

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



**BIOMETANO ED EMISSIONI NEGATIVE DAL  
TRATTAMENTO DELLA FORSU: SCENARI  
AL 2030**

Relatore: Prof. Mario GROSSO

Tesi di Laurea di:

Elena LEONI

Matr. n. 841684

Anno accademico 2016/2017



# Ringraziamenti

*Desidero ringraziare il Professor Mario Grosso per la disponibilità e la cordialità dimostrate durante lo svolgimento del seguente elaborato.*

*Ringrazio la mia famiglia, per avermi permesso di intraprendere questo percorso, e ringrazio chi, in un modo o nell'altro, mi ha sempre sostenuta: tutti gli amici e tutti i compagni di (dis)avventura, fra cui Federica, Arianna, Carlotta, Alice, Sofia e, in particolar modo, Stefania.*

## Sintesi

Il seguente elaborato ha lo scopo di stimare le emissioni negative di gas effetto serra (GHG) derivanti dal riutilizzo di biometano e di anidride carbonica, prodotti da trattamenti di digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU), per lo scenario italiano nel 2030.

Nella prima parte vengono descritti i trattamenti necessari per ottenere biometano e anidride carbonica da FORSU, ossia digestione anaerobica e successivo *upgrading* del biogas. In seguito, vengono presentati i possibili riutilizzi che le due componenti possono avere: impiego come biocombustibile in forma liquida, per quanto riguarda il biometano, e impiego in alcuni processi, tra cui la stessa digestione anaerobica, per quanto concerne l'anidride carbonica.

La seconda parte è dedicata agli scenari previsti per il 2030, in Italia. I calcoli si basano sulla proiezione dei trend di raccolta differenziata dei rifiuti solidi urbani, nonché sulle efficienze dei trattamenti a cui il biogas viene sottoposto. Gli scenari comprendono sia la valutazione dell'impiego di biometano da FORSU, in forma liquida, per l'alimentazione dei mezzi di raccolta dei rifiuti, sia la quantificazione delle emissioni negative di GHG, ottenibili dal riutilizzo di biometano e anidride carbonica. In conclusione, tali emissioni vengono confrontate con quelle di GHG a livello italiano, previste dall'EEA (European Environment Agency) per l'anno 2030. Il confronto viene svolto sia rispetto alle emissioni complessive, sia rispetto a quelle dovute alla sola gestione dei rifiuti.

In sintesi, è stato possibile concludere che, sotto opportune ipotesi, il biometano prodotto, è sufficiente per alimentare i mezzi di raccolta dei rifiuti presenti in Italia e che, dall'impiego dello stesso e dell'anidride carbonica, si può ottenere una riduzione delle emissioni di GHG a livello italiano; in particolare si può arrivare ad una riduzione di circa il 7,43% rispetto alle emissioni imputabili alla gestione dei rifiuti.

# Indice dei contenuti

|  |     |
|--|-----|
| Ringraziamenti .....                                       | III |
| Sintesi .....  | IV  |
| Indice dei contenuti.....                                  | V   |
| Indice delle figure.....                                   | VII |
| Indice delle tabelle.....                                  | IX  |
| CAPITOLO 1 INTRODUZIONE.....                               | 1   |
| 1.1 Tipologie di biocombustibili.....                      | 1   |
| 1.2 Emissioni.....   | 2   |
| CAPITOLO 2 PRODUZIONE DI BIOMETANO.....                    | 5   |
| 2.1 Digestione anaerobica.....                             | 5   |
| 2.2 Biogas .....   | 6   |
| 2.3 Upgrading del biogas.....                              | 8   |
| 2.3.1 Scrubbing fisico.....                                | 10  |
| 2.3.2 Pressure Swing Adsorption (PSA) .....                | 13  |
| 2.3.3 Scrubbing con ammine.....                            | 14  |
| 2.3.4 Tecnologia a membrane .....                          | 16  |
| 2.3.5 Separazione criogenica .....                         | 17  |
| CAPITOLO 3 utilizzo di BIOMETANO E ANIDRIDE CARBONICA..... | 19  |
| 3.1 Biometano .....  | 20  |
| 3.1.1 LBG e trasporti .....                                | 21  |
| 3.1.2 Produzione di LBG.....                               | 22  |

|  |    |
|--|----|
| 3.2 Anidride carbonica .....                           | 25 |
| 3.2.1 Ricircolo alla digestione anaerobica .....       | 26 |
| 3.2.2 Utilizzo nell'industria chimica.....             | 28 |
| 3.2.3 Altri impieghi.....                              | 29 |
| CAPITOLO 4 SCENARI AL 2030 .....                       | 30 |
| 4.1 Trend di raccolta differenziata.....               | 30 |
| 4.2 Produzione di biometano e anidride carbonica ..... | 34 |
| 4.3 Biometano e mezzi di raccolta dei rifiuti.....     | 37 |
| 4.4 Anidride carbonica riutilizzabile .....            | 39 |
| 4.5 Emissioni evitate .....                            | 40 |
| CONCLUSIONI .....                                      | 43 |
| Bibliografia .....                                     | 44 |

## Indice delle figure

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Emissioni di GHG per MJ di combustibile (8, 9). CNG: gas naturale; CBG: biometano. *Valori medi su diversi tipi di biomasse.  | 3  |
| Figura 2. Emissioni di GHG per km (10). CNG: gas naturale; CBG: biometano. *Valori medi su diversi tipi di biomasse.  | 3  |
| Figura 3. Rappresentazione schematica di un processo di digestione anaerobica.  | 5  |
| Figura 4. Tecnologie di upgrading in uso in Europa, al 2013 (12)  | 8  |
| Figura 5. Costi di investimento necessari per gli impianti di upgrading del biogas (12)   | 9  |
| Figura 6. Richiesta energetica media delle diverse tecnologie di upgrading del biogas. Per lo scrubbing con ammine è inoltre riportata, come barra, la richiesta specifica di calore da fornire dall'esterno (12) | 10 |
| Figura 7. Schema di processo per un trattamento di scrubbing ad acqua pressurizzata (13)  | 11 |
| Figura 8. Schema di processo per un trattamento di scrubbing con composti organici (13)   | 12 |
| Figura 9. Schema di processo per un trattamento di PSA (13)   | 14 |
| Figura 10. Schema di processo per un trattamento di scrubbing con ammine (13)   | 15 |
| Figura 11. Esempio di flussi entranti e uscenti da una membrana per l'upgrading del biogas (13)   | 16 |
| Figura 12. Schema di processo per un trattamento con tecnologia a membrane a singolo stadio (13)  | 17 |
| Figura 13. Moduli di un sistema di separazione criogenica per l'upgrading del biogas (19)   | 18 |
| Figura 14. Schema dei potenziali impieghi di metano e anidride carbonica  | 19 |
| Figura 15. Serbatoio LNG/LBG (23)   | 22 |
| Figura 16. Schema di processo di un sistema di liquefazione del metano ad anello chiuso (19, 24, 25)  | 23 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 17. Schema di processo di un sistema di liquefazione del metano ad anello aperto<br>(19, 24, 25)  | 24 |
| Figura 18. Schema di un processo di DA con ricircolo della CO <sub>2</sub> .   | 26 |
| Figura 19. Andamento della produzione di RSU in Italia. Valori stimati per gli anni dal<br>2016 in poi.  | 31 |
| Figura 20. Andamento della percentuale di raccolta differenziata in Italia. Valori<br>stimati per gli anni dal 2016 in poi.                              | 32 |
| Figura 21. Andamento della raccolta differenziata in Italia. Valori stimati per gli anni<br>dal 2016 in poi.   | 32 |
| Figura 22. Andamento della percentuale di FORSU rispetto al totale di raccolta<br>differenziata, in Italia. Valori stimati per gli anni dal 2016 in poi. | 33 |
| Figura 23. Andamento della raccolta di FORSU in Italia. Valori stimati per gli anni dal<br>2016 in poi.  | 34 |

## Indice delle tabelle

|   |    |
|---|----|
| Tabella 1 - Requisiti necessari per l'impiego di biometano come combustibile. <sup>1</sup> At Maximal Operating Pressure downstream from injection point; <sup>2</sup> Maximum permitted; <sup>3</sup> Average content; <sup>4</sup> Ground temperature; <sup>5</sup> Ambient temperature; <sup>6</sup> Mole percentage; <sup>7</sup> At 40 bars; <sup>8</sup> At 10 bars. (20) | 20 |
| Tabella 2 - Risultati iniezione CO <sub>2</sub> nei digestori a scala di laboratorio. <sup>a</sup> Control digester; <sup>b</sup> digesters enriched with yCO <sub>2</sub> = 0,3; <sup>c</sup> digesters enriched with yCO <sub>2</sub> = 0,6; <sup>d</sup> digesters enriched with yCO <sub>2</sub> = 0,9. (36)  | 27 |
| Tabella 3 – Sintesi dei risultati ottenuti per l'anno 2030. RSU: Rifiuti Solidi Urbani, RD: Raccolta Differenziata, FORSU: Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani.   | 34 |
| Tabella 4 – Produzione di biogas da FORSU stimata per l'anno 2030.  | 35 |
| Tabella 5 – Perdite di metano riscontrate in letteratura per le diverse tecnologie di upgrading del biogas (44)   | 35 |
| Tabella 6 – Quantitativi di biometano prodotto dai trattamenti di upgrading del biogas.   | 36 |
| Tabella 7 – Km percorribili dai mezzi di raccolta dei rifiuti con il biometano prodotto nel 2030.   | 38 |
| Tabella 8 – Purezza del flusso contenente CO <sub>2</sub> estraibile dalle diverse tecnologie di upgrading. (44)  | 39 |
| Tabella 9 – Sintesi dei risultati ottenuti per le emissioni di GHG.   | 42 |

---

# **CAPITOLO 1**

## **INTRODUZIONE**

L'interesse crescente verso l'impiego di biocombustibili, in alternativa ai combustibili fossili generalmente impiegati, è dovuto alle problematiche di tipo ambientale che questi ultimi generano, in particolare lo sfruttamento di risorse non rinnovabili.

Il report sulla qualità dell'aria in Europa, pubblicato dall'EEA (European Environment Agency) nel 2016, sottolinea come i valori di emissione riscontrati spesso non risultino sufficienti a rispettare i limiti per la qualità dell'aria, sebbene negli ultimi anni le emissioni in atmosfera siano state ridotte. In Europa, uno dei settori che in particolar modo contribuisce alle emissioni in atmosfera è quello dei trasporti, con emissioni di gas effetto serra (GHG – Green House Gases) che sono aumentate del 13%, tra il 2000 e il 2014, e che costituiscono circa il 20% delle emissioni totali di GHG. (1-3)

Si prevede che in Europa la domanda per servizi di trasporto e mobilità continui a crescere, almeno fino al 2050. Per consentire un miglioramento della qualità dell'aria è quindi necessario ridurre le emissioni di GHG specialmente per tale settore, sfruttando l'elettrificazione dei trasporti e introducendo biocombustibili derivanti da fonti rinnovabili. (4)

Per far fronte a tali necessità, nel 2009 in Europa è stata introdotta la Direttiva 2009/28/CE (RED – Renewable Energy Directive); questa, nello specifico, impone due

obiettivi per il 2020, al fine di migliorare l'efficienza energetica della Comunità Europea:

- Il 20% dell'energia complessivamente consumata in Europa dovrà provenire da fonti rinnovabili; obiettivo da ripartire sui diversi stati membri, in funzione della loro situazione attuale.

- Il 10% dell'energia impiegata per i trasporti dovrà anch'essa provenire da fonti rinnovabili; ogni stato membro dovrà raggiungere tale obiettivo, o producendo l'energia necessaria o importandola. (5)

Per quanto riguarda il settore trasporti è di particolare interesse il secondo degli obiettivi sopra citati.

## **1.1 Tipologie di biocombustibili**

Per il raggiungimento dell'obiettivo imposto dalla Direttiva RED, nel settore dei trasporti, oltre ad utilizzare veicoli elettrici, è possibile impiegare biocombustibili; tra questi, quelli maggiormente studiati finora sono quelli di prima e seconda generazione, più eventuali alternative, come il biometano.

Tra i biocombustibili di prima generazione vi sono biodiesel ed etanolo, derivanti da colture alimentari o oli di semi. Questi presentano però alcuni problemi, legati principalmente alla necessità di impiegare apposite coltivazioni per la produzione della biomassa necessaria; si rischia infatti di avere competizione con la produzione di alimenti, eccessivo sfruttamento del territorio, in termini di occupazione del suolo, ed elevato consumo di fertilizzanti e acqua.

Per far fronte a tali complicazioni sono stati introdotti i biocombustibili di seconda generazione, che derivano da biomassa lignocellulosica come, ad esempio, i residui vegetali; le tecnologie per la loro produzione non sono però ancora competitive a larga scala, in quanto ancora troppo complesse. Per questo motivo tali combustibili non sono ancora un'alternativa valida a quelli di prima generazione. (6)

Una buona alternativa, che consente di evitare i problemi citati, è fornita dal biogas, gas costituito prevalentemente da metano e anidride carbonica, derivante da processi di digestione anaerobica. Il biogas può essere prodotto dal trattamento di diversi tipi di biomasse, quali: residui organici dell'industria alimentare, rifiuti derivanti dall'agricoltura, come residui o letame, colture apposite e frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU). (7)

Previo trattamento, il biogas può essere impiegato in sostituzione del gas naturale, in processi di cogenerazione di energia elettrica e termica, oppure come biocombustibile; per l'impiego come sostituto del gas naturale o come biocombustibile sono infatti necessari trattamenti di *upgrading* del gas, che rimuovono l'anidride carbonica consentendo di ottenere biometano. (6)

Di particolare interesse è il biogas prodotto da residui di processi o sistemi già esistenti, quali il letame o i rifiuti di tipo organico; si tratta infatti di materiali non più utilizzabili, che devono essere comunque trattati o smaltiti. Impiegando tali residui come biomassa di partenza per la digestione anaerobica si evita inoltre di dover creare apposite coltivazioni per fornire la materia organica necessaria per alimentare il processo, che porterebbero ai problemi già presentati per i biocombustibili di prima generazione.

Ai fini di questo elaborato, l'interesse ricade sull'impiego di biometano prodotto utilizzando la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) come biomassa di partenza. La FORSU deve infatti essere trattata per consentire il recupero di energia e/o materia, anziché inviata a smaltimento in discarica, come indicato dalla Direttiva 2008/98/CE.

## **1.2 Emissioni**

Dal punto di vista ambientale, secondo alcuni studi, il biometano da FORSU consente una diminuzione delle emissioni di gas effetto serra (GHG – Greenhouse Gases) rispetto ai tradizionali combustibili impiegati. In particolar modo tale riduzione è stata riscontrata nell'arco dell'intero ciclo di vita del combustibile, ossia dalla raccolta delle materie prime necessarie per la produzione fino all'utilizzo dello stesso, includendo tutti i trattamenti intermedi necessari.

In Figura 1 sono riportate le emissioni di GHG per l'intero ciclo di vita di tre combustibili tradizionali, ossia diesel, benzina e gas naturale, e di tre biocombustibili: biodiesel, etanolo e biometano; tali emissioni sono espresse in termini di grammi di CO<sub>2</sub> equivalente per MJ di combustibile. Nello specifico si riscontra che il biometano produce l'83,3%, l'83,0% e il 78,6% di emissioni in meno, se confrontato con diesel, benzina e gas naturale, rispettivamente. Il valore osservato per le emissioni di GHG da biometano da FORSU è inoltre inferiore ai valori medi di tali emissioni derivanti da

biodiesel ed etanolo – già citati come biocombustibili di prima generazione –, rispettivamente pari a 48,4 e 46,7 gCO<sub>2eq.</sub> / MJ<sub>comb.</sub>. (8, 9)

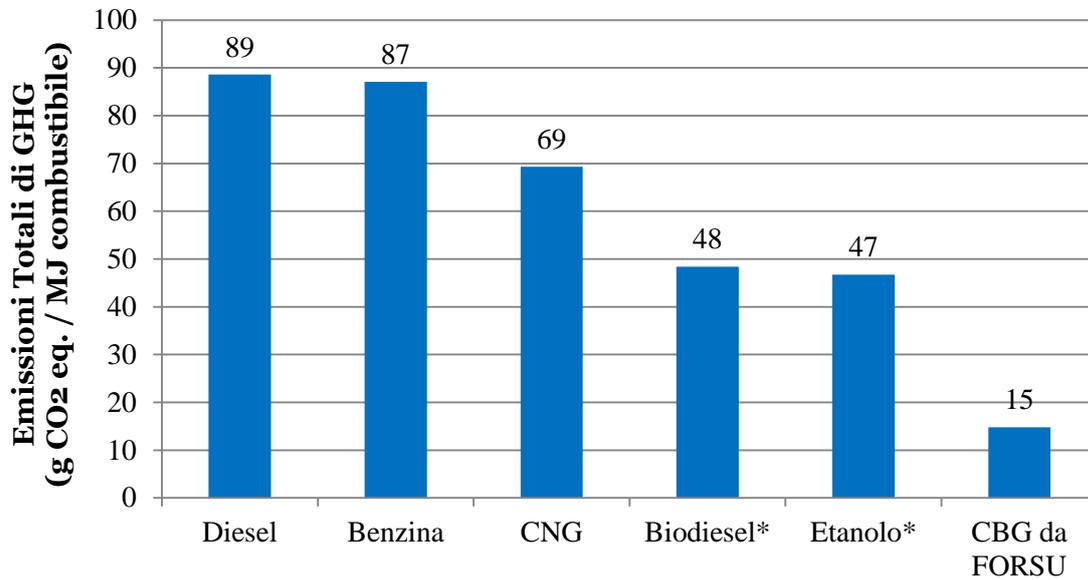


Figura 1. Emissioni di GHG per MJ di combustibile (8, 9). CNG: gas naturale; CBG: biometano. \*Valori medi su diversi tipi di biomasse.

I combustibili presentati hanno però un'efficienza energetica fra loro differente; questo fa sì che le emissioni di GHG, per chilometro percorso dai veicoli, abbiano un andamento discordante rispetto a quelle riferite ai MJ di combustibile, come si può osservare in Figura 2.

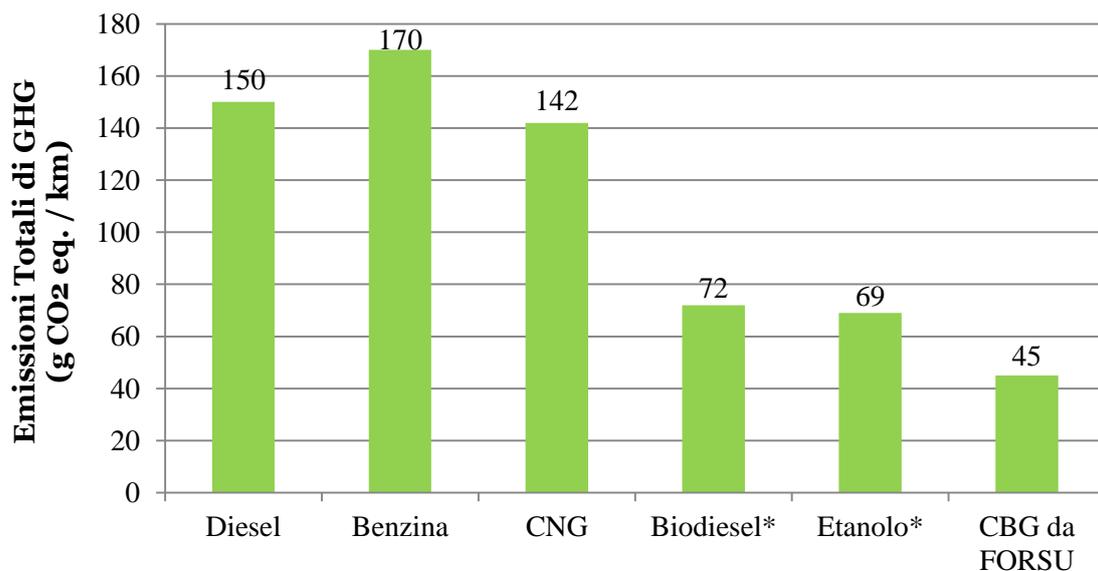


Figura 2. Emissioni di GHG per km (10). CNG: gas naturale; CBG: biometano. \*Valori medi su diversi tipi di biomasse.

Anche in questo caso le emissioni da biometano sono inferiori rispetto a quelle attribuibili agli altri combustibili, ma con percentuali differenti; nello specifico, se confrontato con i combustibili fossili, il biometano da FORSU consente una riduzione delle emissioni pari al 70,0% rispetto al diesel, al 73,5% rispetto alla benzina e al 68,3% rispetto al gas naturale. (10)

I trattamenti di *upgrading* a cui viene sottoposto il biogas, che sostanzialmente separano anidride carbonica e metano, per la maggior parte rilasciano in atmosfera la CO<sub>2</sub> separata. Tali emissioni non vengono considerate negli inventari di emissione dei processi, in quanto l'anidride carbonica rilasciata è di origine biogenica e non fossile. Il recupero dell'anidride carbonica di origine biogenica viene però considerato come emissione negativa, possibile valore aggiunto per questi processi. Una prospettiva interessante è quindi quella di recuperare la frazione di CO<sub>2</sub> separata e riutilizzarla in altri processi. È da tener presente che, in funzione dei trattamenti applicati al biogas, non è in tutti i casi sostenibile riutilizzare la CO<sub>2</sub>, a causa delle diverse percentuali di purezza del flusso estratto.

Nei seguenti capitoli vengono presentate le tecnologie ad oggi disponibili per produrre biometano, dalla digestione anaerobica della FORSU, all'impiego dello stesso nel settore dei trasporti, e i potenziali riutilizzi della CO<sub>2</sub>.

---

# CAPITOLO 2

## PRODUZIONE DI BIOMETANO

Il seguente capitolo è dedicato alla descrizione dei processi che consentono di produrre biometano, dalla digestione anaerobica della FORSU, ai trattamenti di *upgrading* cui viene alimentato il biogas per la rimozione del contenuto di anidride carbonica.

### 2.1 Digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo di degradazione biologica della materia organica che avviene in condizioni di totale o parziale assenza di ossigeno. Tale trattamento può essere applicato alla frazione organica dei rifiuti solidi urbani in modo da stabilizzarla, ossia fare in modo che non sia più putrescibile, e da recuperare energia e materia, rispettivamente in termini di biogas e digestato.

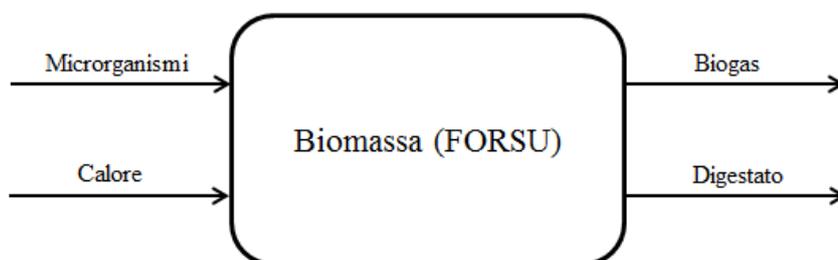


Figura 3. Rappresentazione schematica di un processo di digestione anaerobica.

La degradazione della materia organica da parte di microrganismi, in condizioni anaerobiche, avviene anche in natura; negli impianti di trattamento, controllando le condizioni operative, è possibile accelerare e ottimizzare il processo naturale. Al sistema viene alimentata la biomassa da degradare, in questo caso la FORSU, vengono inoculati opportuni microrganismi e deve essere fornito calore, in quanto il processo è endotermico. A seconda che si voglia lavorare in condizioni mesofile o termofile, la temperatura da mantenere all'interno dei reattori è di circa 37°C nel primo caso e 55°C nel secondo. Le condizioni operative sono dettate dalle condizioni ottimali che i microrganismi necessitano per crescere e degradare la sostanza organica. A tal fine è inoltre necessario tenere controllati il pH e la presenza di ossigeno all'interno dei digestori.

La degradazione anaerobica si articola in tre fasi:

- Idrolisi, in cui si ha la rottura delle macromolecole organiche;
- Acidificazione, in cui vengono prodotti intermedi acidi;
- Metanogenesi, in cui viene sintetizzato metano a partire dagli intermedi acidi originati nella fase precedente. In particolare si hanno metanogenesi idrogenotrofa, per circa il 30%, e acetoclastica, per il restante 70%; la prima porta alla formazione di metano a partire da anidride carbonica e idrogeno, la seconda a partire dall'acido acetico formatosi nella precedente fase di acidificazione.

I prodotti finali del processo sono il biogas, gas costituito prevalentemente da metano e anidride carbonica, e il digestato, componente semisolida. Biogas e digestato consentono, se opportunamente trattati, il recupero di energia e materia: nel primo caso il potere calorifico inferiore del gas (PCI) lo rende utilizzabile per fini energetici, nel secondo caso un trattamento di compostaggio consente di ottenere compost, materiale rivendibile in ambito agricolo, ad esempio come sostituto dei fertilizzanti.

Ai fini dell'elaborato, l'interesse ricade sul recupero energetico e quindi, in termini di prodotti della digestione anaerobica, esclusivamente sul biogas.

## **2.2 Biogas**

Il biogas è il prodotto gassoso della digestione anaerobica. La sua composizione chimica dipende dalla natura delle materie prime alimentate al trattamento e dalle condizioni operative in cui il processo viene fatto avvenire.

Le componenti principali del biogas sono metano (50–75%) e anidride carbonica (25–50%). Se al processo di digestione anaerobica viene alimentata FORSU, oltre a  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  si trovano: idrogeno ( $\text{H}_2$ , 0–1%), acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ , 1–5%), azoto ( $\text{N}_2$ , 0–10%), ossigeno ( $\text{O}_2$ , 0–2%) e solfuro di idrogeno ( $\text{H}_2\text{S}$ , 0–3%). Il potere calorifico inferiore (PCI) del biogas è generalmente pari a 23–25  $\text{MJ m}^{-3}$ ; tale valore permette di utilizzare il biogas come combustibile, sia direttamente, per la produzione di energia termica ed elettrica, sia a valle di opportuni trattamenti di rimozione della  $\text{CO}_2$  in esso contenuta, che hanno lo scopo di incrementarne ulteriormente il PCI e quindi consentirne l'impiego come sostituto del gas naturale.

Le impurezze contenute nel biogas devono essere rimosse per evitare rischi, sia di corrosione dei sistemi di trattamento sia di emissione di sostanze pericolose per la salute umana; questa prima fase di depurazione prende il nome di *cleaning*. Le principali impurezze da rimuovere sono il vapore acqueo e il solfuro di idrogeno. Il primo viene rimosso per condensazione, mediante un gruppo frigorifero in grado di raffreddare il gas. Il secondo, composto che crea molti problemi sia di corrosione acida, sia di impatti sulla salute umana se emesso in atmosfera, può essere rimosso per assorbimento chimico, effettuato con soluzioni chimiche, o per adsorbimento, impiegando un materiale adsorbente che contenga ossidi di ferro. (11) Una volta effettuato il *cleaning*, il biogas può essere sfruttato per produrre energia elettrica, termica o in cogenerazione.

A valle del *cleaning* è possibile effettuare un processo di *upgrading* del biogas, ossia di rimozione della grossa percentuale di anidride carbonica in esso contenuta. Dall'*upgrading* si ottiene biogas arricchito di metano, generalmente definito biometano, contenente percentuali di  $\text{CH}_4$  superiori al 95-97%. Il biometano può essere utilizzato in sostituzione del gas naturale e quindi immesso nella rete di distribuzione dello stesso, previo controllo del rispetto dei limiti imposti dal DM 19/02/2007, per quanto riguarda il caso italiano; il Decreto citato definisce infatti le caratteristiche chimiche e fisiche che il biometano deve avere per poter essere impiegato in sostituzione del gas naturale. Il biometano può inoltre essere impiegato come biocombustibile per veicoli, sia in forma gassosa, sia in forma liquida.

I trattamenti attualmente in uso per effettuare l'*upgrading* del biogas, volti principalmente a ottenere biometano in forma gassosa (CBG), sono presentati di seguito.

## 2.3 Upgrading del biogas

I trattamenti di upgrading del biogas hanno lo scopo di separare le due componenti principali che costituiscono il gas alimentato, ossia metano e anidride carbonica, previa rimozione delle impurezze presenti tramite cleaning. La rimozione della CO<sub>2</sub> presente nel biogas comporta un incremento del PCI del gas e, per tale ragione, ne consente l'impiego in sostituzione del gas naturale o come biocombustibile. In uscita da questi trattamenti si ottiene un gas arricchito di metano, definito biometano.

I processi attualmente in uso per effettuare l'upgrading del biogas, presentati nel dettaglio nei paragrafi seguenti, sono:

- Scrubbing con acqua pressurizzata o con composti organici;
- Pressure Swing Adsorption (PSA);
- Scrubbing con ammine;
- Tecnologia a membrane;
- Separazione criogenica.

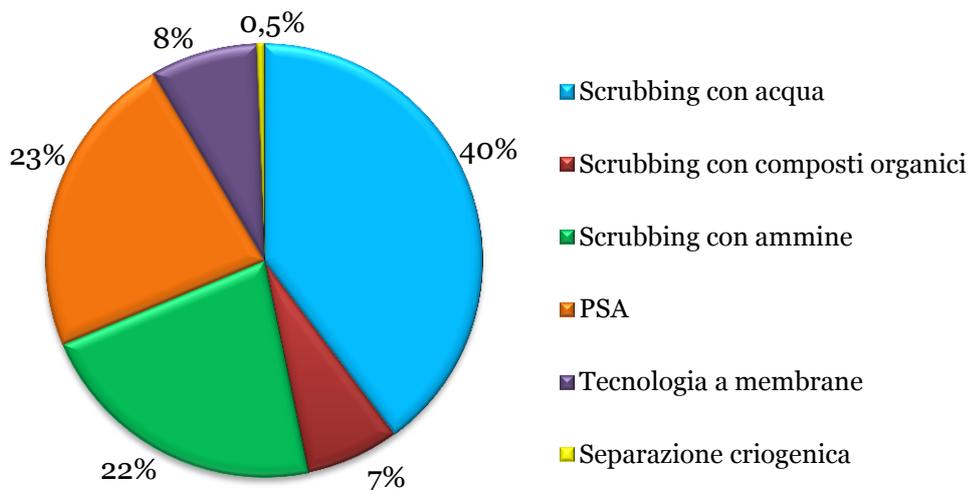


Figura 4. Tecnologie di upgrading in uso in Europa, al 2013 (12)

Come si può osservare dalla Figura 4, le tecnologie maggiormente impiegate in Europa, tra quelle sopra elencate, sono: scrubbing ad acqua pressurizzata, PSA e scrubbing con ammine; si tratta infatti di processi ben consolidati, che non hanno bisogno di particolari modifiche. Al contrario, lo scrubbing con composti organici richiede ulteriori studi per poter essere applicato in maniera ottimale.

Per la tecnologia a membrane, di maggior impiego negli ultimi anni, sono ancora da verificare la funzionalità per grosse installazioni e l'effettiva durata delle membrane impiegate nel processo. Infine, la tecnologia meno consolidata è la separazione criogenica, tanto che in Europa, al 2013, era in funzione un solo impianto di questo tipo. (12)

In linea generale i costi di investimento per le diverse tecnologie di upgrading sono soggetti ad economia di scala. In Figura 5 si può infatti notare come, all'aumentare della capacità di trattamento dell'impianto, i costi di investimento diminuiscano. È da sottolineare il fatto che si tratti di dati riferiti ad impianti progettati con configurazioni standard e che quindi siano da tenere presenti eventuali necessità di trattamento specifiche, da valutare per ogni singolo impianto, che potrebbero far variare i costi di investimento. (12)

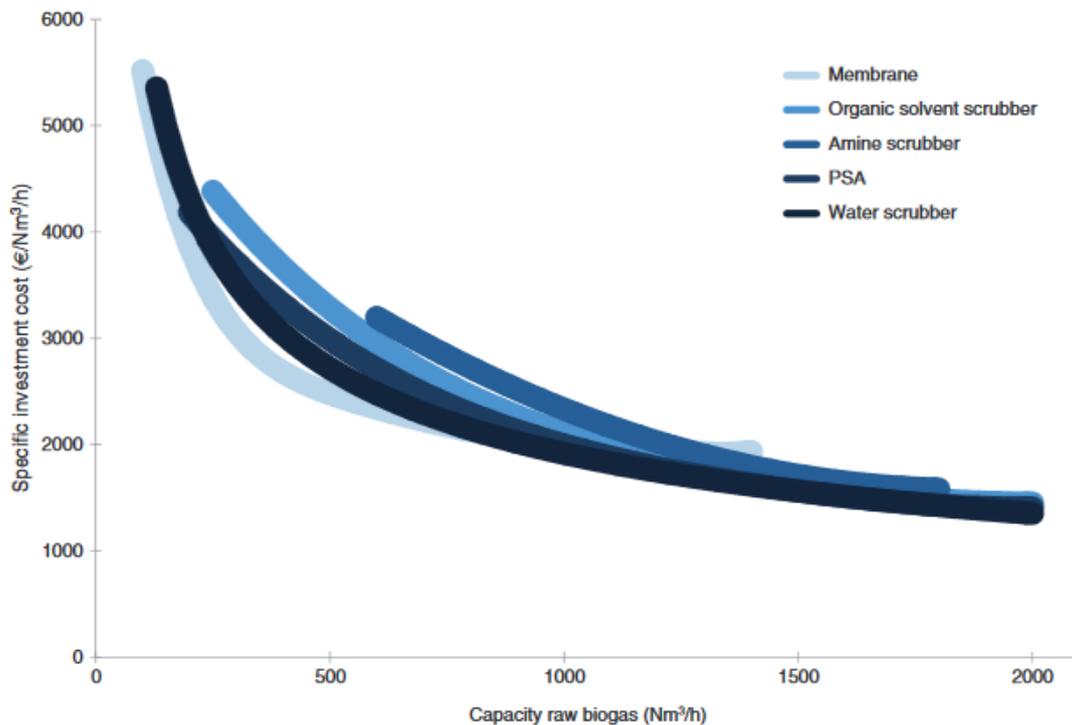


Figura 5. Costi di investimento necessari per gli impianti di upgrading del biogas (12)

In termini di resa, tutte le tecnologie presentate consentono di ottenere un gas con percentuali di metano almeno pari al 97%, adatte per l'impiego dello stesso come combustibile. L'anidride carbonica rimossa dal biogas viene generalmente emessa in atmosfera, per tutti i trattamenti presentati, fatta eccezione per la separazione

criogenica, che consente un più facile recupero della CO<sub>2</sub>, in quanto ne consente la separazione in forma liquida.

La richiesta energetica necessaria per ogni tipo di processo varia in funzione sia dei parametri operativi impiegati, sia delle condizioni ambientali del sito in cui si trova l'impianto. In Figura 6 sono riportati i consumi energetici medi delle diverse tecnologie, per Nm<sup>3</sup> di biogas alimentato a trattamento. Tali consumi risultano molto simili fra loro, fatta eccezione per lo scrubbing con ammine che, sebbene presenti un consumo energetico medio inferiore agli altri trattamenti, necessita una notevole quantità di calore per lo svolgimento del processo, rappresentata come barra in Figura 6.

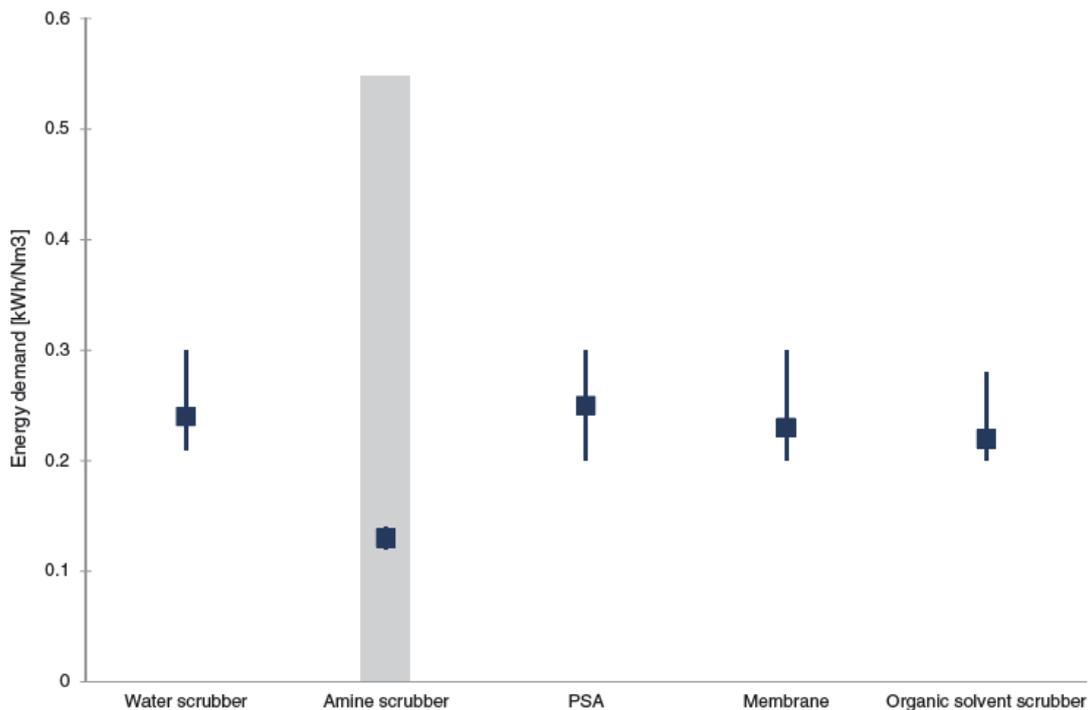


Figura 6. Richiesta energetica media delle diverse tecnologie di upgrading del biogas. Per lo scrubbing con ammine è inoltre riportata, come barra, la richiesta specifica di calore da fornire dall'esterno (12)

### 2.3.1 Scrubbing fisico

Lo scrubbing fisico, che comprende sia il trattamento ad acqua pressurizzata sia quello con composti organici, di basa sull'assorbimento fisico dei gas, ossia la loro solubilizzazione in fase liquida. Tale fenomeno è legato alla solubilità dei composti da rimuovere, funzione delle proprietà fisiche e chimiche del solvente utilizzato, nonché di temperatura e pressione; in particolar modo la concentrazione di composto in fase

liquida ( $C_A$ ), rispetto alla sua pressione parziale in fase gassosa ( $p_A$ ), viene individuata mediante la legge di Henry:

$$C_A = K_H \cdot p_A$$

Dove  $K_H$  rappresenta la costante di Henry, che varia con temperatura e pressione.

I legami che si creano tra i gas e il liquido assorbente sono deboli, dovuti a forze intermolecolari; questo fa sì che siano facilmente scindibili e che quindi la soluzione impiegata possa essere rigenerata e riutilizzata per il trattamento.

Lo scrubbing di tipo fisico viene impiegato per l'upgrading del biogas utilizzando due diversi liquidi estraenti: acqua o composti organici.

### Scrubbing ad acqua pressurizzata

Lo scrubbing ad acqua viene utilizzato per rimuovere dal biogas principalmente l'anidride carbonica e può essere utilizzato anche per la contestuale rimozione del solfuro di idrogeno.

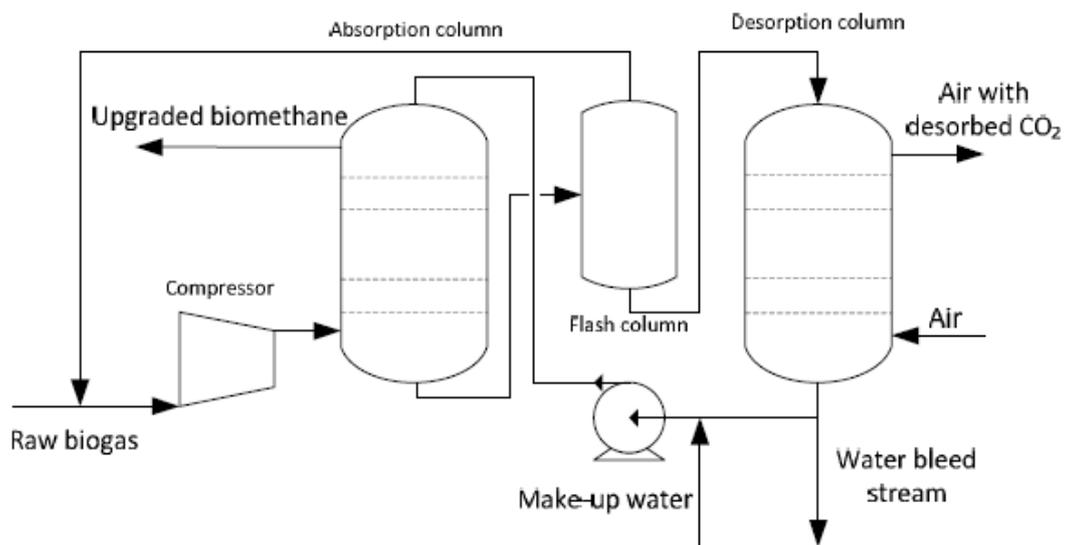


Figura 7. Schema di processo per un trattamento di scrubbing ad acqua pressurizzata (13)

La fase liquida estraente impiegata è appunto l'acqua; il trattamento si basa sul fatto che la  $CO_2$  presenta una solubilità in acqua maggiore rispetto a quella del metano, a parità di temperatura e pressione.

Il sistema è costituito da tre trattamenti principali: una colonna di assorbimento, una di evaporazione rapida e infine una di desorbimento, come presentato in Figura 7.

Il biogas viene portato a pressioni di 6 – 10 bar mediante un compressore e alimentato alla colonna di assorbimento dal fondo; l'acqua viene invece alimentata

dalla sommità della stessa, in modo che le due fasi si muovano controcorrente, massimizzando il contatto gas-liquido. L'anidride carbonica si dissolve in acqua man mano che il gas si muove verso l'alto, facendo sì che dalla sommità venga estratto il biometano e dal fondo l'acqua contenente il gas rimosso, tra cui anche piccole percentuali di CH<sub>4</sub>. L'acqua esausta del trattamento viene avviata alla colonna di evaporazione rapida, che ha lo scopo di evitare il rilascio di metano; in questa fase, infatti, la pressione viene ridotta a 2,5 – 3,5 bar in modo che il metano e una piccola parte della CO<sub>2</sub> assorbiti possano evaporare ed essere ricircolati in testa al trattamento, evitandone così l'emissione in atmosfera. L'acqua, ancora ricca di CO<sub>2</sub>, viene invece avviata alla colonna di desorbimento. In quest'ultimo processo viene insufflata aria per favorire lo stripping dei gas rimasti in fase liquida. Dalla colonna di desorbimento vengono estratte aria arricchita di CO<sub>2</sub> e acqua rigenerata; quest'ultima viene in parte smaltita e in parte ricircolata in alimento alla colonna di assorbimento. (13)

#### Scrubbing con composti organici

Lo scrubbing con composti organici segue gli stessi principi di funzionamento dello scrubbing ad acqua pressurizzata, la differenza è dovuta alla fase estraente impiegata, in questo caso un solvente organico. L'anidride carbonica è maggiormente solubile nei solventi organici piuttosto che in acqua; questo consente di ridurre le volumetrie dei sistemi di trattamento, in quanto la portata di liquido da impiegare è inferiore.

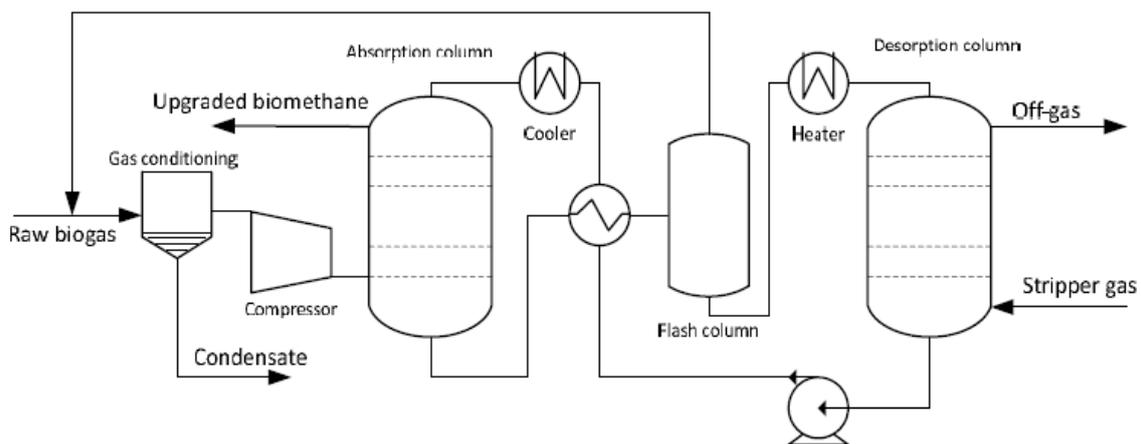


Figura 8. Schema di processo per un trattamento di scrubbing con composti organici (13)

Lo schema di processo, riportato in Figura 8, è molto simile a quello dello scrubbing con acqua pressurizzata, con la differenza che il solvente deve essere raffreddato a monte della fase di assorbimento e scaldato a monte di quella di desorbimento, in

quanto la temperatura influenza fortemente la solubilità dei gas. Il biogas viene anche in questo caso alimentato ad un compressore e portato a pressioni di 7 – 8 bar, prima di essere alimentato alla colonna di assorbimento. Fatta eccezione per le modifiche da apportare alle temperature di esercizio, i processi a cui vengono sottoposti il biogas e la soluzione estraente sono i medesimi che per lo scrubbing ad acqua pressurizzata.

### **2.3.2 Pressure Swing Adsorption (PSA)**

Il PSA è basato su un processo di adsorbimento: il composto da rimuovere si accumula sulla superficie di un apposito materiale adsorbente, fino al raggiungimento dell'equilibrio. Quando il materiale adsorbente è saturo viene avviata una fase di rigenerazione, in cui si fa in modo che il gas trattenuto venga desorbito e l'adsorbente possa essere nuovamente utilizzato. Il processo avviene per trasferimento di massa, dal flusso alimentato ai pori dell'adsorbente, che è appunto un materiale poroso caratterizzato da un'elevata superficie specifica. In funzione delle sue caratteristiche, il materiale adsorbente presenta un'affinità differente nei confronti dei diversi composti; nei processi di upgrading è necessario che il materiale sia maggiormente affine all'anidride carbonica piuttosto che al metano e che la CO<sub>2</sub> venga adsorbita in maniera reversibile, per poter rigenerare l'adsorbente. Per valutare quale materiale adsorbente impiegare si utilizzano le isoterme di adsorbimento, curve che forniscono la quantità di composto adsorbibile sulla fase solida per unità di massa di materiale adsorbente, per una data temperatura e una data pressione. I materiali adsorbenti maggiormente utilizzati per effettuare l'upgrading del biogas sono le zeoliti e il carbone attivo. Una volta scelto l'adsorbente, le isoterme forniscono inoltre le pressioni di esercizio e di rigenerazione da impiegare per il trattamento, in funzione della quantità di CO<sub>2</sub> che si vuole adsorbire e desorbire.

Il trattamento avviene in tre fasi: alimento, rigenerazione e spurgo. Nella prima fase il biogas viene alimentato alla colonna di adsorbimento ad una pressione di 4-10 bar; la CO<sub>2</sub> viene adsorbita, mentre il metano attraversa la colonna senza essere trattenuto. La seconda fase, di rigenerazione del materiale adsorbente, consiste in un graduale abbassamento della pressione del sistema, che permette il desorbimento dei composti trattenuti, consentendo il riutilizzo del letto di adsorbimento per un determinato numero di cicli di trattamento.

L'intervallo di tempo dopo cui è necessario avviare la fase di rigenerazione è determinabile con apposite curve di breakthrough, che forniscono il flusso di composti in uscita dal trattamento in funzione del tempo; superata una fissata soglia di concentrazione di CO<sub>2</sub> nel flusso in uscita dal trattamento è necessario avviare la fase di rigenerazione.

Nella fase di spurgo parte del biogas già trattato viene alimentato controcorrente per favorire la rimozione dei gas desorbiti. Per poter infine avviare un nuovo ciclo di trattamento è necessario aumentare nuovamente la pressione del sistema, fino ai valori richiesti per il corretto funzionamento del processo.

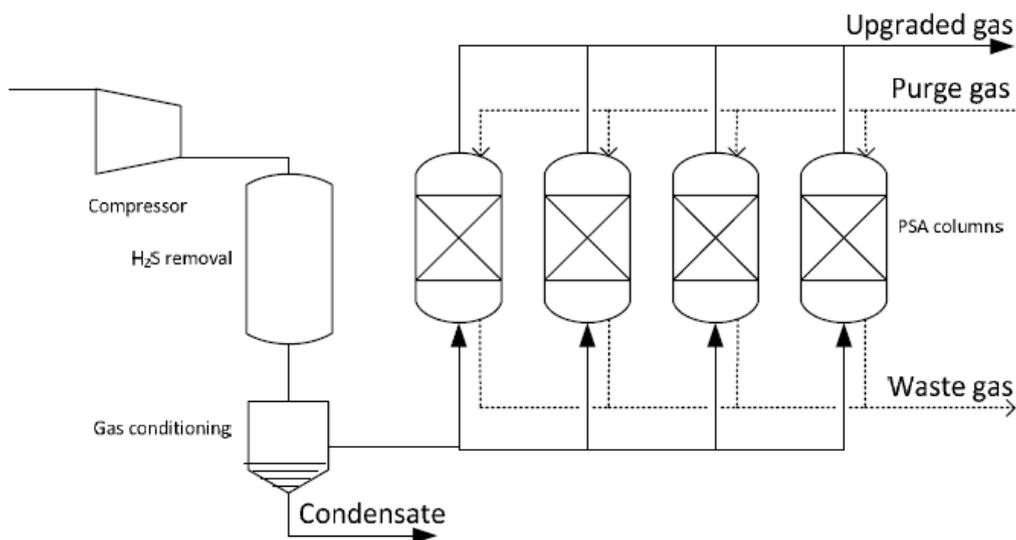


Figura 9. Schema di processo per un trattamento di PSA (13)

L'impiego del PSA per l'upgrading del biogas richiede, a monte, la rimozione del solfuro di idrogeno in quanto questo verrebbe adsorbito in maniera irreversibile dai materiali adsorbenti, non consentendone un'adeguata rigenerazione. Per quanto riguarda l'umidità, questa viene rimossa contemporaneamente alla CO<sub>2</sub> se si impiega carbone attivo, mentre deve essere separata in altro modo se si impiegano le zeoliti, poiché verrebbe anch'essa adsorbita in maniera irreversibile. (14)

### 2.3.3 Scrubbing con ammine

Lo scrubbing con ammine si basa su un processo di assorbimento chimico dei gas da rimuovere: questi vengono fisicamente assorbiti nel liquido di lavaggio e reagiscono con il solvente in esso contenuto, creando, a differenza dello scrubbing fisico, legami

chimici. La presenza di legami covalenti consente una maggiore efficienza di assorbimento anche a pressione e temperatura ambiente. Il liquido di lavaggio è costituito da una soluzione acquosa contenente ammine, derivati organici dell'ammoniaca.

Come riportato in Figura 10, in testa al sistema di trattamento si ha una colonna di assorbimento in cui il biogas viene alimentato dal fondo e la soluzione contenente il solvente dalla sommità, in modo che le due fasi si muovano controcorrente, massimizzando il contatto; le pressioni di esercizio sono di 1-2 bar.

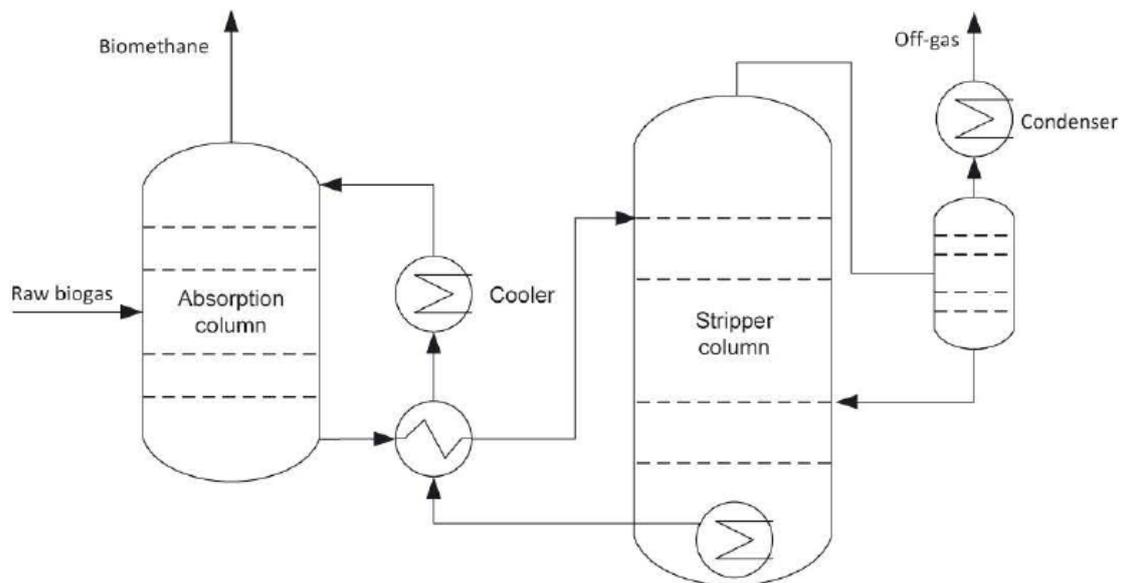


Figura 10. Schema di processo per un trattamento di scrubbing con ammine (13)

In seguito alla fase di assorbimento della  $\text{CO}_2$ , la soluzione contenente ammine deve essere rigenerata; a tale scopo viene impiegata una colonna di desorbimento, dotata di uno scambiatore di calore, posizionato sul fondo della stessa. Fornire calore a questo processo ha un duplice scopo: si raggiunge la temperatura necessaria affinché la  $\text{CO}_2$  possa desorbire e, ottenendo una parziale ebollizione della soluzione, si produce vapore, il quale favorisce la cinetica del processo di desorbimento, facendo diminuire la pressione parziale della  $\text{CO}_2$  presente nella colonna.

In uscita dalla colonna di desorbimento si hanno due flussi: il primo, costituito dalla soluzione contenente ammine, viene ricircolato alla colonna di assorbimento; il secondo, costituito principalmente da vapore e  $\text{CO}_2$  in forma gassosa, viene avviato ad un condensatore. In uscita dal condensatore si ottengono: anidride carbonica, che rimane in forma gassosa e viene estratta dal processo, e condensato, costituito

prevalentemente da acqua ma contenente ammine in tracce; il condensato viene così ricircolato nella parte bassa della colonna di desorbimento per consentire un'ulteriore recupero di soluzione contenente ammine. (12, 13, 15)

Il vantaggio principale dello scrubbing con ammine è l'elevata efficienza, dovuta alla forza dei legami chimici che si creano tra componenti da rimuovere e solvente che consente una maggiore capacità di carico del sistema. Gli svantaggi sono principalmente dovuti all'impiego di reagenti chimici: le soluzioni contenenti ammine sono più costose dell'acqua utilizzata per l'assorbimento fisico e, esaurito il loro ciclo di vita, devono essere opportunamente smaltite. (16)

### 2.3.4 Tecnologia a membrane

Questa tecnologia prevede l'impiego di membrane costituite da materiali che separano l'anidride carbonica dal biogas alimentato in funzione della loro permeabilità. La diffusività di tali membrane lascia permeare la  $\text{CO}_2$ , mentre il metano viene trattenuto. La forzante del processo è data dal gradiente di pressione che si crea tra il lato di alimento e quello del permeato. (17)



Figura 11. Esempio di flussi entranti e uscenti da una membrana per l'upgrading del biogas (13)

Le membrane sono permeabili anche ad altre componenti del biogas, come vapore acqueo e idrogeno. Per questo motivo tali componenti vengono rimosse dal biogas contemporaneamente alla  $\text{CO}_2$ . Le membrane maggiormente utilizzate sono costituite da materiali polimerici, in configurazioni a fibra cava.

Prima di essere alimentato alle membrane, il biogas può essere sottoposto a trattamenti che rimuovano il solfuro di idrogeno e l'acqua in esso contenuti; successivamente è richiesto un compressore che porti il gas a pressioni di 5-20 bar.

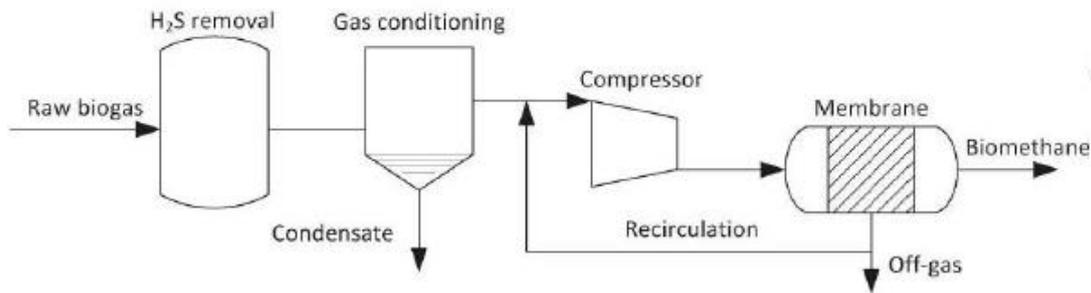


Figura 12. Schema di processo per un trattamento con tecnologia a membrane a singolo stadio (13)

In uscita dal trattamento si hanno due flussi, uno di biometano e uno di gas esausto. Nella configurazione mono-stadio, rappresentata in Figura 12, la più semplice per questo tipo di trattamento, il gas esausto viene parzialmente ricircolato a monte del compressore per abbassarne la richiesta energetica. Esiste inoltre una configurazione a due stadi che prevede due membrane in serie, con lo scopo di aumentare il recupero di biometano. (18)

### 2.3.5 Separazione criogenica

La separazione criogenica è un processo di upgrading che sfrutta le diverse temperature di liquefazione delle impurezze presenti nel biogas, per permettere la rimozione delle stesse. In particolar modo, la CO<sub>2</sub> liquefa ad una temperatura superiore rispetto al metano, a parità di pressione; ad esempio, prendendo come riferimento la pressione atmosferica, l'anidride carbonica condensa a -78°C, il metano a -161°C.

Un processo di separazione criogenica tra i maggiormente consolidati sfrutta un sistema costituito da quattro moduli in serie che, operando a temperature differenti, condensano diverse impurezze contenute nel biogas, come riportato in Figura 13.

Il primo modulo viene utilizzato per rimuovere principalmente il contenuto di umidità, operando a +6°C; il secondo rimuove il solfuro di idrogeno e l'umidità residua, ad una temperatura di -25°C. Il solfuro di idrogeno derivante da questo flusso viene convertito in zolfo in forma elementare mediante un filtro contenente ossidi di ferro. La rimozione dell'anidride carbonica avviene nel terzo modulo, portando il gas ad una temperatura di -78°C; la CO<sub>2</sub> viene separata in forma liquida e immagazzinata in una cisterna. Questo consente il riutilizzo della CO<sub>2</sub>, sia come refrigerante per il processo stesso sia come prodotto di processo rivendibile. In uscita dal terzo modulo si ha biometano in forma gassosa (CBG – Compressed BioGas); il quarto modulo è dunque

facoltativo, in quanto il gas in uscita dal precedente trattamento è già depurato. Lo scopo di quest'ultima fase è infatti quello di liquefare il biometano ottenuto, lavorando a temperature prossime ai  $-190^{\circ}\text{C}$ , ottenendo LBG (Liquefied BioGas). (19)

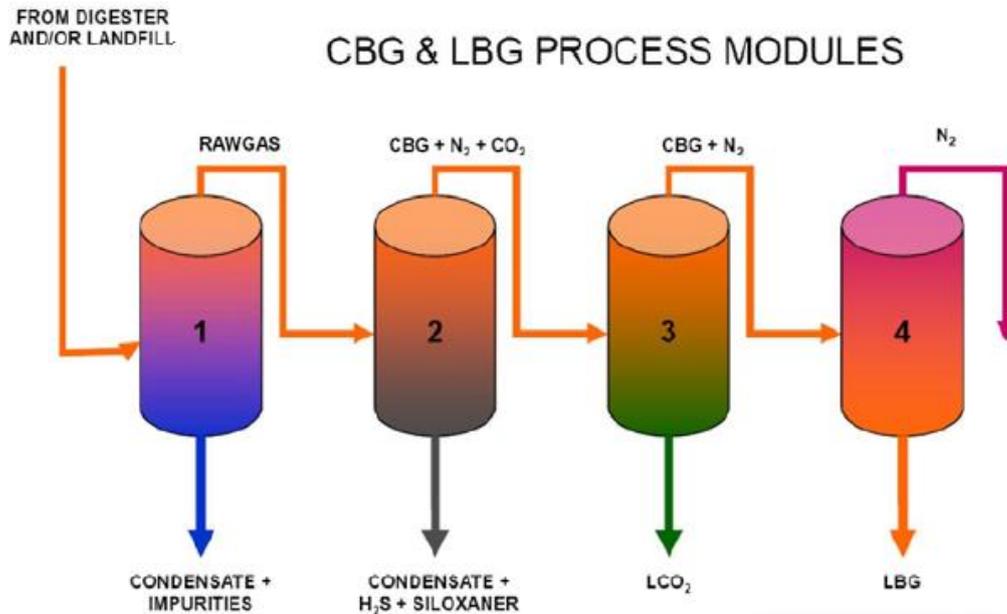


Figura 13. Moduli di un sistema di separazione criogenica per l'upgrading del biogas (19)

Le temperature e le pressioni necessarie per la separazione delle diverse impurezze, nei quattro moduli, vengono ottenute attraverso una serie di scambiatori di calore e di compressori; la rimozione delle diverse componenti si ha attraverso colonne di distillazione, che separano i composti condensati.

Il principale vantaggio della separazione criogenica è dato dalla possibilità di ottenere metano e anidride carbonica in forma liquida.

Gli aspetti positivi del biometano liquido sono approfonditi nel capitolo seguente; per quanto riguarda la  $\text{CO}_2$ , la separazione criogenica è l'unico processo di upgrading che ne consente la separazione in forma liquida. Per i suoi possibili impieghi, al di fuori dei sistemi fin ora presentati, si rimanda al Capitolo 3. Gli svantaggi della separazione criogenica sono legati alla complessità del sistema di trattamento, che lo rende oneroso, sia in termini di costi di investimento, sia di aspetti gestionali. (17)

---

# CAPITOLO 3

## UTILIZZO DI

## BIOMETANO E

## ANIDRIDE

## CARBONICA

In questo capitolo vengono presentati i potenziali impieghi delle due principali componenti del biogas separate durante i processi di upgrading: il biometano e l'anidride carbonica. Per il biometano si fa riferimento esclusivamente al suo possibile impiego come combustibile in forma liquida, mentre per la CO<sub>2</sub> vengono presentati alcuni potenziali utilizzi.

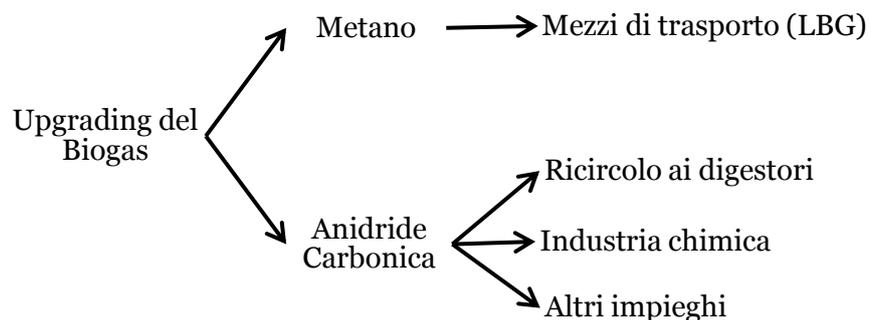


Figura 14. Schema dei potenziali impieghi di metano e anidride carbonica

### 3.1 Biometano

Il biometano è un biocombustibile che consente di sostituire parte dei tradizionali combustibili utilizzati, come descritto nei capitoli precedenti; finora è stato prevalentemente impiegato in forma gassosa, sia immettendolo nelle reti di gas naturale, sia come carburante per motori.

Come carburante, previo controllo delle caratteristiche necessarie, può essere utilizzato nei medesimi veicoli alimentati a gas naturale, in quanto i due combustibili sono tra loro miscibili. Alcuni paesi europei hanno già definito i requisiti che il biometano deve soddisfare per poter essere impiegato in parziale sostituzione del gas naturale, come riportato in Tabella 1. L'interscambiabilità tra i diversi combustibili è dettata in particolar modo dall'indice di Wobbe, ossia il rapporto tra il potere calorifico superiore per unità di volume del combustibile e la radice quadrata della sua densità.

L'utilizzo di gas naturale (CNG – Compressed Natural Gas) o biometano (CBG – Compressed BioGas) gassosi presenta però alcuni svantaggi, prevalentemente legati alla loro scarsa densità energetica; per tale ragione è crescente l'interesse verso l'impiego delle rispettive forme liquide: LNG (Liquefied Natural Gas) e LBG (Liquefied BioGas).

Tabella 1 - Requisiti necessari per l'impiego di biometano come combustibile. <sup>1</sup>At Maximal Operating Pressure downstream from injection point; <sup>2</sup>Maximum permitted; <sup>3</sup>Average content; <sup>4</sup>Ground temperature; <sup>5</sup>Ambient temperature; <sup>6</sup>Mole percentage; <sup>7</sup>At 40 bars; <sup>8</sup>At 10 bars. (20)

| Compound  | Unit               | France                                  |             | Germany          |            | Sweden             | Switzerland  |               | Austria            | The Netherlands  |
|---|--------------------|---|-------------|------------------|------------|--------------------|--------------|---------------|--------------------|------------------|
|   |                    | L gas                                   | H gas       | L gas grid       | H gas grid |                    | Lim. inject. | Unlim. Inject |                    |                  |
| Higher Wobbe index                              | MJ/Nm <sup>3</sup> | 42.48–46.8                              | 48.24–56.52 | 37.8–46.8        | 46.1–56.5  |                    |              |               | 47.7–56.5          | 43.46–44.41      |
| Methane content                                 | Vol-%              |   |             |                  |            | 95–99              | > 50         | > 96          |                    | > 80             |
| Carbon dioxide                                  | Vol-%              | < 2                                     |             | < 6              |            |                    | < 6          |               | ≤ 2 <sup>6</sup>   |                  |
| Oxygene   | Vol-%              |   |             | < 3              |            |                    | < 0.5        |               | ≤ 0.5 <sup>6</sup> |                  |
|   | ppmV               | < 100                                   |             |                  |            |                    |              |               |                    |                  |
|   | Mol%               |   |             |                  |            |                    |              |               |                    | < 0.5            |
| Hydrogen  | Vol-%              | < 6                                     |             | ≤ 5              |            |                    | < 5          |               | ≤ 4 <sup>6</sup>   | < 12             |
| CO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> | Vol-%              |   |             |                  |            | < 5                |              |               |                    |                  |
| Water dew point                                 | °C                 | < -5 <sup>1</sup>                       |             | < t <sup>4</sup> |            | < t <sup>5-5</sup> |              |               | < -8 <sup>7</sup>  | -10 <sup>8</sup> |
| Relative humidity                               | ρ                  |   |             |                  |            |                    | < 60 %       |               |                    |                  |
| Sulphur   | mg/Nm <sup>3</sup> | < 100 <sup>2</sup><br>< 75 <sup>3</sup> |             | < 30             |            | < 23               | < 30         |               | ≤ 5                | < 45             |

### 3.1.1 LBG e trasporti

Nel settore dei trasporti, CNG e CBG vengono impiegati come carburanti già da tempo, in particolar modo per quel che riguarda i mezzi di trasporto pesanti. L'Italia è il maggior mercato europeo di mezzi alimentati a CNG o CBG e, negli ultimi anni, il numero di autocarri di questo tipo è aumentato di quasi il 30%. Al 2016 si contano in Italia più di 85.000 autocarri a metano, su un parco circolante che però supera i 4 milioni. (21, 22)

I mezzi pesanti che sfruttano CNG o CBG sono generalmente *mono-fuel* o *dual-fuel*; nel primo caso l'alimentazione è esclusivamente a CNG/CBG, nel secondo viene utilizzato anche il gasolio. Le due tipologie di veicoli presentano autonomie nettamente differenti: i *mono-fuel* arrivano a circa 450 km, i *dual-fuel* fino a 1.000 km, impiegando però il diesel, tradizionale combustibile fossile che comporta maggiori emissioni. (23)

L'autonomia dei mezzi pesanti alimentati esclusivamente a CNG/CBG è un fattore limitante per gli stessi; per tale ragione l'interesse si è spostato verso i mezzi pesanti alimentati a gas naturale o biometano in forma liquida. LNG e LBG presentano, a parità di volume occupato, una densità energetica superiore in confronto alle rispettive forme gassose; in particolare la densità energetica di LNG e LBG è circa la metà di quella del diesel convenzionale, ma quasi tre volte quella del CNG/CBG. Per tale motivo LNG e LBG consentono ai mezzi pesanti di coprire distanze discrete, che possono arrivare attorno ai 1.000 km, senza l'impiego di un combustibile ausiliario, mantenendo limitate volumetrie di stoccaggio del carburante. (23)

Sono già stati introdotti sul mercato mezzi di trasporto pesanti adatti all'impiego di LNG o LBG, in cui è necessaria la presenza di un serbatoio criogenico che mantenga il carburante ad una temperatura pari a  $-125^{\circ}\text{C}$ , per poi convogliarlo al motore in forma gassosa, previo riscaldamento, come rappresentato in Figura 15.

Per mantenere un'adeguata temperatura all'interno del serbatoio, questo deve essere opportunamente isolato dal punto di vista termico. L'isolamento è ottenuto mediante l'impiego di un serbatoio interno a pressione, avvolto in diversi strati di materiale termoriflettente, inserito in un involucro esterno. Lo spazio compreso tra i due recipienti viene mantenuto sotto vuoto per aumentare l'isolamento termico.

I serbatoi di questo tipo sono dotati di un economizzatore il quale, se la pressione nel serbatoio supera valori di 6-9 bar, convoglia parte del vapore in esso presente alla linea di alimentazione del carburante, in modo da mantenere la pressione e la

temperatura attorno ai valori ottimali. A valle del serbatoio è presente un vaporizzatore che riporta il gas naturale o il biometano in forma gassosa, per consentirne l'alimento al motore. (23)

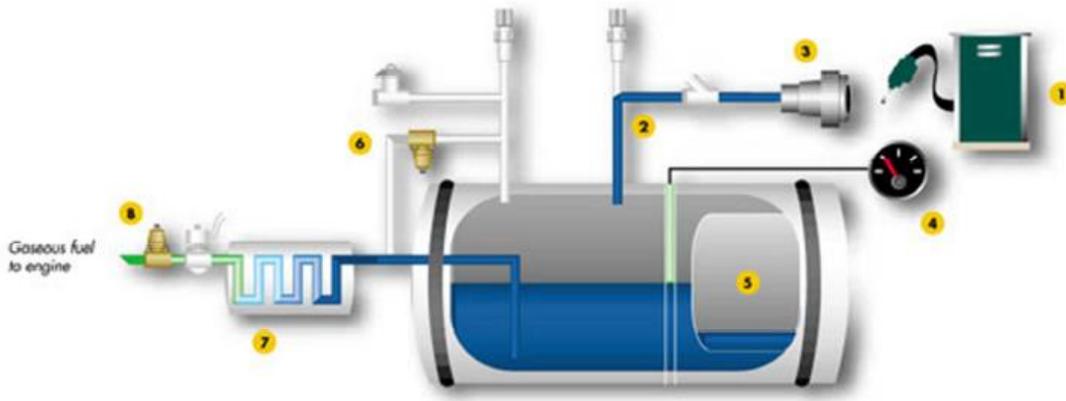


Figura 15. Serbatoio LNG/LBG (23)

I mezzi pesanti alimentati a LNG/LBG possono essere dotati o di due serbatoi come quelli appena descritti, oppure di uno per LNG/LBG e uno per CNG/CBG, al fine di garantire l'autonomia di tali mezzi anche in caso di mancanza di stazioni di rifornimento di gas naturale o biometano in forma liquida.

Tra i mezzi pesanti in grado di sfruttare LNG o LBG vi sono anche quelli impiegati per la raccolta dei rifiuti, come gli autocompattatori. In questo elaborato, infatti, si valuta la possibilità di sfruttare il biogas, sottoprodotto della raccolta differenziata, per alimentare i veicoli necessari per la raccolta stessa, in un'ottica di economia circolare.

### 3.1.2 Produzione di LBG

Definito l'impiego del biometano nel settore dei trasporti, vengono di seguito presentate le tecnologie che possono essere sfruttate per produrre LBG, oltre al trattamento di separazione criogenica, già esposto nel Capitolo 2. La separazione criogenica è infatti l'unica tecnologia di upgrading in grado di fornire direttamente biometano in forma liquida. Se per effettuare l'upgrading vengono sfruttati altri trattamenti, è necessaria una liquefazione del CBG a valle degli stessi.

Per alimentare il biometano ai sistemi di liquefazione è necessario che le concentrazioni di CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O nel gas alimentato al sistema siano rispettivamente inferiori a 25 ppm<sub>v</sub>, 4 ppm<sub>v</sub> e 1 ppm<sub>v</sub>; se tali concentrazioni non dovessero essere rispettate si avrebbero problemi di formazione di ghiaccio secco e di corrosione delle

apparecchiature. Se le tecnologie di upgrading impiegate per ottenere biometano non consentono il rispetto dei valori presentati, è necessaria l'installazione di successivi trattamenti per la rimozione di  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , a monte del sistema di liquefazione. (19)

Le tecnologie maggiormente applicate per la liquefazione del biometano possono essere divise in due categorie: cicli ad anello chiuso e cicli ad anello aperto. Entrambe hanno lo scopo di fornire al gas temperatura e pressione necessarie per la sua liquefazione; la differenza è data dal refrigerante impiegato per ridurre la temperatura del gas negli scambiatori di calore: nel primo caso si usa un agente refrigerante esterno, nel secondo una parte del flusso gassoso alimentato al sistema.

#### Liquefazione ad anello chiuso

In questi sistemi il refrigerante utilizzato circola in continuo in un circuito separato da quello in cui è presente il biometano, come rappresentato in Figura 16.

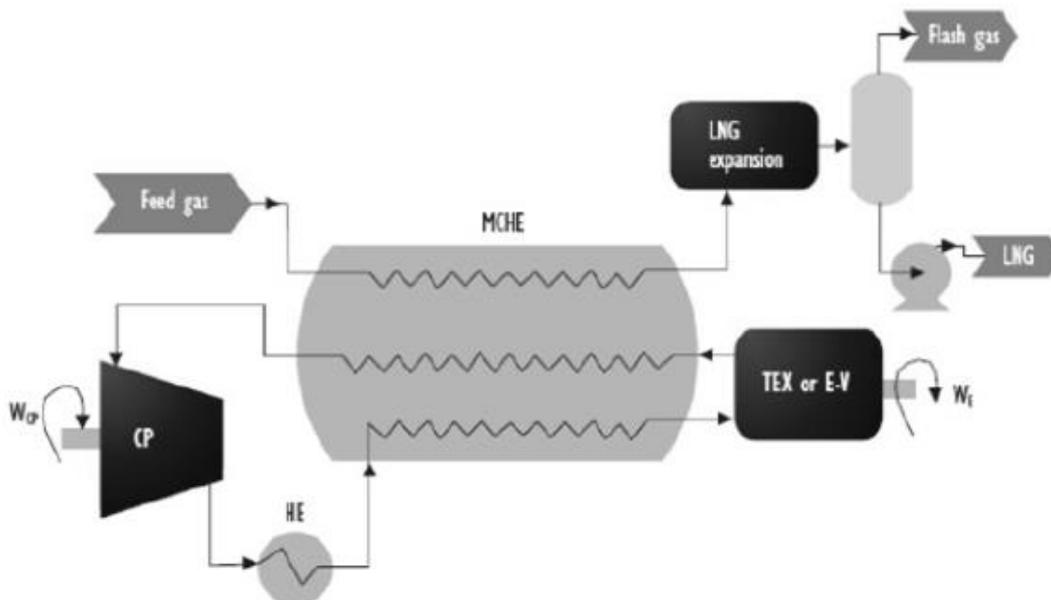


Figura 16. Schema di processo di un sistema di liquefazione del metano ad anello chiuso (19, 24, 25)

Il refrigerante viene per prima cosa alimentato ad un compressore (CP) e successivamente ad uno scambiatore di calore (HE), i quali comprimono il gas e ne abbassano la temperatura, prima che questo venga ulteriormente raffreddato nello scambiatore criogenico (MCHE). Successivamente si ha un ulteriore abbassamento della temperatura dell'agente refrigerante, ottenuto mediante una turbina di

espansione (TEX); il refrigerante viene quindi nuovamente alimentato al MCHE, al fine di raffreddare il flusso di biometano in ingresso al sistema.

Il biometano viene alimentato direttamente al MCHE, dove viene raffreddato e in parte condensato; la vera e propria fase di condensazione, che fornisce come output LBG, si ha in uscita dal MCHE, dove il metano liquefa per espansione. Il biometano liquido estratto viene avviato ad una colonna di evaporazione rapida che consente di separare eventuali gas disciolti nella fase liquida.

I refrigeranti maggiormente utilizzati in questo tipo di processi sono:  $N_2$  (Brayton cycle), oppure una miscela di  $N_2$ ,  $CH_4$  e altri idrocarburi (mixed-refrigerant cycle).

#### Liquefazione ad anello aperto

I sistemi ad anello aperto presentano uno schema più semplice, in quanto il refrigerante impiegato è dato da parte del gas trattato. Il biometano viene alimentato ad un compressore (CP) e successivamente raffreddato in uno scambiatore di calore (HE). Viene poi avviato ad una turbina di espansione (TEX), in cui si espande. L'espansione del gas, contemporanea ad una diminuzione della temperatura, consente la sua condensazione. Anche in questo caso è prevista una finale colonna di evaporazione rapida, a valle della quale si ottiene biometano in forma liquida. (19, 24, 25)

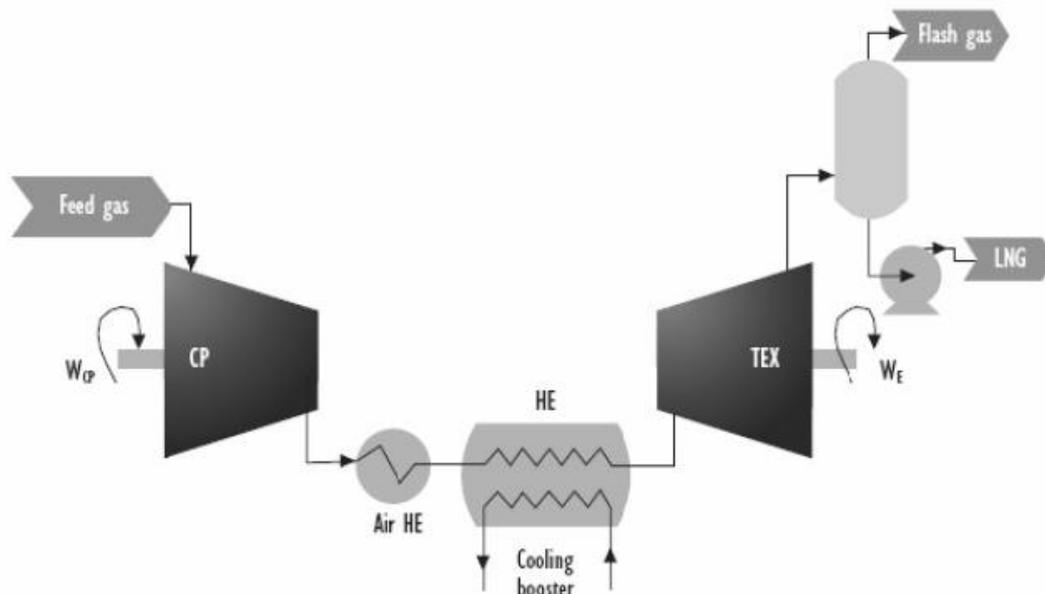


Figura 17. Schema di processo di un sistema di liquefazione del metano ad anello aperto (19, 24, 25)

## 3.2 Anidride carbonica

L'anidride carbonica derivante dall'upgrading del biogas, nel caso della FORSU, è di origine biogenica e non fossile; le emissioni di CO<sub>2</sub> di origine biogenica non vengono considerate negli inventari delle emissioni del carbonio, pertanto una loro riduzione può essere considerata come un'emissione negativa, quindi da sottrarre alle emissioni totali. Generalmente la CO<sub>2</sub> da upgrading viene rilasciata in atmosfera ma, per le ragioni appena presentate, è di recente interesse la possibilità di sfruttare tecnologie che ne consentano il riutilizzo (CCR – Carbon Capture and Recycling), al fine di ridurre la *carbon footprint* (letteralmente “impronta di carbonio”) dei processi di digestione anaerobica della FORSU. (26) Un'altra opzione potrebbe essere lo stoccaggio dell'anidride carbonica in adeguate formazioni geologiche (CCS – Carbon Capture and Storage); tale pratica è quella convenzionalmente utilizzata per stoccare grosse quantità di CO<sub>2</sub> di origine fossile. Si tratta di un vero e proprio immagazzinamento del gas, mediante diversi meccanismi chimici e fisici, in formazioni geologiche che non avrebbero altri usi pratici, quali acquiferi salini, profondità oceaniche e precedenti riserve di olio o gas naturale. (27) Il problema, nel caso di anidride carbonica da biogas, è il trasporto della stessa dagli impianti di digestione anaerobica ai siti utilizzabili per lo scopo, generalmente poco distribuiti sul territorio. Per tale ragione il CCS non viene considerata come opzione valida per avere emissioni negative di CO<sub>2</sub> da questo tipo di trattamenti, lasciando quindi spazio al CCR. (26)

Nei paragrafi seguenti vengono presentate alcune forme di potenziale riutilizzo dell'anidride carbonica:

- Ricircolo alla digestione anaerobica;
- Utilizzo nell'industria chimica: sintesi di urea, acido salicilico e polimeri;
- Altri impieghi: bevande gassate, estintori e ghiaccio secco.

È da tener presente che il CCS consente un'effettiva rimozione della CO<sub>2</sub> dall'atmosfera, finché questa non viene nuovamente estratta e riutilizzata; il CCR comporta più che altro un significativo ritardo dell'emissione di anidride carbonica, salvo alcune eccezioni. (28) Nello specifico, un processo in grado di sequestrare in maniera definitiva l'anidride carbonica è quello di polimerizzazione, che sfrutta la CO<sub>2</sub> come co-monomero, in quanto stabilizza la stessa in un prodotto di sintesi. (29, 30) Il ricircolo alla digestione anaerobica, sebbene non siano presenti considerazioni di questo tipo in letteratura, potrebbe essere visto anch'esso come una rimozione di CO<sub>2</sub>,

in quanto questa non viene avviata ad un processo differente ma rimane ciclicamente all'interno del sistema. Situazione differente si ha, ad esempio, per la sintesi dell'urea: l'impiego della stessa come fertilizzante comporta un'emissione di anidride carbonica in atmosfera; il carbonio, infatti, non viene completamente assimilato dalle piante e pertanto viene rilasciato sotto forma di CO<sub>2</sub>. (31) Infine anche gli impieghi di uso più comune non consentono una rimozione definitiva dell'anidride carbonica dall'ambiente.

Il riutilizzo della CO<sub>2</sub> è infine una possibilità di guadagno per i gestori degli impianti di digestione anaerobica, in termini sia di pubblica immagine sia economici, poiché consente lo sfruttamento commerciale di un altro sottoprodotto di processo che andrebbe altrimenti perso. (32)

### 3.2.1 Ricircolo alla digestione anaerobica

Una delle opzioni di riutilizzo dell'anidride carbonica studiate è il ricircolo della stessa alla digestione anaerobica, in particolare in alimento ai digestori, come rappresentato in Figura 18. L'idea di questo tipo di riutilizzo è evitare di emettere la CO<sub>2</sub> in atmosfera e, contemporaneamente, aumentare la resa di produzione di biometano dei processi di digestione anaerobica.

Il meccanismo attraverso cui la CO<sub>2</sub> possa aumentare la produzione di metano deve ancora essere studiato in maniera approfondita. Alcuni studi riportano infatti che questa intervenga nel processo di formazione dell'acido acetico, combinandosi con composti riducenti, quali l'idrogeno (33, 34); altri riportano invece che il ruolo sia quello di reagire con l'idrogeno a formare direttamente metano, nella fase di metanogenesi idrogenotrofa (35).

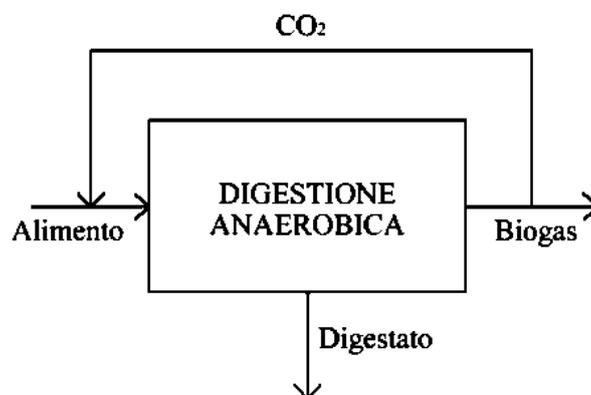


Figura 18. Schema di un processo di DA con ricircolo della CO<sub>2</sub>.

Studi a scala di laboratorio, svolti con reattori *batch*, riscontrano un incremento della produzione di metano dovuto al ricircolo di CO<sub>2</sub>, specialmente nelle prime 48 ore successive l'iniezione. (36) Dai risultati delle prove, riportati in Tabella 2, si osserva un incremento delle rese di produzione di biogas e di metano, in relazione alla quantità di solidi volatili (VS) alimentati ai digestori. In particolare le rese di produzione appena citate subiscono incrementi fino al 13,2% e 13,3% rispettivamente, in confronto ad un digestore in cui non viene iniettata anidride carbonica. Si osserva infine come il 50% circa di tali rese venga raggiunto nelle 48 ore successive l'iniezione.

Tabella 2 - Risultati iniezione CO<sub>2</sub> nei digestori a scala di laboratorio. <sup>a</sup> Control digester; <sup>b</sup> digesters enriched with yCO<sub>2</sub> = 0,3; <sup>c</sup> digesters enriched with yCO<sub>2</sub> = 0,6; <sup>d</sup> digesters enriched with yCO<sub>2</sub> = 0,9. (36)

|  | Food waste    |                 |                   |                   |                   |
|--|---------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|  | Mixture to AD | DC <sup>a</sup> | D0.3 <sup>b</sup> | D0.6 <sup>c</sup> | D0.9 <sup>d</sup> |
| <i>Liquid phase</i>  |               |                 |                   |                   |                   |
| pH   | 7.6 ± 0.0     | 8.4 ± 0.0       | 8.4 ± 0.0         | 8.4 ± 0.0         | 8.4 ± 0.0         |
| <i>Removal efficiencies</i>  |               |                 |                   |                   |                   |
| TS (%)   | -             | 16.6 ± 0.7      | 17.2 ± 0.2        | 16.0 ± 0.5        | 17.3 ± 1.1        |
| VS (%)   | -             | 26.1 ± 0.1      | 25.6 ± 0.1        | 25.4 ± 1.8        | 26.0 ± 0.8        |
| sCOD (%)   | -             | 22.7 ± 6.4      | 33.2 ± 12.9       | 16.1 ± 3.3        | 21.7 ± 2.3        |
| <i>Biogas and methane yields</i>   |               |                 |                   |                   |                   |
| CH <sub>4</sub> yield (ml CH <sub>4</sub> (g VS) <sup>-1</sup> )               | -             | 172 ± 12        | 186 ± 8           | 182 ± 1           | 195 ± 6           |
| % of the CH <sub>4</sub> yield achieved during the first 48 hours of digestion | -             | 47 ± 3          | 49 ± 0            | 48 ± 0            | 46 ± 2            |
| Biogas yield (ml biogas (g VS) <sup>-1</sup> )                                 | -             | 267 ± 13        | 281 ± 8           | 279 ± 3           | 303 ± 9           |
| % of the biogas yield achieved during the first 48 h of digestion              | -             | 52 ± 3          | 53 ± 0            | 53 ± 0            | 52 ± 1            |
| Average CH <sub>4</sub> content in the biogas (%)                              | -             | 68 ± 1          | 70 ± 1            | 69 ± 1            | 69 ± 0            |
| <i>Enhancement of ADs enriched with CO<sub>2</sub></i>                         |               |                 |                   |                   |                   |
| Increase in normalised CH <sub>4</sub> yield (%)                               | -             | -               | 8.0               | 5.5               | 13.3              |
| Increase in CH <sub>4</sub> production during the first 24 h (%)               | -             | -               | 14.4              | 11.1              | 16.3              |
| Increase in biogas yield (%)   | -             | -               | 5.1               | 4.5               | 13.2              |

A scala pilota invece, introducendo la CO<sub>2</sub> nei digestori attraverso una preliminare fase di solubilizzazione della stessa, i risultati riportati sono differenti: la resa di produzione di biometano non subisce significative variazioni in seguito all'iniezione di anidride carbonica, probabilmente a causa della variabilità naturale del processo biologico. In particolare è stata riscontrata una resa di produzione di metano pari a 0,53 ± 0,16 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub> kg<sub>vs</sub><sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> nel digestore senza iniezione di CO<sub>2</sub> e pari a 0,56 ± 0,13 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub> kg<sub>vs</sub><sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> in quello in cui è stata alimentata anidride carbonica. Inoltre, in questo studio, è stato osservato un notevole incremento della concentrazione di H<sub>2</sub> all'interno del digestore: da un valore medio di 129 ± 44 ppm ad uno di 320 ± 153 ppm. Questi ultimi valori potrebbero essere importanti per valutare in maniera più approfondita il

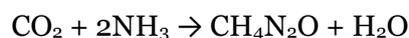
ruolo che l'anidride carbonica iniettata può avere, all'interno del processo di digestione anaerobica. (26)

I casi presentati sottolineano come sia ancora necessario uno studio approfondito del ricircolo ai digestori dell'anidride carbonica estratta dall'upgrading del biogas, prima di poter impiegare questo processo su larga scala. Sicuramente un vantaggio di tale ricircolo è dato dalla possibilità di impiegare la CO<sub>2</sub> direttamente in situ, senza necessità di trasporto della stessa.

### **3.2.2 Utilizzo nell'industria chimica**

Nell'ambito dell'industria chimica, sebbene l'utilizzo di anidride carbonica per la sintesi organica sia largamente discusso, l'effettivo impiego si restringe a pochi processi, tra cui sintesi di urea e acido salicilico, di seguito riportati a scopo esemplificativo. (32) Si riporta inoltre un esempio in cui la CO<sub>2</sub> viene impiegata nella produzione di polimeri, processo per ora presente alla sola scala pilota. (29)

L'urea viene utilizzata nell'industria chimica per la produzione di fertilizzanti, grazie al suo elevato contenuto di azoto (46%). Si sintetizza a partire da anidride carbonica e ammoniaca, secondo la seguente reazione:



L'impiego di urea come fertilizzante comporta però un'emissione di anidride carbonica in atmosfera: il carbonio in essa contenuto, non essendo un nutriente per le piante, viene rilasciato in atmosfera, sotto forma di CO<sub>2</sub>. Per tale ragione in questo caso si ha un semplice ritardo nell'emissione, non un'effettiva rimozione. (31)

L'acido salicilico consente invece la produzione dell'acido acetilsalicilico, principio attivo degli analgesici, farmaci di largo impiego. Anche in questo caso la sintesi coinvolge l'anidride carbonica e la reazione è la seguente:



Per quanto riguarda l'industria chimica, i processi presentati richiedono elevati quantitativi di anidride carbonica, fornendo delle potenziali vie di riutilizzo della CO<sub>2</sub> derivante dall'upgrading del biogas. (32, 37)

Nella produzione di polimeri, l'anidride carbonica può essere sfruttata come monomero nella polimerizzazione. L'Università di Tokyo ha sviluppato una strategia di

polimerizzazione che consente la co-polimerizzazione di CO<sub>2</sub> e butadiene, superandone le barriere termodinamiche e cinetiche. Questo meccanismo di riutilizzo dell'anidride carbonica è particolarmente interessante, in quanto consente di sequestrare la stessa dall'atmosfera in maniera stabile, all'interno dei polimeri prodotti. (29, 30)

### **3.2.3 Altri impieghi**

La CO<sub>2</sub> può essere riutilizzata anche per impieghi di uso più comune, se liquefatta e rivenduta sul mercato; è necessaria una rimozione delle eventuali impurezze presenti, dovute all'estrazione da processi di upgrading.

Può ad esempio essere impiegata nell'industria alimentare, per produrre bevande gassate. Tale pratica è poco utilizzata specialmente perché riscontra malcontenti dovuti all'origine della CO<sub>2</sub> stessa, ossia i rifiuti. (38)

L'anidride carbonica in forma liquida può essere utilizzata anche come agente estinguente per gli estintori perché, in quanto gas inerte, ha il ruolo di impedire il contatto tra materiale combustibile e comburente. Estintori di questo tipo vengono normalmente utilizzati per incendi generati da combustibili liquidi o gassosi e nel caso siano presenti apparecchiature elettriche.

Come ghiaccio secco, ossia in forma solida, la CO<sub>2</sub> presenta ulteriori possibili impieghi: per le macchine del fumo, nell'ambito dello spettacolo, o come agente refrigerante per il trasporto e/o lo stoccaggio di prodotti surgelati, ecc.

In tutti gli impieghi appena descritti l'anidride carbonica non viene sequestrata in maniera stabile o definitiva e si tratta quindi di un ritardo nella sua emissione, come descritto in precedenza.

Si fa presente che gli impieghi dell'anidride carbonica presentati non sono gli unici esistenti; tra gli altri ve ne sono di potenzialmente interessanti, ma ancora in fase di studio e per lo più riprodotti solamente a scala di laboratorio. Un esempio è dato dalla conversione fotocatalitica della CO<sub>2</sub> in metano o altri idrocarburi, ottenuta sfruttando nanotubi in biossido di titanio.

---

# **CAPITOLO 4**

## **SCENARI AL 2030**

Nei capitoli precedenti sono stati presentati i trattamenti necessari per ottenere biometano e anidride carbonica dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani, nonché i loro potenziali riutilizzi. In questo capitolo lo scopo è stimare i quantitativi di biometano e CO<sub>2</sub> potenzialmente ottenibili nel 2030 in Italia e calcolare le emissioni negative che il loro riutilizzo può comportare, al fine di confrontarle con le emissioni di GHG a livello italiano.

Per calcolare le quantità di biometano e di CO<sub>2</sub> producibili, ci si è basati sugli andamenti della produzione di rifiuti e della percentuale di raccolta differenziata, proiettati al 2030. Note tali quantità, sono state valutate le emissioni negative, confrontate poi con quelle di GHG a livello italiano, per il medesimo anno, sia totali e sia riferite al solo settore di gestione dei rifiuti.

### **4.1 Trend di raccolta differenziata**

I quantitativi di biometano e di anidride carbonica producibili sono stati ottenuti tramite proiezione degli andamenti della produzione di rifiuti e della raccolta differenziata. Per stimare le quantità di rifiuti prodotti e di frazione organica raccolta, nel 2030, si è fatto riferimento ai rapporti sui rifiuti urbani elaborati da ISPRA negli ultimi anni (39-43). In particolare sono stati utilizzati i dati osservati negli anni dal

2004 al 2015, inerenti: produzione di rifiuti, percentuale di raccolta differenziata e percentuale di frazione organica all'interno della stessa. I trend per gli anni dal 2016 al 2030 sono stati estrapolati mediante regressione lineare, sfruttando un apposito foglio di calcolo.

In primo luogo è stato valutato l'andamento della produzione di rifiuti solidi urbani (RSU). Come si può notare in Figura 19, la produzione di RSU stimata presenta un trend decrescente negli anni, raggiungendo nel 2030 un valore pari a 26.094 t anno<sup>-1</sup>. Si sottolinea che l'andamento presentato risulta ottimistico, in quanto è probabile che la produzione di RSU tenda a stabilizzarsi, piuttosto che diminuire.

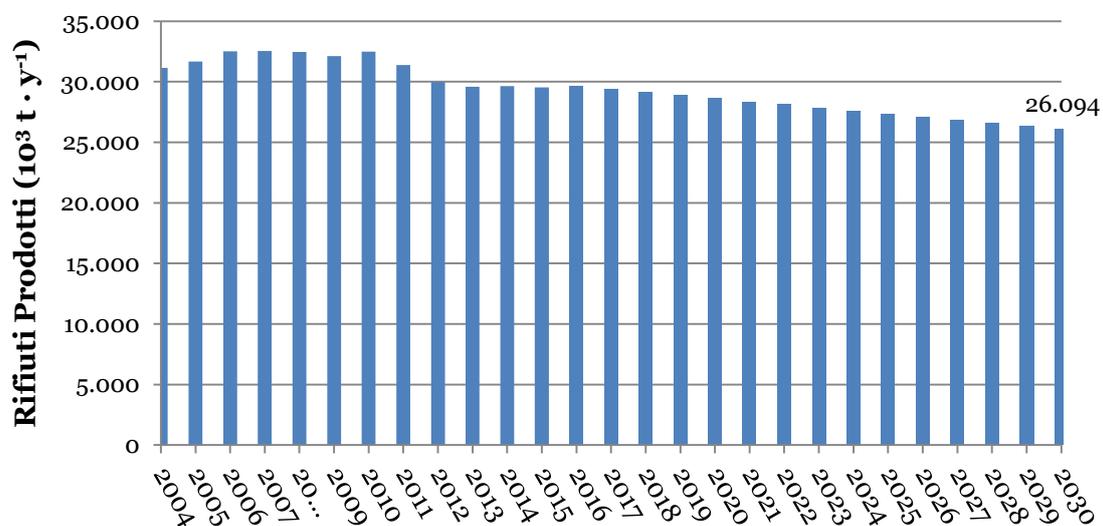


Figura 19. Andamento della produzione di RSU in Italia. Valori stimati per gli anni dal 2016 in poi.

In secondo luogo sono state effettuate le stime per il quantitativo di rifiuti urbani sottoposti a raccolta differenziata. In questo caso il trend è stato estrapolato per i valori percentuali noti, dove per valore percentuale si intende il rapporto tra la quantità di RSU differenziati e quelli complessivamente prodotti. Il trend è stato estrapolato per regressione lineare fino al 2027, basandosi sempre sui dati riferiti al periodo 2004-2015. Dal 2027 in poi, il valore percentuale di RSU differenziati è stato mantenuto costante, in quanto risulta maggiormente veritiera una percentuale di raccolta differenziata che non superi il 75%; infatti, se anche i restanti valori fossero stati ottenuti per regressione lineare si sarebbe arrivati, al 2030, ad avere percentuali di raccolta differenziata dell'82% circa.

In Figura 20 è rappresentato l'andamento riscontrato per le percentuali appena presentate. È possibile osservare come la percentuale stimata di rifiuti differenziati

cresca con il passare degli anni e che la soglia percentuale minima del 50%, da raggiungere entro il 2020, secondo la Direttiva 2008/98/CE, venga rispettata, con un valore per tale anno pari al 58,7%.

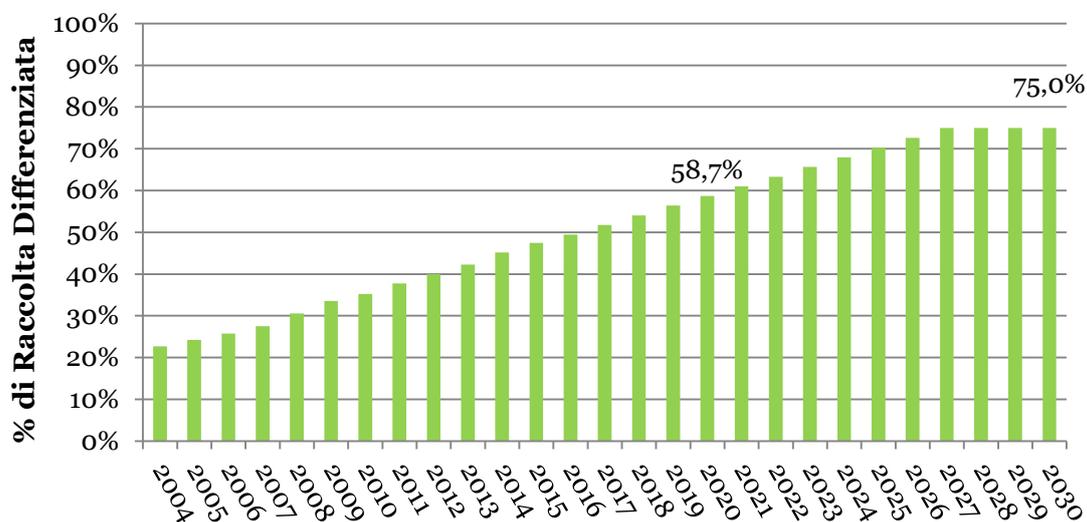


Figura 20. Andamento della percentuale di raccolta differenziata in Italia. Valori stimati per gli anni dal 2016 in poi.

Noti i valori percentuali, sono state calcolate le tonnellate di rifiuti differenziati ogni anno, applicando il valore percentuale ottenuto alla massa di RSU prodotti.

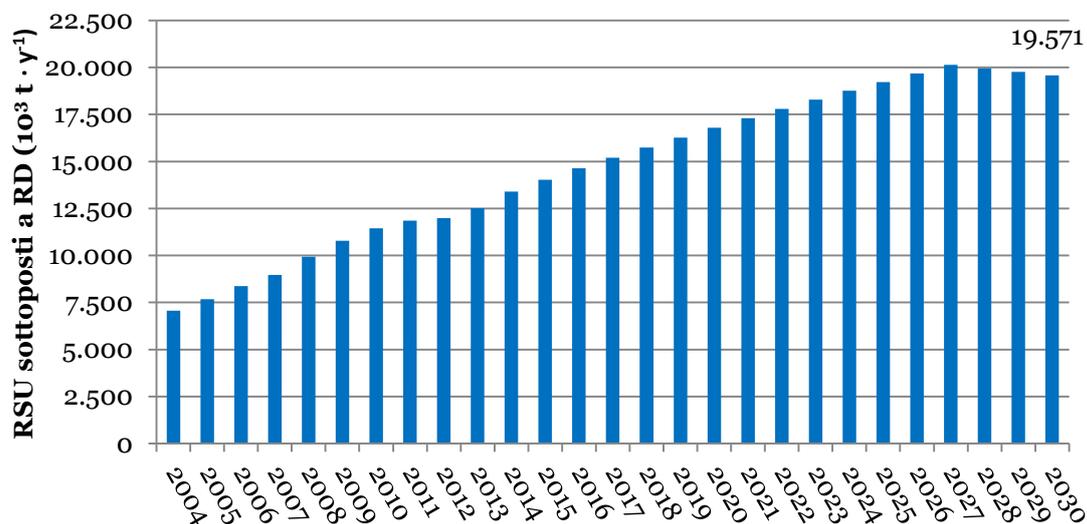


Figura 21. Andamento della raccolta differenziata in Italia. Valori stimati per gli anni dal 2016 in poi.

Come si può osservare in Figura 21 l'andamento è crescente fino al 2027 e successivamente decrescente, fino ad un valore pari a 19.570.811 t anno<sup>-1</sup> per il 2030; la

ragione di tale inversione del trend è l'applicazione di una percentuale costante di raccolta differenziata, pari al 75%, come sopra indicato, ad un quantitativo di RSU prodotti che va diminuendo.

Stimate le quantità di rifiuti avviati a raccolta differenziata, è infine possibile stimare la percentuale di frazione organica in essi contenuta, quindi il rapporto tra i rifiuti differenziati di tipo organico e il totale dei rifiuti differenziati.

In questo caso si è ipotizzato che la frazione organica non possa superare un valore percentuale pari al 45%, osservabile, secondo le stime svolte, dal 2017; un ulteriore incremento porterebbe infatti ad una composizione della raccolta differenziata poco veritiero: il quantitativo totale di rifiuti sottoposti a raccolta differenziata deve essere ripartito tra le diverse frazioni, quali carta, vetro, plastica, organico, ecc. Se la frazione organica superasse il 45%, le percentuali delle altre frazioni dovrebbero diminuire, implicando un'elevata raccolta della FORSU, a fronte di una scarsa raccolta delle altre componenti dei RSU. In Figura 22 si riporta l'andamento percentuale presentato.

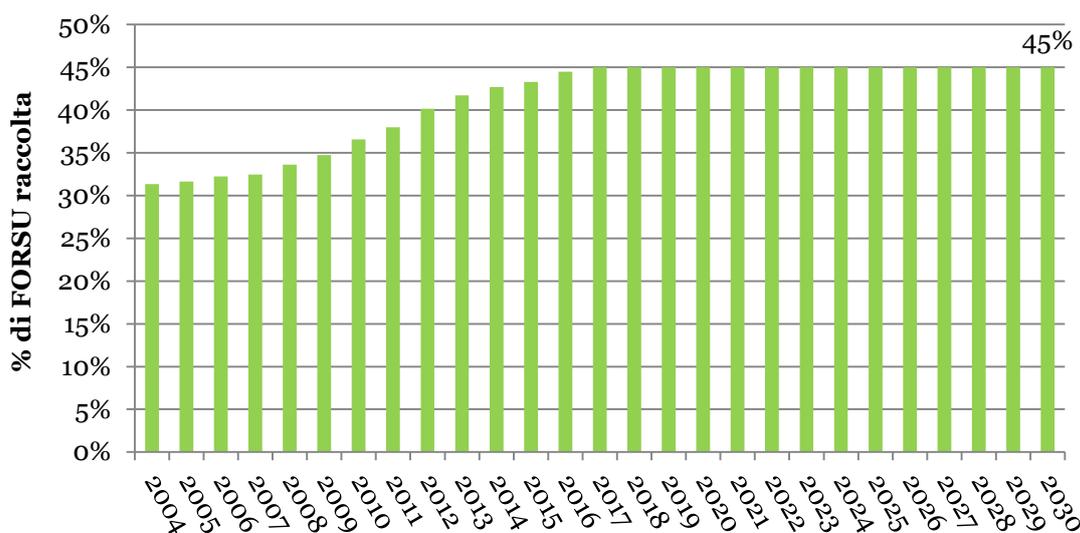


Figura 22. Andamento della percentuale di FORSU rispetto al totale di raccolta differenziata, in Italia. Valori stimati per gli anni dal 2016 in poi.

Per valutare le tonnellate di FORSU raccolte annualmente, le percentuali appena presentate sono state applicate alle tonnellate di rifiuti differenziati. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 23; come si può notare, i quantitativi stimati di FORSU raccolta aumentano negli anni, fino al 2027, anno in cui raggiungono 9.061.796 tonnellate; dal 2028 l'andamento diventa decrescente, sempre a causa della diminuzione della

produzione di RSU, fino ad arrivare a 8.806.865 tonnellate di FORSU raccolta nel 2030.

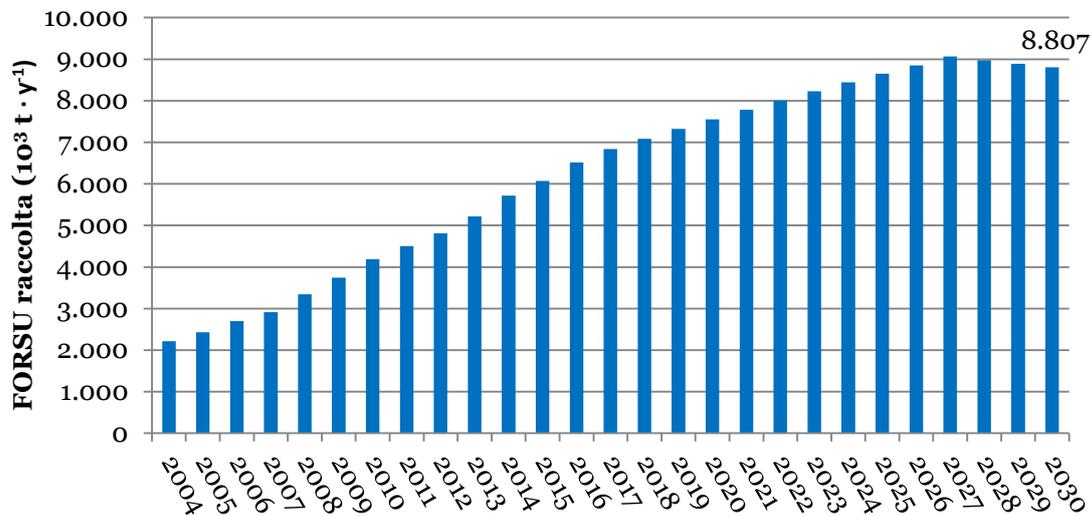


Figura 23. Andamento della raccolta di FORSU in Italia. Valori stimati per gli anni dal 2016 in poi.

In Tabella 3 sono riassunte le quantità di rifiuti prodotti, rifiuti sottoposti a raccolta differenziata e FORSU raccolta, stimate per l'anno 2030. La massa di FORSU riportata in Tabella 3 è il valore cui si fa riferimento per valutare la quantità di biogas producibile nel 2030.

Tabella 3 – Sintesi dei risultati ottenuti per l'anno 2030. RSU: Rifiuti Solidi Urbani, RD: Raccolta Differenziata, FORSU: Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani.

| Anno | RSU prodotti<br>(10 <sup>3</sup> t y <sup>-1</sup> ) | RD<br>(%) | RD<br>(10 <sup>3</sup> t y <sup>-1</sup> ) | FORSU<br>(%) | FORSU<br>(10 <sup>3</sup> t y <sup>-1</sup> ) |
|------|--|-----------|--|--------------|---|
| 2030 | 26.094   | 75%       | 19.571                                     | 45%          | 8.807   |

## 4.2 Produzione di biometano e anidride carbonica

Per calcolare la quantità di biogas ottenibile da gestione anaerobica nel 2030, è stato ipotizzato che tutta la FORSU raccolta venga avviata a tale trattamento.

Da letteratura è noto che la digestione anaerobica consente di produrre mediamente 100-150 m<sup>3</sup> di biogas, per tonnellata di FORSU alimentata. Ai fini di

questo elaborato è stato ipotizzato che la produzione di biogas sia pari a 130 m<sup>3</sup>, per tonnellata di FORSU. Dato che, dalle stime effettuate, vengono alimentate a trattamento circa 8.806.865 t di frazione organica, si osserva una produzione di biogas pari a 1.144.892.417 m<sup>3</sup>, nell'arco di un anno.

Tabella 4 – Produzione di biogas da FORSU stimata per l'anno 2030.

| Anno | FORSU alimentata a DA<br>(t y <sup>-1</sup> ) | Biogas Prodotto<br>(m <sup>3</sup> y <sup>-1</sup> ) |
|------|---|--|
| 2030 | 8.806.865                                     | 1.144.892.417  |

È stata inoltre ipotizzata la seguente composizione del biogas prodotto: 65% metano e 35% anidride carbonica; tali percentuali sono state ipotizzate sulla base dei dati, presenti in letteratura, inerenti la composizione media del biogas derivante da digestione anaerobica della FORSU. Si tratta comunque di un'ipotesi semplificativa, in quanto non è stato tenuto conto della percentuale di impurezze generalmente presenti nel biogas, al fine di facilitare i calcoli successivi.

Per ricavare il volume di biometano prodotto, è stato tenuto presente che le diverse tecnologie di upgrading, presentate nel Capitolo 2, comportano delle perdite dello stesso durante il trattamento, diverse per ogni singola tecnologia. In Tabella 5 è riportata l'entità di tali perdite, espressa in valori percentuali rispetto al volume di biometano contenuto nel biogas alimentato a trattamento.

Tabella 5 – Perdite di metano riscontrate in letteratura per le diverse tecnologie di upgrading (44)

|                   | Scrubbing<br>con acqua | Scrubbing<br>con<br>composti<br>organici | PSA   | Scrubbing<br>con<br>ammine | Tecnologia<br>a<br>membrane | Separazione<br>criogenica |
|-------------------|------------------------|--|-------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| perdite di metano | 2,00%                  | 4,00%                                    | 4,20% | 4,10%                      | 10,00%                      | 0,65%                     |

Si può osservare come la tecnologia a membrane comporti le maggiori perdite di biometano: mediamente il 10% del metano originariamente contenuto nel biogas va perso, poiché parte dello stesso riesce a permeare attraverso le membrane impiegate per il trattamento. La separazione criogenica, al contrario, presenta le perdite minori: neanche l'1% di metano contenuto nel biogas viene perso durante l'upgrading. Lo

scrubbing con acqua risulta essere la seconda migliore tecnologia, dopo la separazione criogenica, per entità delle perdite, con un valore medio pari al 2%. Infine, le perdite di biometano derivanti da trattamenti di scrubbing con composti organici, scrubbing con ammine e Pressure Swing Adsorption sono tra loro simili, con valori mediamente attorno al 4%. Ovviamente maggiori sono le perdite di metano durante l'upgrading del biogas, minore è la quantità di biometano utilizzabile a valle di tale trattamento. Per questa ragione la tecnologia che si può considerare maggiormente efficiente, in termini di produzione di biometano, è la separazione criogenica, tenendo comunque presente che tale tecnologia è quella maggiormente dispendiosa, sia dal punto di vista economico, sia da quello gestionale.

I quantitativi di biometano in uscita dall'upgrading del biogas variano dunque in funzione della tecnologia impiegata, a parità di volumetrie in ingresso. In Tabella 6 sono riportate le quantità di biometano utilizzabili, calcolate sulla base dell'ipotetico quantitativo di metano contenuto nel biogas e sulle perdite presentate per le diverse tecnologie di upgrading.

Tabella 6 – Quantitativi di biometano prodotto dai trattamenti di upgrading del biogas.

| <b>Tecnologia di upgrading</b>  | <b>Biometano prodotto<br/>(m<sup>3</sup> y<sup>-1</sup>)</b> | <b>Biometano prodotto<br/>(kg y<sup>-1</sup>)</b> |
|---------------------------------|--|---|
| Scrubbing con acqua             | 729.296.469  | 520.926.050                                       |
| Scrubbing con composti organici | 714.412.868  | 510.294.906                                       |
| PSA                             | 712.924.508  | 509.231.791                                       |
| Scrubbing con ammine            | 713.668.688  | 509.763.348                                       |
| Tecnologia a membrane           | 669.762.064  | 478.401.474                                       |
| Separazione criogenica          | 739.342.900  | 528.102.072                                       |

Come diretta conseguenza dell'osservazione fatta sulle percentuali di metano perso durante il trattamento, la maggiore produzione di biometano si ha nel caso in cui venga sfruttata la separazione criogenica, con valori pari a 739.342.900 m<sup>3</sup> anno<sup>-1</sup>; la produzione minima si ha invece con la tecnologia a membrane, per la quale si osserva una produzione pari a 669.762.064 m<sup>3</sup> anno<sup>-1</sup>. I valori espressi in termini di massa di

biometano prodotto sono stati ottenuti in funzione della densità dello stesso, che risulta pari a circa 0,71 kg m<sup>3</sup>.

Analogamente a quanto svolto per calcolare la quantità di biometano producibile, è possibile valutare quanta anidride carbonica potrebbe essere riutilizzata. In questo caso, non essendo note in letteratura le perdite di anidride carbonica che si hanno durante i diversi trattamenti di upgrading del biogas, è stato ipotizzato che il quantitativo di CO<sub>2</sub> in uscita da tali trattamenti sia pari a quello in ingresso. Di conseguenza, ricordando l'ipotesi di un contenuto di CO<sub>2</sub> nel biogas pari al 35%, si hanno a disposizione 400.712.346 m<sup>3</sup> anno<sup>-1</sup> di anidride carbonica. A far la differenza tra le tecnologie di upgrading, in questo caso, sono le percentuali di purezza con cui la CO<sub>2</sub> può essere estratta dai diversi processi, come verrà presentato in dettaglio nel Paragrafo 4.4.

### **4.3 Biometano e mezzi di raccolta dei rifiuti**

Le quantità di biometano producibili sono state calcolate, in primo luogo, al fine di valutare se queste possano essere sufficienti per alimentare a LBG i mezzi di raccolta dei rifiuti, in circolazione in Italia nel 2030; in secondo luogo, sono state utilizzate per determinare quanto influisca, sulle emissioni di GHG a livello italiano, la sostituzione del gasolio con il biometano liquido, come riportato nel Paragrafo 4.5.

Per valutare la fattibilità dell'alimentazione a LBG dei mezzi di raccolta dei rifiuti sono stati, per prima cosa, calcolati i chilometri che tali mezzi potrebbero complessivamente percorrere con i quantitativi di biometano riportati in Tabella 6. Da letteratura è noto che i mezzi alimentati a LBG necessitano mediamente di 0,28 kg di metano per chilometro percorso (45). Per mezzo di tale valore, è stato dunque possibile ricavare il chilometraggio sopra citato; i risultati ottenuti sono presentati in Tabella 7. Come si può osservare dai valori riportati in Tabella 6 e Tabella 7, maggiori sono le quantità di biometano prodotte, maggiore è il numero di chilometri percorribili.

Sempre da Tabella 7, si può osservare che le tecnologie di upgrading che consentono una maggiore autonomia dei mezzi sono la separazione criogenica e lo scrubbing ad acqua pressurizzata. Facendo riferimento al caso migliore, ossia alla massima produzione di biometano, che si ottiene effettuando l'upgrading del biogas

mediante separazione criogenica, i chilometri complessivamente percorribili, in un anno, sono 1.886.078.827.

Tabella 7 – km percorribili dai mezzi di raccolta dei rifiuti con il biometano prodotto nel 2030.

| <b>Tecnologia di upgrading</b>  | <b>Chilometri percorribili<br/>(km y<sup>-1</sup>)</b> |
|---------------------------------|--|
| Scrubbing con acqua             | <b>1.860.450.177</b>                                   |
| Scrubbing con composti organici | 1.822.481.806  |
| PSA                             | 1.818.684.969  |
| Scrubbing con ammine            | 1.820.583.387  |
| Tecnologia a membrane           | 1.708.576.693  |
| Separazione criogenica          | <b>1.886.078.827</b>                                   |

Per valutare se tutti i mezzi di raccolta dei rifiuti presenti in Italia possano essere alimentati a LBG, i chilometri percorribili, riportati in Tabella 7, sono stati confrontati con i chilometri che tale flotta di mezzi dovrebbe percorrere, per raccogliere gli oltre 26 milioni di rifiuti prodotti nel 2030. È stato ipotizzato che i mezzi di raccolta dei rifiuti percorrano mediamente 30 km per tonnellata di rifiuti raccolti; tale valore deriva da due diverse analisi sui sistemi di raccolta dei rifiuti (46, 47), in cui la media del chilometraggio per tonnellata, pesata sulle frazioni merceologiche costituenti i RSU nel loro complesso, risulta circa pari a 40 km t<sup>-1</sup>, in un caso, e 20 km t<sup>-1</sup>, nell'altro. Trattandosi di dati riferiti a province differenti, è stato considerato che il primo valore possa costituire il caso peggiore, in cui la percorrenza è elevata, il secondo quello migliore. È stato dunque preso il valor medio tra i due appena presentati, in quanto in Italia gli scenari sono fra loro differenti: la distribuzione sul territorio delle diverse modalità di raccolta dei rifiuti e degli impianti di trattamento o smaltimento degli stessi, non è infatti omogenea.

Supponendo dunque che i mezzi di raccolta debbano percorrere mediamente 30 km per tonnellata di rifiuti e, ricordando che per il 2030 è stata stimata una produzione di RSU pari a 26.094.414 t, il chilometraggio complessivo risulta pari a 782.832.422 km, per il 2030. Confrontando questo chilometraggio, con quello ottenuto dalla produzione di biometano, si può osservare come il biometano a disposizione, sotto le ipotesi fatte, sia più che sufficiente ad alimentare l'intera flotta italiana di mezzi di raccolta dei rifiuti; questo si osserva anche nel caso di produzione di biometano minima, data dall'upgrading con tecnologia a membrane.

È stato infine osservato che, sotto le medesime ipotesi, sarebbe sufficiente avviare a digestione anaerobica il 27% circa della FORSU raccolta, per soddisfare la richiesta di biometano dei soli mezzi di raccolta dei rifiuti.

## 4.4 Anidride carbonica riutilizzabile

Come già detto nel Paragrafo 4.2, per calcolare la quantità di anidride carbonica a valle del trattamento di upgrading è stato ipotizzato che non si abbiano perdite durante il processo e che quindi il volume di CO<sub>2</sub> in uscita sia pari a quello in ingresso. È stato dunque ipotizzato che le diverse tecnologie impiegate per effettuare l'upgrading, presentate nel Capitolo 2, siano in grado di consentire il riutilizzo delle medesime quantità di CO<sub>2</sub>. A variare, in funzione del processo impiegato, è la purezza del flusso contenente anidride carbonica estraibile dal processo. La purezza di tale flusso è riportata in Tabella 8, espressa come percentuale, in volume, di anidride carbonica presente, rispetto all'intero flusso estratto.

Tabella 8 – Purezza del flusso contenente CO<sub>2</sub> estraibile dalle diverse tecnologie di upgrading. (44)

|  | Scrubbing<br>con acqua | Scrubbing<br>con<br>composti<br>organici | PSA | Scrubbing<br>con<br>ammine | Tecnologia<br>a<br>membrane | Separazione<br>criogenica |
|--|------------------------|--|-----|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Purezza del flusso<br>contenente CO <sub>2</sub> | 85%                    | n.d.                                     | 93% | 92%                        | n.d.                        | 98%                       |

Si può osservare come, tra i valori noti, la purezza maggiore si abbia nel caso in cui venga sfruttata la separazione criogenica, tecnologia che è risultata come maggiormente efficiente anche in termini di produzione di biometano. In questo caso si osserva una purezza del flusso contenente anidride carbonica pari al 98%; si ricorda inoltre che la CO<sub>2</sub> viene estratta dalla separazione criogenica direttamente in forma liquida, fattore che ne consente una più facile distribuzione, senza necessità di processi di liquefazione a valle.

Per quanto riguarda i processi di scrubbing fisico, in uscita dal trattamento si ottiene aria arricchita di anidride carbonica, poiché nella fase di desorbimento è necessario utilizzare un gas che consenta lo strippaggio della CO<sub>2</sub>, assorbita durante il processo, al fine di recuperare il liquido di lavaggio; per tale ragione la purezza del flusso estratto si limita a raggiungere un valore pari all'85%, se l'upgrading avviene mediante scrubbing con acqua pressurizzata.

Nel caso di Pressure Swing Adsorption il problema nel recupero della CO<sub>2</sub> è dovuto al fatto che, per effettuare lo spurgo del sistema, successivo al deadsorbimento, deve essere impiegato parte del biogas già trattato, ragione per cui è maggiore la probabilità di presenza di metano all'interno del gas estratto. Nonostante questo si riscontrano discrete percentuali di CO<sub>2</sub> nel flusso in uscita, con un valore pari al 93%.

Lo scrubbing con ammine prevede, a valle del processo, la rimozione mediante condensazione del contenuto di vapore acqueo che, assieme alla CO<sub>2</sub>, costituisce il gas esausto; per tale motivo la percentuale di purezza del flusso gassoso estratto raggiunge il 93%.

I possibili riutilizzi della CO<sub>2</sub>, presentati nel Capitolo 3, richiedono una purezza dell'anidride carbonica alimentata pari almeno al 99%. È quindi importante prestare attenzione alla purezza della stessa, ottenibile in uscita dai trattamenti di upgrading: maggiore è il contenuto di impurezze nel flusso estratto, più è onerosa la sua depurazione, al fine di ottenere anidride carbonica riutilizzabile.

È stato quindi possibile concludere che: tutte le tecnologie di upgrading presentate nell'elaborato sono teoricamente impiegabili per ottenere anidride carbonica, riutilizzabile nelle forme presentate nel Capitolo 3; a variare è la purezza con cui il flusso viene estratto dal sistema e quindi la necessità di trattamenti di affinamento a valle, che permettano di ottenere un flusso costituito per il 99% da CO<sub>2</sub>. La tecnologia che si presenta come maggiormente efficiente, anche in questi termini, è la separazione criogenica, che allevia il carico sui possibili trattamenti di affinamento successivi, grazie ad un contenuto di CO<sub>2</sub> nel flusso estratto già pari al 98%.

## **4.5 Emissioni evitate**

Noto che il biometano può essere impiegato in sostituzione dei combustibili tradizionali e, noto che l'anidride carbonica da upgrading del biogas può essere riutilizzata nelle forme presentate nel Capitolo 3, l'interesse ultimo di questo elaborato è valutare il quantitativo di emissioni di GHG che tali riutilizzi potenzialmente consentono.

Lo scopo è valutare quante emissioni di GHG si possono evitare con lo sfruttamento delle componenti del biogas, quindi le quantità di CO<sub>2</sub> equivalente che possono essere conteggiate in negativo, negli inventari di emissione. Il confronto viene

svolto, per il caso italiano nel 2030, sia rispetto alle emissioni di GHG totali, sia rispetto a quelle dovute esclusivamente alla gestione dei rifiuti.

L'EEA ha pubblicato le proiezioni future delle emissioni di GHG a livello europeo, riportando tali previsioni anche per i singoli stati membri. (48) Per quanto riguarda l'Italia, nel 2030, si prospettano emissioni complessive di GHG pari a circa 404,5 Mt di CO<sub>2 eq</sub>. Per la sola gestione dei rifiuti le emissioni dovrebbero invece raggiungere le 11,7 Mt di CO<sub>2 eq</sub>, pari a quasi il 3% di quelle totali.

Le emissioni contate come negative sono, sia quelle dovute all'impiego di biometano in sostituzione del gasolio, sia quelle dovute al riutilizzo dell'anidride carbonica.

Le emissioni evitate grazie all'impiego di biometano in sostituzione del gasolio, sono state calcolate ricordando che: il primo emette 45 g di CO<sub>2 eq</sub>, per chilometro percorso dai mezzi, il secondo 150 g di CO<sub>2 eq</sub>, come già presentato in Figura 2. Se i mezzi di raccolta dei rifiuti percorressero i 782.832.422 km, previsti per il 2030, sfruttando il diesel come combustibile, emetterebbero circa 117.425 t di CO<sub>2 eq</sub>; se venissero invece alimentati a LBG, le emissioni sarebbero pari a 35.227 t di CO<sub>2 eq</sub>. In questo caso è stato quindi riscontrato un apporto di emissioni negative pari a 82.197 t di CO<sub>2 eq</sub>, dato dalla differenza dei due valori sopra riportati.

Per l'anidride carbonica, è stato invece ipotizzato che tutta la CO<sub>2</sub> estratta dai processi di upgrading venga riutilizzata, quindi che l'intera produzione, stimata per il 2030, pari a 787.114 t di CO<sub>2</sub>, venga contata come emissione negativa.

Nel complesso sono state dunque osservate emissioni negative per un totale di 869.311 t di CO<sub>2 eq</sub>. Sottraendo le emissioni appena presentate al totale delle emissioni di GHG previste per il 2030, in Italia, si ottiene un valore delle emissioni complessive pari a 403.630.689 t di CO<sub>2 eq</sub>, che comporta una riduzione dello 0,21%. Svolgendo il medesimo calcolo, in riferimento alle emissioni imputabili alla sola gestione dei rifiuti, il risultato è di 10.830.689 t di CO<sub>2 eq</sub>, con una riduzione, rispetto alle previsioni, del 7,43%. In Tabella 9 sono riassunti i risultati ottenuti.

Tabella 9 – Sintesi dei risultati ottenuti per le emissioni di GHG.

| Anno | Emissioni di GHG totali previste (Mt CO <sub>2</sub> eq) | Emissioni di GHG da gestione RSU previste (Mt CO <sub>2</sub> eq) | Emissioni negative calcolate (t CO <sub>2</sub> eq) | % di riduzione sul totale | % di riduzione per il settore RSU |
|------|--|---|---|---------------------------|-----------------------------------|
| 2030 | 404,5  | 11,7  | 869.311   | 0,21%                     | 7,43%                             |

In conclusione si può quindi affermare che, sotto le ipotesi presentate, l'impiego di biometano e anidride carbonica derivanti dal trattamento della FORSU, può ridurre le emissioni di GHG della gestione dei rifiuti, apportando un contributo, seppur minimo, anche alle emissioni italiane complessive, previste per il 2030.

---

## CONCLUSIONI

La produzione di biometano e anidride carbonica dal trattamento della FORSU è un processo ormai noto. L'interesse è crescente verso i possibili impieghi che tali componenti del biogas possono presentare, in linea con i principi di economia circolare e al fine di ridurre le emissioni di GHG.

L'impiego di biometano da FORSU costituisce una buona alternativa ai combustibili tradizionali, per l'alimentazione dei mezzi pesanti, soprattutto in termini di emissioni di GHG. Il suo impiego è ancora più efficiente se in forma liquida (LBG), consentendo, sotto opportune ipotesi, il funzionamento dell'intera flotta di mezzi pesanti impiegata per la raccolta dei rifiuti in Italia, nel 2030. Allo stesso modo, anche l'impiego dell'anidride carbonica da FORSU consente di ottenere dei miglioramenti, in termini di emissioni: il riutilizzo della stessa porta ad avere emissioni di CO<sub>2</sub> negative, che possono essere sottratte agli inventari di emissione, sia complessivi, sia del solo settore di gestione dei rifiuti.

Il caso migliore osservato è quello di upgrading del biogas effettuato mediante separazione criogenica, poiché questa consente la maggiore produzione di biometano e il maggiore recupero di anidride carbonica. Si ricorda che l'aspetto negativo dell'impiego di tale tecnologia è dato dagli elevati costi e dagli oneri gestionali non indifferenti.

Supponendo quindi di alimentare a digestione anaerobica tutta la FORSU raccolta nel 2030, in Italia, secondo le stime effettuate, si può osservare una riduzione delle emissioni di GHG italiane, pari allo 0,21% sul totale e pari al 7,43% su quelle inerenti la sola gestione dei rifiuti.

---

## Bibliografia

1. EEA. Air quality in Europe — 2016 report. 2016.
2. eurostat. Energy, transport and environment indicators. Energy, transport and environment indicators. 2013.
3. eurostat. Energy, transport and environment indicators 2016 edition. 2016.
4. Concawe. Renewable fuels: looking ahead to 2020. 2014.
5. DIRETTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO, del 23 aprile 2009, sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modifica e successiva abrogazione, delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE, (Testo rilevante ai fini del, SEE). DIRETTIVE.
6. Ao Xia, Jun Cheng, Jerry D. Murphy. Innovation in biological production and upgrading of methane and hydrogen for use as gaseous transport fuel . Biotechnology advances. 2015 Dec 23,.
7. Börjesson P, Berglund M. Environmental systems analysis of biogas systems—Part I: Fuel-cycle emissions. Biomass and Bioenergy. 2006;30(5):469-85.
8. Edwards Robert, Larivé Jean-Francois, Rickeard David, Weindorf Werner. Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the european context . 2014.
9. Edwards Robert, Larivé Jean-Francois, Rickeard David, Weindorf Werner. Summary of energy GHG balance of individual pathways . WELL-TO-TANK Appendix 2. 2014.
10. Edwards R, Godwin S, Krasenbrink A, Huss A, Maas H, Hass H, et al. Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context. . 2013;26027.
11. APAT. Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi . 2008. Report No.: 1.

12. Bauer F, Persson T, Hulteberg C, Tamm D. Biogas upgrading – technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2013 Sep;7(5):499-511.
13. Bauer Fredric, Hulteberg Christian, Persson Tobias, Tamm Daniel. Biogas upgrading – Review of commercial technologies. 2013.
14. Augelletti R, Conti M, Annesini MC. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. *Journal of Cleaner Production*. 2017 Jan;140:1390-8.
15. Fouad R.H. Abdeen, Maizirwan Mel, Mohammed Saedi Jami, Sany Izan Ihsan, Ahmad Faris Ismail. A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading . *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2016;16(4):F0002.
16. Zhao Q, Leonhardt E, MacConnell C, Frear C, Chen S. Purification technologies for biogas generated by anaerobic digestion . 2010.
17. Kadam R, Panwar NL. Recent advancement in biogas enrichment and its applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;73:892-903.
18. Scholz M, Melin T, Wessling M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013 Jan;17:199-212.
19. Johansson Nina. Production of liquid biogas, LBG, with cryogenic and conventional upgrading technology - Description of systems and evaluations of energy balances . 2008.
20. Pettersson A, Wellinger A. Biogas upgrading technologies : developments and innovations. 2009.
21. In cinque anni (2012-2016) gli autocarri a metano in circolazione sono cresciuti del 29,2% [Internet].; 2017 []. Available from: <http://www.federmetano.it/in-cinque-anni-2012-2016-gli-autocarri-a-metano-in-circolazione-sono-cresciuti-del-292/>.
22. Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti. Conto nazionale delle infrastrutture e dei trasporti. 2014.
23. José Luis Pérez Souto, Massimo Ferrera, Nadège Leclercq, Mark Matchett, Ingemar Magnusson. LNG Trucks Euro V technical solutions. 2014.
24. Jonsson S, Westman J. Cryogenic biogas upgrading using plate heat exchangers [dissertation]. Chalmers University of Technology, Göteborg; 2011.

- 
25. Bailon Laura, Hinge Jorgen. Overview of biogas technologies for production of liquid transport fuels  
. Bonn: BICC; 2012 Dec.
26. Fernández YB, Green K, Schuler K, Soares A, Vale P, Alibardi L, et al. Biological carbon dioxide utilisation in food waste anaerobic digesters. *Water research*. 2015 Dec 15;;87:467-75.
27. Leung DY, Caramanna G, Maroto-Valer MM. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014 Nov;39:426-43.
28. Budzianowski WM. Negative carbon intensity of renewable energy technologies involving biomass or carbon dioxide as inputs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012 Dec;16(9):6507-21.
29. Longo Luca. Il problema CO2. 2015 Jun.
30. Koji Nakano, Mitsuru Nakamura, Kyoko Nozaki. Alternating Copolymerization of Cyclohexene Oxide with Carbon Dioxide Catalyzed by (salalen)CrCl Complexes. *Macromolecules*. 2009 Aug 21,.
31. Urea production is not carbon sequestration  
[Internet].; 2016 [updated Apr 22,; ]. Available from:  
<https://ammoniaindustry.com/urea-production-is-not-carbon-sequestration/>.
32. Centi Gabriele, Perathoner Siglinda. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels  
. *Catalysis today*. 2009.
33. Francioso O, Rodriguez-Estrada MT, Montecchio D, Salomoni C, Caputo A, Palenzona D. Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175(1):740-6.
34. Salomoni C, Caputo A, Bonoli M, Francioso O, Rodriguez-Estrada MT, Palenzona D. Enhanced methane production in a two-phase anaerobic digestion plant, after CO<sub>2</sub> capture and addition to organic wastes. *Bioresource technology*. 2011 Jun;102(11):6443-8.
35. Alimahmoodi M, Mulligan CN. Anaerobic Bioconversion of Carbon Dioxide to Biogas in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2008 Jan 1;;58(1):95-103.
36. Fernandez Y, Soares A, Villa R, Vale P, Cartmell E. Carbon capture and biogas enhancement by carbon dioxide enrichment of anaerobic digesters treating sewage sludge or food waste. *Bioresource Technology*. 2014 May 1;;159:1-7.

37. Song C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*. 2006 Jun 30;115(1-4):2-32.
38. Zorn Stefan. Vorlufige Gliederung Markt- und Machbarkeitsstudie zur Biogas Aufrüstung. 2005 Jan.
39. Rapporto Rifiuti 2004. 2004.
40. Rapporto Rifiuti Urbani Ed.2009 n.108 . 2009. Report No.: 2.
41. Rapporto Rifiuti Urbani Ed.2012 n.163. 2012.
42. Rapporto Rifiuti Urbani Ed.2014 n.202 . 2014.
43. Rapporto Rifiuti Urbani Ed.2016 n. 252 . 2016.
44. Sun Q, Li H, Yan J, Liu L, Yu Z, Yu X. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015 Nov;51:521-32.
45. Manuel J, Rodriguez S. European LNG/L-CNG technology . *Bio-based and Applied Economics*. 2015 Jan 1;4(3):318.
46. Barcellesi A. La gestione dei rifiuti urbani nella Provincia di Piacenza: analisi del ciclo di vita dei possibili scenari evolutivi. [dissertation]. Politecnico di Milano; 2008.
47. Brea V. Valutazione sperimentale di diverse modalità di raccolta dei rifiuti urbani. [dissertation]. Politecnico di Milano; 2006.
48. Projected greenhouse gas emissions from Member States, Norway and Switzerland [Internet].; 2016 [updated Nov; ]. Available from: [https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/projected-greenhouse-gas-emissions-from#tab-googlechartid\\_chart\\_11](https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/projected-greenhouse-gas-emissions-from#tab-googlechartid_chart_11).