti di alcalinità, acidi volatili e rapporto tra i due – ottobre 2014	80
Figura 36: Andamenti di COD in ingresso e pH – ottobre 2014.....	81
Figura 37: Andamenti NH ₄ e temperatura – ottobre 2014.....	81

Figura 38: Andamenti di alcalinità, acidi volatili e rapporto tra i due – novembre 2014	82
Figura 39: Andamenti di COD in ingresso e pH - novembre 2014.....	82
Figura 40: Andamenti NH4 e temperatura - novembre 2014.....	83
Figura 41: Andamenti di alcalinità, acidi volatili e rapporto tra i due	84
Figura 42: Andamenti di COD in ingresso e pH.....	84
Figura 43: Produzione elettrica da biogas per mese	85
Figura 44: Motore GE Jenbacher J320 GS-C02 DPL.....	87
Figura 45: Generatore di vapore a tubi di fumo modello PAS 14.48 considerato per l'analisi.....	88
Figura 46: Potenza termica fumi e H ₂ O nel generatore di vapore	91
Figura 47: Previsione indicativa dei flussi di cassa in seguito all'installazione del motore cogenerativo.....	95
Figura 48: Rappresentazione dell'approccio LCT.....	97
Figura 49: Le tre fasi principali di cui si compone la LCA, come proposto dalla SETAC nel convegno di Smuggler Notch.....	99
Figura 50: Schema operativo di un'analisi LCA.....	101
Figura 51: Esempio di diagramma con i relativi flussi in entrata e in uscita.....	103
Figura 52: Scheda di un processo in SimaPro ®: schermata relativa agli Input/Output.....	113
Figura 53: Esempio di rappresentazione di tipo "network".....	115
Figura 54: Confini bioraffineria secondo IEA bioenergy task 42	119
Figura 55: Schema a blocchi complessivo DP.....	123
Figura 56: Cisternetta e cilindri in polietilene ad alta densità utilizzati in DP	127
Figura 57: Contribuito impatti all'analisi LCA secondo la direttiva 2009/28/CE, allocazione economica; in figura sono visualizzati solo gli impatti ≥ 5% per chiarezza grafica	130
Figura 58: Contribuito impatti all'analisi LCA secondo la direttiva 2009/28/CE, allocazione massica; in figura sono visualizzati solo gli impatti ≥ 5% per chiarezza grafica.....	132
Figura 59: Emissioni percentuali secondo GGP, allocazione economica	135
Figura 60: Emissioni percentuali secondo GGP, allocazione massica	136
Figura 61: Emissioni CO ₂ eq. con allocazione massica ed economica.....	137
Figura 62: Contribuito impatti all'analisi LCA secondo IPCC 100Y, allocazione economica; in figura sono visualizzati solo gli impatti ≥ 5% per chiarezza grafica	138
Figura 63: Global Warming Potential dei principali gas ad effetto serra nelle metodologie applicate.....	139
Figura 64: Diagramma ad albero ridotto, secondo direttiva 2009/28/CE con cogeneratore biogas attivo, allocazione economica	140
Figura 65: grammi di CO ₂ eq. per MJ di biocarburante secondo le metodologie applicate; (P) allocazione economica e (M) allocazione in massa.....	142
Figura 66: Riduzione percentuale di emissioni di CO ₂ eq. rispetto al gasolio fossile secondo le metodologie applicate; (P) allocazione economica e (M) allocazione in massa.....	143
Figura 67: ILCD 2014 tra biodiesel e gasolio.....	144

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: Emissioni di CO ₂ evitate e prodotte delle principali filiere di biomassa [7]	27
Tabella 2: Valori tipici e standard di riduzione di gas serra per biofuel [9]	32
Tabella 3: Norme per l'utilizzo di biodiesel come combustibile [13]	35
Tabella 4: Riduzione emissioni rispetto al gasolio [15]	37
Tabella 5: Numero di iodio di alcuni metil-esteri [18]	39
Tabella 6: Cloud point e pour point dei principali metil-esteri [18]	41
Tabella 7: Flash point per i principali metil-esteri [18]	41
Tabella 8: Consumi e costi per l'energia	86
Tabella 9: Rendimenti elettrici motore cogenerativo	89
Tabella 10: Le norme ISO della famiglia 14040 [39]	100
Tabella 11: Le norme ISO in seguito alla revisione del 2006	100
Tabella 12: La fase di classificazione	106
Tabella 13: Dati da inserire nei processi	114
Tabella 14: Processi SimaPro utilizzati per i consumi energetici	125
Tabella 15: Processi SimaPro utilizzati per i trasporti	126
Tabella 16: Impatti divisi per categoria secondo GGP con allocazione economica	134
Tabella 17: Impatti divisi per categoria secondo GGP con allocazione massica	135

LISTA DEGLI ACRONIMI

AP: Acidification Potential

CFPP: Cold Filter Plugging Point

COD: Chemical Oxygen Demand

CONOE: Consorzio Obbligatorio Nazionale di raccolta e trattamento Oli e grassi vegetali e animali Esausti

CP: Cloud Point

DPL: DP Lubrificanti

EP: Eutrophication Potential

EROI: Energy Return On Investment

FA: Fatty Acids

FAME: Fatty Acid Methyl Ester

GGP: Greenhouse Gas Protocol

GHG: GreenHouse Gases

GWP: Global Warming Potential

IEA: International Energy Agency

IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change

IPP: Integrated Product Policy

LCA: Life Cycle Assessment

LCFA: Long Chain Fatty Acids

LCI: Life Cycle Inventory

LCIA: Life Cycle Impact Assessment

LCT: Life Cycle Thinking

MCI: Motore a Combustione Interna

MIU: Moisture Insolubles Unsaponifiables

ODP: Ozone Depletion Potential

PBT: Pay Back Time

PEC: Predicted Environmental Concentration

PNEC: Predicted No-Effect Concentration

POCP: Photochemical Ozone Creation Potential

REPA: Resource and Environmental Profile Analysis

SETAC: Society of Environmental Toxicology and Chemistry

VFA: Volatile Fatty Acids

WCO: Waste Cooking Oil

BIBLIOGRAFIA

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change <http://www.ipcc.ch/>
- [2] Kyoto protocol to the united nations framework convention on climate change (1998), visitato il 7/07/2015 <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>
- [3] Botta, G., Casale, C., Gallanti, M., Considerazioni sui costi di sistema indotti da fonti di generazione intermittenti, "L'Energia Elettrica" n 2, V 84. (2007)
- [4] Decreto legislativo, 3 marzo 2011, n. 28, Attuazione della direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'energia da fonti rinnovabili
- [5] International Energy Agency, online energy data services, <http://www.iea.org/>
- [6] Fiala, M., Bacenetti, J., Filiere agro-energetiche a confronto: bilancio economico, energetico e ambientale, IX Convegno Nazionale dell'associazione Italiana di Ingegneria Agraria, Ischia Porto, 12-16 settembre 2009, memoria n.10-9 (2009)
- [7] Geletti, R., Jodice, R., Mauro, G., Migliardi, D., Picco, D., Pin, M., Tomasinsig, E., Tommasioni, L., Chinese, D., Monaco, B., Nardin, G., Simeoni, P., Energia dalle biomasse, I vantaggi per i processi produttivi, i valori economici e ambientali (2006), visitato il 7/07/2015 <http://aida.casaccia.enea.it/aida/file/01.pdf>
- [8] European Commission, Climate Action, The EU climate and energy package, visitato il 7/07/2015 http://ec.europa.eu/clima/policies/package/index_en.htm
- [9] Directive 2009/30/EC of the european parliament and of the council, amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emission
- [10] Decreto legislativo, 31 marzo 2011, n. 55, specifiche relative a benzina e combustibile diesel, nonché l'introduzione di un meccanismo inteso a controllare e ridurre le emissioni di gas serra
- [11] Decreto legislativo, 7 agosto 2012, n. 134, misure urgenti per la crescita del paese.
- [12] Van Gerpen J. Fuel processing technology, Biodiesel processing and production, pages 1097-1107 (2005)
- [13] ASTM, American Society for Testing and Materials International, www.astm.org
- [14] EurObserv'ER Report, the state of renewable energies in Europe http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan14_EN.pdf
- [15] PSA Peugeot, technological and environmental lead, data center

- [16]Associazione italiana produttori biodiesel, Assobiodiesel
<http://www.assobiodiesel.org/it/>
- [17]L.Zou, S. Atkinson, Environmental technology, Characterising vehicle emissions from the burning of biodiesel made from vegetable oil, Vol.24, Issue 10 (2003)
- [18]NREL, National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of energy
<http://www.nrel.gov/>
- [19]Picini, P., Caropreso, G., Cicoli, G., Posarelli, M., Qualificazione dei dispositivi per il riciclaggio dei CFC e degli HFC, ENEA (1996)
- [20]C.O.N.O.E., Consorzio Obbligatorio Nazionale di raccolta e trattamento Oli e grassi vegetali e animali Esausti, www.conoe.it
- [21]Zhang, Y., Dube, M., Mclean, D., Kates, M., Biodiesel production from waste coking oil, Bioresource Technology, pages 1-16 (2003)
- [22]Noureddini, H., Patent, US., System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two fahrenheit degrees (2000)
- [23]Martinez-Guerra, Gnaneswar Gude, V., Transesterification of waste vegetable oil under pulse sonication using ethanol, methanol and ethanol-methanol mixtures, Vol.34, Issue 12 (2014)
- [24]GSE, Gestore Servizi Energetici, Qualifiche e certificati, Tariffa omnicomprensiva,
<http://www.gse.it/it/Qualifiche%20e%20certificati/Tariffa%20omnicomprensiva/Pages/default.aspx>
- [25]Lettinga, G., Field, J., Van Lier, J., Zeeman, G., Huishoff, P., Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future, Vol.35, Issue 10, pages 5-12 (1997)
- [26]Speece, R.E., Anaerobic biotechnology for Industrial Wastewaters (1996)
- [27]Chen, Y., Cheng, J.J., Careamer, K., Inhibition of anaerobic digestion process: A review, Bioresource Technology, Vol.99, Issue 10, pages 4044-4064 (2008)
- [28]Malpei, F., Gardoni D., La digestione anaerobica: i principi del processo biologico e i criteri di dimensionamento (2007)
- [29]D.J. Batstone, J.Keller, I. Angelidaki, S.V. Kalyuzhnyi, S.G. Paviostathis, A.Rozzi, W.T.M. Sanders, H. Siegrist and V.A. Vavilin, The IWA International Water Association, anaerobic digestion model, pages 65-73 (2002)
- [30]Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., Dewil, R., Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, Vol.34, Issue 6, pages 755-781 (2008)
- [31]Lyberatos, G., Skiadas, Modelling of anaerobic digestion- a review, Global Nest, Vol.1, No 2, pages 63-76 (1999)

- [32]Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E., Kinetics of anaerobic treatment, Water Science & Technology, Vol 24, No 8, pages 35-59 (1991)
- [33]Biebl, H., Menzel, K., Zeng, A.P., Deckwer, W.D., Microbial production of 1,3-propanediol, Appl Microbiol Biotechnol, pages 289-297 (1999)
- [34]Rinzema, A., Boone, M., Knippenberg, K.V., Lettinga, G., Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion, Water Environment Research, Vol 66, No 1, pages 40-49 (1994)
- [35]Kolesarova, N., Hutnan, M., Spalkova, V., Lazonr, M., Biodiesel by-products as potential substrates for biogas production, 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, pages 1126-1139 (2010)
- [36]Siles, J.A., Martin, M.A., Chica, A.F., Martin, A., Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing, Vol.101, Issue 16, pages 6315-6321 (2010)
- [37]Adani, F., Schievano, A., D'Imporzano G., I fattori che rendono ottimale la razione per il digestore, pag. 29-22 (2008)
- [38]Viana, M.B., Freitas, A.V., Leitao, R.C., Santaella, S.T., Anaerobic biodegradability, methane production potential and toxicity of the glycerol generated on biodiesel industry, 10th Latin American Workshop and symposium on Anaerobic digestion (2011)
- [39]UNI EN ISO 14040:2006, Gestione ambientale, valutazione del ciclo di vita, Principi e quadro di riferimento
- [40]UNI EN ISO 14044:2006, Gestione ambientale, valutazione del ciclo di vita, Principi e quadro di riferimento
- [41]ISO/TS 14067:2013 – Greenhouse gases, carbon footprint of products, requirements and guidelines for quantification and communication
- [42]Borjesson P., Gustavsson L., Greenhouse gas balances in building constructions: wood versus concrete from life-cycle and forest land-use perspectives, *Energy Policy*, 28:575-588 (2000)
- [43]K.P. Shine, R.G. Derwent, D.J. Wuebbles and J.J. Morcrette, 'Radiative forcing of climate', in J.T. Houghton, G.J. Jenkins and J.J. Ephraums, eds, Climate Change: The IPCC Scientific Assessment, Cambridge University Press, Cambridge, 1990, pp 41--48: op cit, Ref 1, Rotmans et al
- [44] P. Atkins, D. Colbourne, M. Dieryckx, H.S. Kaprwan, F. Keller, A. McCulloch, S. Sicars, B. Tulsie, J. Wu, IPCC/TEAP Special Report: Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System
- [45]<http://www.ghgprotocol.org/>
- [46]<https://www.ecoinvent.org/>
- [47]<http://www.pre-sustainability.com/>

