



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi tecnico-economica del processo di upgrading del biogas mediante Pressure Swing Adsorption

M.C. Annesini, R. Augelletti, I. Fabriani, M. A. Murmura, L. Turchetti



Report RdS/2012/301

ANALISI TECNICO-ECONOMICA DEL PROCESSO DI UPGRADING DEL BIOGAS MEDIANTE PRESSURE SWING ADSORPTION

M.C. Annesini, R. Augelletti, I. Fabriani, M.A. Murmura

Università di Roma La Sapienza

L. Turchetti

Università Campus Biomedico

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

Sommario	3
Introduzione	4
Considerazioni preliminari	6
Biometano per l'immissione nella rete gas	6
Upgrading del biogas mediante PSA	8
Generalità sul processo di PSA	8
PSA per l' upgrading del biogas	11
Parametri di performance	12
Dati di riferimento per l'analisi tecnico-economica	13
Modello per la simulazione del funzionamento di una unità di upgrading mediante adsorbimento in modalità PSA	14
Impostazione generale	14
Ipotesi del modello	15
Equazioni di bilancio di materia	16
Cinetica di adsorbimento e approssimazione LDF	18
Implementazione del modello per le diverse fasi del ciclo	20
Fase di alimentazione ad alta pressione	21
Fase di depressurizzazione (blow-down)	21
Fase di spurgo	22
Fase di equalizzazione della pressione	22
Implementazione del modello per un sistema multi-bed	23
Integrazione numerica	23
Valutazione del consumo energetico	24
Simulazione del funzionamento di una singola colonna e analisi dell'influenza delle variabili di progetto.	26
Definizione del processo	26
Materiale adsorbente	26
Sequenza di fasi nel ciclo	27
Ciclo base	28
Analisi dell'influenza delle variabili di progetto	32
Modalità di pressurizzazione	32
Pressione massima e minima	32
Durata delle singole fasi del ciclo	34
Simulazione del funzionamento di un sistema multibed	37
Ciclo A (senza equalizzazione di pressione)	37
Descrizione del ciclo	37
Ciclo con uno step di equalizzazione (Ciclo B)	44
Ciclo con due step di equalizzazione (ciclo C)	45

Ciclo con uno step di equalizzazione e alimentazione prolungata (ciclo D)	48
Confronto tra i diversi cicli	52
Confronto con un processo a membrana	53
Processi a membrana per l'upgrading del biogas	53
Impianti di upgrading a membrana realizzati in Europa	55
Sperimentazione presso ENEA Trisaia	56
Valutazioni economiche del processo di upgrading basato sulla PSA	60
Costi di capitale	61
Costi di esercizio	64
Costo di upgrading del biometano	64
Pre-trattamenti, post-trattamenti e immissione in rete	66
Immissione in rete	68
Conclusioni	69
Riferimenti bibliografici	71
Abbreviazioni ed acronimi	75
A - Fornitori di impianti di upgrading di biogas mediante PSA	76
B - Performance di impianti di upgrading mediante tecnologia PSA in esercizio	78
C - Modello di simulazione di una colonna di adsorbimento in modalità PSA, operante in condizioni adiabatiche	80
D - Cinetica di adsorbimento in una particella	81
Trasporto nei macropori	82
Cinetica di adsorbimento in presenza di resistenza nei macropori e nei micropori	83
E - Approssimazione LDF	84
F - Equilibrio di adsorbimento e influenza sulle performance di un ciclo di PSA	86
G - Carbon Molecular Sieve	89
H - Altri materiali adsorbenti utilizzati per l'upgrading del biogas	90
Metal–Organic Frameworks (MOFs)	93
Titanio silicati (ETS-4)	93
I - Descrizione del funzionamento della colonna di adsorbimento (Ciclo A)	94
L - Valutazione dei costi di capitale	99

Sommario

La Pressure Swing Adsorption (PSA) è una tecnologia diffusamente applicata l'upgrading del biogas a biometano, soprattutto per impianti di relativamente piccola potenzialità.

In questo studio viene presentato un modello di simulazione dinamica che descrive il funzionamento di unità multibed di PSA, a partire dalla conoscenza dell'equilibrio e della cinetica di adsorbimento dei due componenti da separare (anidride carbonica e metano) sul materiale adsorbente utilizzato, e consente di valutarne parametri sintetici di performance quali la purezza del biometano prodotto, il recupero di metano, la produttività, i consumi energetici. Il modello è stato utilizzato per analizzare diversi cicli e condizioni operative: in particolare, a partire da un ciclo base, con le classiche fasi di pressurizzazione, alimentazione/adsorbimento ad alta pressione (3-5 atm), blow-down e spurgo sotto vuoto (0.1 atm), sono stati studiati cicli che includono step di equalizzazione della pressione, in modo da ridurre i consumi energetici e migliorare il recupero del metano; per ogni sequenza sono riportati i risultati di diversi test run, modificando le variabili di progetto in modo da ottenere una specifica di purezza >97% (come richiesto attualmente per il gas naturale immesso nella rete gas italiana) con un recupero elevato (>85%) e consumi energetici bassi.

Lo studio effettuato indica che, a partire da biogas al 50% di metano, è possibile ottenere la specifica di purezza richiesta con recuperi intorno al 90% e consumi di energia del 2.5-3% del contenuto energetico del biometano ottenuto; il recupero aumenta e il consumo energetico all'1.5-2% se il biogas ha un contenuto di metano del 65%.

Sulla base dei dimensionamenti effettuati si è stimato un costo per un impianto di upgrading di circa 530 Nm³/h di biogas (potenzialità corrispondente all'ottenimento di 1 MW_{e1}) intorno ai 1200-1600 k €, tenendo conto dell'ammortamento del capitale, degli oneri finanziari e dei costi di esercizio, un costo del biometano ottenuto di 0.25 /Nm³, per un biogas al 50% di metano, o inferiore a 0.2 /Nm³ se si alimenta l'impianto con un biogas al 65% di CH₄. Questo costo deve essere aggiunto al costo di produzione del biogas, al costo del pretrattamento del biogas per la rimozione di umidità e inquinanti (in particolare H₂S) e tutti i costi relativi all'immissione in rete. E' inoltre necessario considerare il problema della destinazione dell'off-gas, che ha un contenuto di metano dall'8 al 18% e dal quale dovrebbe essere recuperata energia termica.

Un confronto con la tecnologia a membrana, sviluppato facendo in particolare riferimento ai risultati ottenuti da ENEA Trisaia, indica che la PSA consente di ottenere recuperi maggiori con consumi energetici più bassi; nel caso della separazione con membrana i consumi energetici vanno dal 4.4 % (recupero del 75%) al 5.8% se si vuole ottenere un recupero del 94.5% (in questo caso, però il biometano è reso alla pressione di 31 atm).

Introduzione

Lo sviluppo di tecnologie legate alla produzione ed all'utilizzo del biogas è un elemento importante che può fornire un contributo concreto al raggiungimento degli obiettivi posti a livello Europeo dalla Direttiva 2009/28/CE e dal Consiglio del 23 aprile 2009 sulla promozione delle energie da fonti rinnovabili per il 2020 (20-20-20).

A oggi il biogas è utilizzato prevalentemente per combustione diretta in caldaia con produzione di energia termica, in motori a combustione interna per la produzione di energia elettrica e, soprattutto in sistemi di cogenerazione per la produzione combinata di energia termica e elettrica (CHP). Un'alternativa che sta diventando sempre più interessante è quella della valorizzazione biogas, trasformandolo con un processo di upgrading in un gas assimilabile al gas naturale (biometano) che può essere utilizzato per autotrazione o può essere immesso nella rete di distribuzione del gas. In Germania parallelamente a un continuo aumento del numero di impianti di produzione di biogas installati (che sono passati da 2500 nel 2006 a circa 7000 nel 2011) e della potenza elettrica ottenuta dal biogas (da 1100 MW_{el} nel 2005 a 2700 MW_{el} nel 2011), sta rapidamente crescendo la percentuale di biogas trasformato in biometano e immesso nella rete gas: dal 2007 al 2011 il rapporto tra il biogas utilizzato per la produzione di biometano e immesso in rete e il biogas utilizzato per la produzione di energia elettrica è passato dallo 0.3% a più del 9% [7]. In Italia, dove il biogas da effluenti zootecnici, matrici agricole e agroindustriali è diventato una realtà significativa, appare particolarmente interessante la prospettiva della upgrading del biogas per l'immissione in rete, considerato che la rete italiana del gas naturale rappresenta la rete energetica più capillare e capiente esistente in Europa.

Propedeutico alla creazione di una filiera energetica legata appunto al biogas è dunque lo sviluppo di tecnologie che consentano di raffinare (upgrading) a biometano il biogas prodotto localmente, rimuovendo cioè l'elevato contenuto di CO₂ (35-45%) ed i contaminanti presenti.

Diverse sono le tecnologie utilizzate e consolidate per l'upgrading; un'analisi delle tecnologie esistenti non basate su membrane è stata presentata nell'ambito dell'Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA nell'anno 2011[2], mentre le tecnologie basate su membrane sono state presentate dal gruppo di lavoro dell'Università della Calabria nell'ambito dello stesso Accordo [9].

Tra le tecnologie non basate su membrane, la PSA (Pressure Swing Adsorption) è quella che suscita maggiore interesse per la semplicità impiantistica, la compattezza delle apparecchiature, i costi d'investimento non elevati che rendono il processo adatto a anche agli impianti di piccola capacità. Impianti di upgrading con potenzialità inferiore a 100 Nm³/h sono stati ad esempio realizzati con questa tecnologia in Svizzera ed Austria [49]

Per questi motivi, è stato stipulato un accordo di collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Roma La Sapienza, per approfondire l'analisi tecnico economica di questa tecnologia per l'upgrading del biogas, confrontandola con i risultati sul processo a membrane, oggetto di una sperimentazione presso ENEA TRISAIA.

Il rapporto sull'attività svolta è articolato come segue: partendo da considerazioni preliminari, necessarie per definire i dati di riferimento per l'analisi tecnico-economica, si illustra il modello di simulazione dinamica del processo di PSA sviluppato nell'ambito dell'accordo di collaborazione; il modello è quindi applicato alla simulazione di una unità costituita da una singola colonna che utilizza Carbon Molecular Sieve come materiali adsorbenti, analizzando in dettaglio il funzionamento dell'apparecchiatura e valutando l'influenza delle variabili di progetto sulla risposta

del sistema. Sulla base dei risultati ottenuti in questa fase, si analizza il funzionamento di un sistema multibed che consente di ottenere una produzione continua di biometano: in particolare vengono individuati alcuni cicli di funzionamento e, per ognuno di essi, vengono determinate le performance del sistema per diversi valori delle variabili di progetto. A conclusione dell'analisi tecnica, viene riportato un confronto tra il processo di upgrading mediante PSA e un processo a membrana, facendo riferimento, in particolare, ai risultati del modello di simulazione dinamica della PSA e, per i processi a membrana, ai risultati sperimentali ottenuti nell'impianto prototipo operato da ENEA TRISAIA (dati forniti nell'incontro tecnico del 9/7/2012 e riportati nel lavoro [42]). Infine, relativamente all'upgrading mediante PSA, viene riportata un'analisi economica per la valutazione del costo di produzione del biometano da immettere nella rete gas.

Considerazioni preliminari

Biometano per l'immissione nella rete gas

Il biogas, con un contenuto di metano dal 50 al 70%, dopo un trattamento di depurazione, viene normalmente utilizzato:

- bruciandolo direttamente in caldaia per produrre energia termica (rendimento dell'ordine dell'85%), da utilizzare in situ o per il riscaldamento domestico,
- per alimentare motori per la produzione di energia elettrica, con rendimenti dal 30 al 40%
- per alimentare unità di cogenerazione per la produzione combinata di energia elettrica (rendimento 30-40%) e energia termica (rendimento 40-45%)

Un limite è costituito dalla necessità di utilizzare localmente almeno una parte dell'energia prodotta, con le difficoltà determinate dalle richieste di energia fortemente variabili nel tempo e la non convenienza di stoccare il biogas prodotto.

L'alternativa considerata in questo studio è la depurazione e l'arricchimento del biogas in metano per ottenere un gas (biometano) con caratteristiche paragonabili a quello del gas naturale (vedi Tabella 1), che possa essere immesso nella rete di distribuzione del gas o stoccato ad alta

Tabella 1: Confronto tra la composizione del biogas e del gas naturale

		biogas	gas naturale
Metano	%	50-70	93-98
Etano	%	-	<3
Propano	%	-	<2
Azoto	%	<3	<1
Ossigeno	%	<2	<1
Anidride carbonica	%	25-40	
Acqua	%	2-7	
H ₂ S	%	<1	
Ammoniaca	%	<1	
Silossani		tracce	

pressione e utilizzato per alimentare motori per autotrazione¹.

E' ovvio che lo sviluppo di una tecnologia di upgrading del biogas a biometano per l'immissione in rete è vincolata al raggiungimento di specifiche di qualità minime che garantiscano la possibilità di trasporto nella rete in condizioni di sicurezza e il suo impiego presso tutti i tipi di utilizzatori finali. Le direttive europee (2009/73/CE) mirano infatti a garantire l'accesso non discriminatorio alle reti del gas del biogas, a condizione che l'accesso non ponga problemi di ordine tecnico o di sicurezza.

In molti paesi europei sono state definite le specifiche richieste per l'immissione del biometano nella rete gas: nella Tabella 2 sono riportate le specifiche relative al contenuto di metano e

¹questa alternativa non costituisce oggetto del presente studio

anidride carbonica e all'indice di Wobbe, fermo restando che le normative fissano anche altri limiti sul potere calorifico, il contenuto in CO, O₂, H₂S, zolfo totale, acqua, etc.) Nella stessa Tabella sono riportate le specifiche contenute nella proposta formulata da Biogasmax per una normativa unificata a livello europea, come richiesto dalla Commissione europea vista l'apertura nel 2007 del mercato europeo del gas. .

Tabella 2: Contenuto in CH₄ e CO₂ richiesti per l'immissione del biometano nella rete gas [50, 8]

	CH ₄ , %	CO ₂ , %	Indice di Wobbe, MJ/Sm ³	
Francia		<2 ^c	48,24 – 56,52	42,48 – 46,8
Germania		<6	46,1 – 56,5	37,8 – 46,8
Svizzera	96 (50 ^a)	<6		
Austria	96	<3	46,1-56,6	
Svezia	97 ^b	<5 ^e	43,9 – 47,3	
Olanda		<6 ^d	43.46 – 44.41	
Biogasmax		6-11	45.7-54.7	39.1-44.8

Le normative di Francia, Germania e Olanda e la proposta di Biogasmax prevedono due livelli di qualità

^a per immissioni limitate

^b ±1% o ±2%

^c con margini di flessibilità

^d 10% per l'immissione in reti regionali

^e specifica su CO₂+ O₂+N₂

In Italia non è stata ancora definita una normativa che fissi le specifiche per l'immissione di biogas nella rete; l'Autorità per l'energia elettrica e il gas, infatti, ha previsto l'emanazione delle direttive sulle condizioni tecniche ed economiche per la connessione di impianti di biometano alle reti del gas naturale e, in questa prospettiva, ha pubblicato un documento di consultazione in cui sono riportati i primi orientamenti dell'Autorità in materia [3].

A oggi, si possono comunque prendere in considerazione le specifiche fissate per il gas naturale circolante in rete [60], in parte riassunte nella Tabella 3

Si nota che, considerando il biometano composto da CH₄ e CO₂, l'indice di Wobbe risulta univocamente determinato dalla percentuale di metano presente; il limite inferiore dell'indice di Wobbe fissato dalla normativa italiana corrisponde a un contenuto di metano del 96.5% mentre il limite superiore è maggiore dell'indice di Wobbe del metano puro (50.57 MJ/Sm³); in ogni caso, se si raggiunge la specifica sull'anidride carbonica, la specifica sull'indice di Wobbe potrebbe essere raggiunta con l'aggiunta di propano o GPL.

Parallelamente alle specifiche per l'immissione in rete, è opportuno tener presente anche le caratteristiche della rete italiana di distribuzione del gas naturale; la rete è costituita da rete di trasporto nazionale, a valle della quale esistono reti di trasporto regionali e reti di distribuzione locale, che raggiungono il cliente finale. Le condotte per il trasporto e la distribuzione sono classificate in 7 specie, in relazione alla massima pressione di esercizio (vedi Tabella 4): la maggior parte delle condotte di trasporto nazionale sono di 1^a, 2^a e 3^a, mentre le condotte di specie più alta sono caratteristiche delle infrastrutture di distribuzione del gas naturale. L'immissione del

Tabella 3: Specifiche per il gas naturale per l'immissione nella rete gas italiana^a (DM 19/02/2007).

Proprietà	Unità di misura	Range
potere calorifico superiore ^b	MJ/Sm ³	34,95 ÷ 45,28
Indice di Wobbe ^b	MJ/Sm ³	47,31 ÷ 52,33
ossigeno	mg/Sm ³	≤ 0.6
Anidride carbonica	% vol	≤ 3
Idrogeno solforato	mg/Sm ³	≤ 6.6
Zolfo totale	mg/Sm ³	≤ 150

^a nella norma viene definita anche la densità relativa all'aria secca, il punto di rugiada dell'acqua e degli idrocarburi

^b Potere calorifico a 15°C ; condizioni standard a 15°C e 101 kPa

biometano in rete dovrebbe avvenire, presumibilmente, a livello locale, nelle condotte di 6^a o 7^a specie.

Upgrading del biogas mediante PSA

Generalità sul processo di PSA

La Pressure Swing Adsorption (PSA) è una tecnologia molto versatile per la separazione di miscele gassose. Concettualmente, il processo si basa su due elementi fondamentali:

- la separazione dei componenti di una miscela gassosa è ottenuta sfruttando la selettività di un solido adsorbente, che può essere determinata dalla differente capacità di adsorbimento dei componenti presenti nel gas sul solido - quindi su una proprietà termodinamica (adsorbenti di equilibrio) -, oppure dalla differente velocità di diffusione dei componenti all'interno delle particelle solide - quindi ad un dato cinetico (adsorbenti cinetici). In alcuni casi, la differenza di velocità di adsorbimento può essere così elevata che la specie che diffonde più lentamente è, di fatto, completamente esclusa dall'adsorbente che agisce come un setaccio consentendo di ottenere elevate specifiche di separazione.
- la rigenerazione del solido adsorbente è ottenuta riducendo la pressione totale in colonna, senza aumentare la temperatura. La rigenerazione mediante depressurizzazione è energeticamente più conveniente di quella ottenuta innalzando la temperatura del letto; inoltre la depressurizzazione è molto più veloce del riscaldamento della colonna e si può operare con cicli molto brevi. Di fatto, la capacità della colonna è data dalla differenza di quantità del componente pesante adsorbito tra le condizioni di pressione corrispondente alla fase di adsorbimento ad alta pressione e le condizioni di pressione nella fase di rigenerazione.

In pratica nella fase di adsorbimento, condotta ad alta pressione, si ottiene in uscita dalla colonna un gas arricchito nel componente "leggero" e purificato dal componente "pesante" (che viene adsorbito preferenzialmente), mentre la corrente gassosa desorbita nella fase di rigenerazione a bassa pressione è arricchita nel componente "pesante". L'operazione viene condotta alternando fasi di adsorbimento e rigenerazione in modo ciclico. Anche se per applicazioni di potenzialità

Tabella 4: Classificazione delle condotte per il trasporto e la distribuzione del gas

	<i>Classificazioni e Descrizione pressioni d'esercizio delle condotte gas</i>
ALTA PRESSIONE >5 bar	1a Specie - pressione massima di esercizio superiore a 24 bar
	2a Specie - pressione massima di esercizio superiore a 12 bar ed inferiore o uguale a 24 bar
	3a Specie - pressione massima di esercizio superiore a 5 bar ed inferiore o uguale a 12 bar
MEDIA PRESSIONE >0,04 ≤5 bar	4a Specie - pressione massima di esercizio superiore a 1,5 bar ed inferiore o uguale a 5 bar
	5a Specie - pressione massima di esercizio superiore a 0,5 bar ed inferiore o uguale a 1,5 bar
	6a Specie - pressione massima di esercizio superiore a 0,04 bar ed inferiore o uguale a 0,5 bar per gas con densità relativa $\leq 0,08$ (gas naturale e gas manifatturato)
BASSA PRESSIONE ≤0,04 bar	7a Specie - pressione massima di esercizio inferiore o uguale a 0,04 bar (40 mbar) per gas con densità relativa $\leq 0,08$ (gas naturale e gas manifatturato)

molto piccola è possibile prevedere un sistema PSA che utilizzi una singola colonna, con un serbatoio di stoccaggio in cui viene accumulato il gas prodotto in modo discontinuo, normalmente la PSA viene realizzata utilizzando più colonne in cui lo stesso ciclo viene riprodotto con un opportuno sfasamento, in modo da emulare un processo continuo.

Il ciclo più semplice, proposto da Skarstrom negli anni '60, prevede quattro fasi:

1. *Pressurizzazione (PR)*: la colonna viene portata in pressione, senza prelevare correnti in uscita.
2. *Alimentazione o adsorbimento (FE)*: il gas da trattare viene alimentato in colonna ad alta pressione, ottenendo in uscita il gas arricchito nel componente leggero;
3. *Blow-down (BD)*: la colonna viene depressurizzata rimuovendo il gas presente nei vuoti della colonna e parte del gas adsorbito;
4. *Spurgo (PU)*: la rimozione del componente pesante viene completata alimentando alla colonna una corrente ricca di componente leggero (in genere una parte del prodotto della fase di alimentazione) a bassa pressione e recuperando in uscita un off-gas ricco nel componente pesante.

Il ciclo può essere implementato con due colonne, che operano sfasate (vedi figura 1):

- nella prima fase, la colonna 1 è pressurizzata fino alla pressione di adsorbimento, mentre nella colonna 2 la pressione viene ridotta fino alla pressione più bassa;

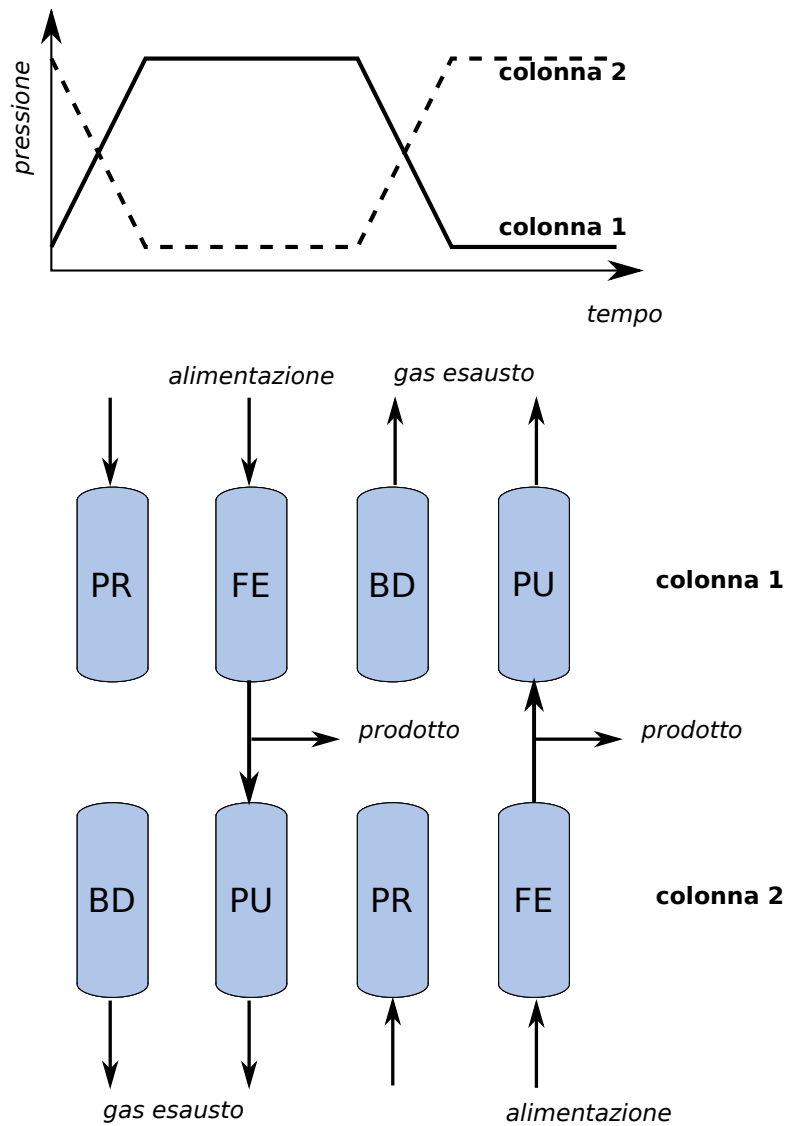


Figura 1: Sequenza di step nel ciclo Skarstrom per un sistema con due colonne: PR pressurizzazione, FE alimentazione, BD blow-down, PU spurgo. Nello schema è indicata la pressurizzazione in equicorrente, mentre il blow-down e lo spurgo sono in controcorrente rispetto all'alimentazione; tuttavia, diverse opzioni sono possibili

- nella seconda fase, la colonna 2 è alimentata con la miscela da separare ad alta pressione ottenendo in uscita un gas arricchito nel componente leggero; in questa fase una parte del gas prodotto viene prelevato come prodotto e una parte viene utilizzato per lo spurgo della colonna 2 alla pressione operativa più bassa.

Le fasi 3 e 4 ripetono le stesse operazioni delle fasi 1 e 2, ma con le colonne scambiate.

Diverse variazioni allo schema descritto sono possibili: ad esempio la pressurizzazione può essere ottenuta utilizzando il gas grezzo da trattare o il prodotto ottenuto nella fase di alimentazione, in equicorrente o in controcorrente rispetto alla fase di alimentazione; per ridurre le perdite con l' off-gas, il blow-down può essere effettuato con una depressurizzazione a stadi, riciclando all'ingresso del processo il gas liberato durante la prima depressurizzazione, che contiene quantità significative del componente leggero; la fase di blow-down di una colonna può essere combinata con la fase di pressurizzazione di un'altra - introducendo quindi una fase di equalizzazione della pressione - riducendo i consumi energetici e migliorando il recupero. Può essere, inoltre, considerata come una variante del processo base la scelta di operare la rigenerazione a pressione inferiore a quella atmosferica (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*, VPSA): questa soluzione può essere vantaggiosa se l'isoterma di adsorbimento del componente pesante è fortemente non lineare e la rigenerazione della colonna può essere ottenuta solo a pressione molto bassa. Un'altra alternativa interessante è quella della *Rapid Pressure Swing Adsorption* (RPSA), che utilizza una sola colonna con particelle di adsorbente molto piccole (ordine di grandezza 100 - 500 μm , con durate del ciclo (3-10 s) molto minori della PSA convenzionale; come risultato, la produttività è molto più alta, ma i consumi energetici sono in genere più elevati.

PSA per l' upgrading del biogas

La separazione CO_2/CH_4 richiesta per l' upgrading del biogas può essere ottenuta abbastanza facilmente con un processo di Pressure Swing Adsorption, con prestazioni che sono condizionate dalle caratteristiche di selettività del materiale adsorbente. Il materiale selezionato deve soddisfare almeno uno dei seguenti due criteri:

- avere una maggiore selettività rispetto la CO_2 : essa risulta maggiormente adsorbita del CH_4 in considerazione del fatto che nella maggior parte dei solidi la CO_2 è in grado di creare legami più forti rispetto al CH_4 . I materiali di questo tipo sono definiti come adsorbenti basati sull'equilibrio o adsorbenti termodinamici in quanto le proprietà di selettività sono dovute alle differenze di forze di interazione tra CO_2 e CH_4 con la superficie.
- i pori del materiale adsorbente possono essere regolati in modo tale che la CO_2 (diametro cinetico di 3,4 Å) possa facilmente penetrare nella loro struttura, mentre molecole più grandi come il CH_4 (diametro cinetico di 3,8 Å) non possano diffondere attraverso di loro a causa di limiti dimensionali. Questi materiali sono definiti come adsorbenti cinetici in quanto la loro selettività è dovuta principalmente a vincoli diffusionali.

I materiali più utilizzati sono i Carbon Molecular Sieve (CMS), che adsorbono preferenzialmente la CO_2 , ma soprattutto hanno una notevole selettività cinetica. In alternativa sono utilizzati o sono stati proposti per l'utilizzazione titanolicati (ETS-4, brevettati dalla Engelhard e commercializzati nella tecnologia "Molecular Gate" dalla Guild Associates Inc., USA), zeoliti 13X (adsorbenti termodinamici), carboni attivi, etc.

Poiché in genere anche l'acido solfidrico e l'acqua vengono adsorbiti sui materiali adsorbenti utilizzati per la separazione CO_2/CH_4 , per non compromettere l'efficienza del processo, nella maggior parte dei casi è necessario che questi componenti vengano rimossi a monte della PSA in apposite unità di desolfurazione e disidratazione: in particolare l'acido solfidrico tende ad adsorbirsi in modo irreversibile sul letto della colonna rendendolo rapidamente inefficiente per l'upgrading.

L'upgrading tramite PSA produce tipicamente un biogas con una purezza in metano del 97% o superiore e, dal punto di vista impiantistico, richiede apparecchiature piuttosto compatte e costi di investimento non molto elevati; pertanto è un processo particolarmente adatto anche per impianti di piccola capacità. Impianti di elevata capacità (fino a $10000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) sono comunque possibili, anche attraverso la combinazione in parallelo di più moduli. Il recupero ottenibile tramite PSA tende ad essere più basso rispetto a quello degli altri processi (in particolare rispetto all'assorbimento con ammine), anche se in alcuni casi sono riportati recuperi elevati [22]. Considerando che il gas impoverito proveniente da un processo di upgrading può contenere dallo 0.2 al 22% di CH_4 , si può pensare, a seconda del contenuto in metano, di bruciarlo, eventualmente dopo miscelazione con il biogas grezzo, in un bruciatore adatto per gas a basso potere calorifico, producendo energia termica da usare per il riscaldamento del digestore o per cogenerazione. L'uso di sistemi di combustione catalitica può essere necessaria per ridurre il tenore di metano nei fumi a valori molto bassi.

Nell'Appendice A sono riportati alcuni fornitori di impianti per l'upgrading del biogas mediante PSA, mentre nell'appendice B vengono riportate le performance di alcuni impianti di upgrading mediante tecnologia PSA, attualmente in esercizio.

Parametri di performance

L'obiettivo di un processo di upgrading è evidentemente quello di ottenere una corrente gassosa ad elevato contenuto di metano (da definire a seconda dell'utilizzazione finale del gas prodotto, p.e. 97% per l'immissione in rete o per autotrazione), operando però con un elevato recupero di CH_4 . D'altra parte, l'economicità di un processo di adsorbimento in modalità PSA dipende dalla quantità di adsorbente da utilizzare per ottenere la separazione². Infine, l'economicità e la valenza ambientale del processo sono condizionati dall'energia richiesta per l'upgrading.

Alla luce di quanto illustrato, si possono definire quattro indicatori delle performance di un processo di upgrading mediante PSA:

Purezza (\mathcal{P}), definita come frazione molare del metano nel gas ottenuto a valle del processo di upgrading

$$\mathcal{P} = (\bar{y}_{\text{CH}_4})_p = \frac{\int_p c_{\text{CH}_4} u|_1 dt}{\int_p c_{\text{CH}_4} u|_1 dt + \int_p c_{\text{CO}_2} u|_1 dt}$$

Recupero (\mathcal{R}), definito come rapporto tra la massa (o moli) di metano nel biogas trattato e quella introdotta nel processo attraverso il biogas grezzo.

$$\mathcal{R} = \frac{\int_p c_{\text{CH}_4} u|_1 dt - \int_r c_{\text{CH}_4} u|_1 dt}{\int_f c_{\text{CH}_4} u|_0 dt}$$

²l'adsorbente non viene consumato se l'adsorbimento viene condotto in modalità PSA, ma la quantità di adsorbente da utilizzare è determinante per le dimensioni delle apparecchiature e quindi il costo di impianto; inoltre l'adsorbente ha una vita limitata e quindi la quantità di adsorbente incide anche sui costi di esercizio.

Produttività, considerata come rapporto tra la portata di metano ottenuta a valle del processo e la massa di adsorbente utilizzato e valutata come

$$PROD = \frac{S}{t_{ciclo} \times M} \left[\int_p c_{CH_4} u|_1 dt - \int_r c_{CH_4} u|_1 dt \right]$$

dove con 0 e 1 si indicano rispettivamente le sezioni in cui viene immesso e prelevato il gas, S la sezione della colonna, M la massa di adsorbente presente in colonna e t_{ciclo} la durata complessiva del ciclo. Gli integrali sono estesi a tutte le fasi in cui viene prodotto il gas arricchito (p), le fasi in cui il gas prodotto viene riutilizzato all'interno del ciclo (r) e le fasi in cui viene alimentato biogas grezzo in colonna (f).

Consumo energetico specifico, definito come energia consumata per unità di massa di CH_4 ottenuto nel gas trattato. E' utile far riferimento anche al consumo energetico specifico normalizzato, ottenuto dividendo il consumo energetico specifico per il potere calorifico inferiore del metano ($-\Delta H_{CH_4}^c = 31.65 \text{ MJ/Nm}^3$).

Dati di riferimento per l'analisi tecnico-economica

L'analisi è sviluppata riferimento a un processo per l'upgrading di un biogas le cui caratteristiche sono riassunte nella Tabella 5 ; la portata è stata scelta considerando che, con un contenuto in

Tabella 5: Processo di upgrading di riferimento

Alimentazione (biogas)			
Portata	530 Nm^3/h (23.6 kmol/h)		
Composizione		min	max
	CH_4	50% v/v	65 % v/v
	CO_2	50% v/v	35 % v/v
Prodotto (biometano)			
Purezza	CH_4	> 97% v/v	
Recupero	CH_4	>85-90%	

metano del 55%, si possa alimentare un motore da 1 MW_{el} ; le composizioni al 50% e al 65% di metano sono state assunte come indicative di un biogas di bassa e alta qualità.

La specifica del contenuto in metano nel gas ottenuto è determinata in base al contenuto massimo di CO_2 ammesso nella rete gas nazionale.

Il recupero del metano non è definito da vincoli normativi; è necessario, però, tenere conto sia dell'evidente esigenza di ottenere un recupero elevato per garantire l'economicità del processo che delle possibili modalità di smaltimento/utilizzazione dell'off-gas ottenuto nell'upgrading. Da un lato, infatti, il metano è un gas serra con una potenzialità circa 20 volte superiore a quella della CO_2 e quindi l'off-gas non può essere scaricato nell'atmosfera se non si provvede a bruciare il metano presente; dall'altro la combustione dell'off-gas (eventualmente addizionato con biogas grezzo) può portare alla produzione di energia termica da riutilizzare localmente (per esempio per il riscaldamento del digestore). In questo lavoro, si è assunto come obiettivo il raggiungimento di un recupero dell'85-90%. Si nota che molti lavori sulla separazione di

miscele CO_2/CH_4 pubblicati nella letteratura scientifica [12, 27, 26, 56], che considerano diversi materiali adsorbenti e cicli di funzionamento, riportano valori del recupero di metano non molto elevati (70-85%); solo molto recentemente è stato riportato [28, 57] uno schema che consente di ottenere un recupero dell'88.5% (insieme a una purezza >98%), con la possibilità di ulteriori riduzioni delle perdite di metano con il riciclo del gas prodotto nella fase di spurgo.

Modello per la simulazione del funzionamento di una unità di upgrading mediante adsorbimento in modalità PSA

Impostazione generale

Un processo di PSA è intrinsecamente un processo che opera in stato non stazionario, con una sequenza di fasi interagenti tra di loro; inoltre il comportamento del sistema è determinato sia dalle condizioni termodinamiche di equilibrio di adsorbimento della miscela gassosa (di composizione variabile lungo la colonna e nel tempo) sul solido adsorbente, nelle diverse condizioni di pressione mantenute in colonna nelle fasi del ciclo, sia dalla cinetica di trasferimento dei componenti, soprattutto all'interno delle particelle di adsorbente.

Ne deriva che una descrizione quantitativa del funzionamento dell'unità non può essere ottenuta in termini di semplici relazioni esplicite che correlano le caratteristiche delle correnti ottenute con la condizioni operative e le caratteristiche delle apparecchiature. E' necessario, invece, sviluppare un modello di simulazione dinamica che è formalmente costituito da un set di equazioni differenziali alle derivate parziali nel dominio dello spazio e del tempo, con condizioni al contorno diverse per descrivere le diverse fasi del ciclo. Il set di equazioni differenziali deve quindi essere integrato (numericamente) ripetutamente, seguendo il comportamento dell'apparecchiatura in tutto il transitorio fino al raggiungimento di una condizione di funzionamento periodico. Come di consueto, il modello può essere sviluppato a diversi gradi di dettaglio: all'aumentare del dettaglio il modello diviene, almeno in linea di principio, sempre più realistico e flessibile, idoneo per rappresentare il comportamento del sistema in diverse condizioni; d'altra parte è ovvio che all'aumentare del dettaglio aumenta l'onere computazionale richiesto per la soluzione del sistema di equazioni differenziali. Comunque, è importante tenere presente che, in genere, all'aumentare del livello di dettaglio del modello, aumenta la quantità di informazioni sulle proprietà chimico-fisiche e di trasporto del sistema in esame che devono essere introdotte nel modello stesso e che la disponibilità di informazioni di questo tipo attendibili condiziona fortemente la validità dei risultati del modello di simulazione.

In letteratura sono riportati numerosi lavori di modelli di simulazione di processi di PSA in generale e per l'upgrading del biogas in particolare [34, 20, 54, 26, 18], modelli che differiscono proprio per il livello di dettaglio e le ipotesi semplificative introdotte. Il modello più semplice è quello basato sull'ipotesi di equilibrio locale in colonna tra fase gassosa e fase adsorbita³: anche se fortemente idealizzato questo approccio ha il vantaggio di fornire una soluzione in forma chiusa e semplici relazioni algebriche per valutare la dipendenza delle performance del processo alle condizioni operative. In particolare, nell'ipotesi di isoterme lineari, il modello prevede che, in un sistema correttamente dimensionato, si ottenga dalla fase di adsorbimento un gas costituito

³in ogni sezione della colonna si raggiungono istantaneamente condizioni di equilibrio tra la fase adsorbita e la fase gassosa

dal componente leggero puro, mentre il recupero è dato da

$$\mathcal{R} = (1 - \beta) \left(1 - \frac{1}{C y_{\text{CH}_4}^{\text{in}}} \right) \quad (1)$$

$$\beta = (1 + (1 - \varepsilon) K_{\text{CH}_4} / \varepsilon) / (1 + (1 - \varepsilon) K_{\text{CO}_2} / \varepsilon) \quad (2)$$

dove ε è il grado di vuoto in colonna, K_{CH_4} e K_{CO_2} sono i rapporti di equilibrio tra fase adsorbita e fase gassosa per i due componenti (all'equilibrio si pone $q_i = K_i p_i / RT$, dove q_i è la concentrazione del componente i in fase adsorbita) e C il rapporto di compressione ($C = P_H / P_L$). La (1) può costituire uno strumento di semplice uso per il confronto tra diversi materiali e diverse condizioni operative; tuttavia è evidente che questa relazione non è applicabile per i sistemi in cui la separazione è basata sulla selettività cinetica, come per il processo di upgrading con CMS. In questo caso, il ricorso all'integrazione numerica di un modello di simulazione dinamica è inevitabile.

Nel contesto di questo lavoro, finalizzato a un'analisi tecnico-economica del processo di upgrading mediante PSA, analisi che richiede una stima delle prestazioni del processo in diverse condizioni, si è sviluppato un modello di simulazione dinamica che, in linea di principio, fosse di validità generale, sia per adsorbenti termodinamici che per adsorbenti cinetici, ma che, grazie all'introduzione di alcune ipotesi semplificative, richiedesse limitate informazioni sulle proprietà chimico-fisiche del sistema e fosse relativamente poco oneroso dal punto di vista computazionale, in modo da poter esplorare il comportamento del sistema in un ampio range di condizioni. Il modello è costituito da un set di equazioni differenziali alle derivate parziali che descrivono i bilanci di materia dei singoli componenti e la cinetica di adsorbimento nella colonna⁴; queste equazioni sono di validità generale, mentre il modello viene specializzato per descrivere le diverse fasi del ciclo mediante la definizione dell'andamento della pressione in colonna e le opportune condizioni al contorno.

Ipotesi del modello

Il modello sviluppato per la colonna di adsorbimento operante in modalità PSA è di tipo a flusso assialmente disperso [54] e prevede l'alimentazione di una miscela gassosa di n_c componenti. Il modello considera un adsorbimento di entità rilevante e quindi portate non costanti lungo la colonna per tutti i componenti; la pressione in colonna è, inoltre, variabile nel tempo secondo le modalità previste per ogni fase del ciclo. Le ipotesi fondamentali introdotte, anche per evitare un eccessivo onere computazione e tenendo conto dell'obiettivo del lavoro, sono

1. comportamento ideale del gas
2. gradienti radiali trascurabili
3. perdite di carico trascurabili e, di conseguenza pressione uniforme in colonna in tutte le fasi del ciclo
4. condizioni isoterme

⁴Una versione base del modello, per una singola colonna, è stato già presentato nel rapporto [2]

5. il trasferimento di materia dalla fase gassosa alla fase adsorbita descritto con l'approssimazione di forza motrice lineare (linear driving force, LDF) come meglio specificato nel seguito.

Si nota che l'ipotesi 1 è assolutamente ragionevole, viste le pressioni di esercizio considerate, ma può essere eventualmente rimossa, introducendo un'opportuna equazione di stato per il gas; l'ipotesi 3 può essere rimossa, a spese però di un maggiore onere computazionale, esprimendo le perdite di carico con l'equazione di Darcy. Per quanto riguarda l'approssimazione di considerare condizioni isoterme nella colonna, è stato dimostrato che gli effetti termici connessi con l'adsorbimento in una colonna funzionante in condizioni adiabatiche (condizioni che approssimano quelle di grandi colonne industriali) hanno un effetto negativo sulla separazione per i sistemi controllati dalle condizioni di equilibrio; per contro, l'approssimazione di condizioni isoterme è considerata valida per i sistemi controllati dalla cinetica di adsorbimento, in cui il trasferimento di materia è più lento [54]. In ogni caso, nell'Appendice C sono riassunte le equazioni del modello per il funzionamento delle colonne in condizioni adiabatiche

Equazioni di bilancio di materia

Il sistema di equazioni differenziali che serve a descrivere il comportamento di una colonna di adsorbimento è riassunto nella Tabella 6 ; i simboli utilizzati nelle equazioni sono riportati in Tabella 7.

Il modello include:

- equazioni di bilancio di materia per il componente i -esimo in colonna in condizioni non stazionarie:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \mathcal{D}_{zi} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{\partial (y_i N_z)}{\partial z} \quad (3)$$

dove i termini al primo membro corrispondono all'accumulo del componente nella fase gassosa e nella fase adsorbita, mentre i due termini a destra corrispondono ai flussi dispersivi e convettivi nella direzione assiale⁵. Considerando che $C_i = y_i P / RT$, si può porre anche

$$\frac{\varepsilon_b}{RT} y_i \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\varepsilon_b}{RT} P \frac{\partial y_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{\mathcal{D}_{zi} P}{RT} \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - N_z \frac{\partial y_i}{\partial z} - y_i \frac{\partial N_z}{\partial z}, \quad i = 1, \dots, n_c \quad (4)$$

- equazione di continuità: in condizioni isoterme⁶

$$\frac{\varepsilon_b}{RT} \frac{\partial P}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \sum_{n_c} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = - \frac{\partial N_z}{\partial z} \quad (5)$$

⁵Il peso del termine di dispersione assiale non è particolarmente rilevante da un punto di vista quantitativo, ma rende l'equazione differenziale del II ordine e semplifica l'integrazione numerica. Per la valutazione di \mathcal{D}_z si rimanda alle numerose relazioni riportate in letteratura (vedi per esempio [55]).

⁶l'equazione di continuità è ottenuta sommando le equazioni (4) e può sostituire una delle equazioni di bilancio dei singoli componenti;

Tabella 6: Modello di simulazione di una operazione di PSA

$$\frac{\varepsilon_b}{RT} y_i \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\varepsilon_b}{RT} P \frac{\partial y_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{D_{zi}}{RT} P \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - N_z \frac{\partial y_i}{\partial z} - y_i \frac{\partial N_z}{\partial z}, \quad i = 1, \dots, n_c$$

$$\frac{\varepsilon_b}{RT} \frac{\partial P}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \sum_{n_c} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = - \frac{\partial N_z}{\partial z}$$

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{LDF,i} (q_i^* - \bar{q}_i)$$

$$q_i^* = q_i^*(C_1, \dots, C_{n_c})$$

Fase di pressurizzazione

$$\begin{cases} \frac{dP}{dt} = \dot{P}_{PR}(t) \\ z = L \\ z = 0 \end{cases} \begin{cases} \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \\ N_z = 0 \\ N_z y_{Pr,i} = N_z y_i - \frac{D_{zi}}{RT} P \frac{\partial y_i}{\partial z} \end{cases}$$

Fase di alimentazione

$$\begin{cases} \frac{dP}{dt} = 0 \\ z = L \\ z = 0 \end{cases} \begin{cases} \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \\ N_z = N_{z,FE} \\ N_z y_{Fe,i} = N_z y_i - \frac{D_{zi}}{RT} P \frac{\partial y_i}{\partial z} \end{cases}$$

Fase di blow-down

$$\begin{cases} \frac{dP}{dt} = \dot{P}_{BD}(t) \\ z = L \\ z = 0 \end{cases} \begin{cases} \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \\ N_z = 0 \\ N_z y_{BD,i} = N_z y_i - \frac{D_{zi}}{RT} P \frac{\partial y_i}{\partial z} \end{cases}$$

Fase di spurgo

$$\begin{cases} \frac{dP}{dt} = 0 \\ z = 0 \\ z = L \end{cases} \begin{cases} \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \\ N_z = N_{z,PU} \\ N_z y_{PU,i} = N_z y_i - \frac{D_{zi}}{RT} P \frac{\partial y_i}{\partial z} \end{cases}$$

Tabella 7: Simboli utilizzati nel modello

Simbolo	Definizione	Unità di misura
n_c	numero di componenti nella miscela	-
ε_b	grado di vuoto del letto	-
C_i	concentrazione del i -esimo componente nel gas	mol m^{-3}
y_i	frazione molare del i -esimo componente nel gas	-
N_z	flusso molare assiale del gas in colonna	$\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$
D_{zi}	coefficiente di dispersione assiale del componente i	m^2s^{-1}
\bar{q}_i	concentrazione media del componente i nel solido	mol m^{-3}
\bar{q}_i^*	concentrazione nel solido in equilibrio con il liquido	mol m^{-3}
P	pressione	bar
T	temperatura	K
L	lunghezza della colonna	m
R	costante dei gas perfetti	$\text{bar m}^3\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$k_{LDF,i}$	coefficiente di trasferimento LDF per il componente i	m s^{-1}
$K_{LDF,i}$	coefficiente di trasferimento LDF modificato per il componente i	s^{-1}
R_p	raggio delle particelle di materiale adsorbente	m
y_{Fi}	frazione molare del componente i nell'alimentazione	-
y_{Pi}	frazione molare del componente i nella corrente di spurgo	-

- Bilancio dell' i -esimo componente in fase solida

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{3}{R_p} J_i, \quad i = 1, \dots, n_c \quad (6)$$

dove J_i è il flusso del componente i in corrispondenza della superficie della particella solida

Cinetica di adsorbimento e approssimazione LDF

Il modello deve essere completato con la descrizione della cinetica di adsorbimento, in modo da poter valutare il flusso J_i nella (6). Di norma, la cinetica di adsorbimento è controllata dai processi fisici di trasporto all'interno delle particelle di solido adsorbente, mentre il trasferimento nel film gassoso adiacente alle particelle di adsorbente e l'adsorbimento vero e proprio sono step molto veloci, che non influiscono sulla cinetica globale. Un approccio rigoroso richiederebbe, quindi la descrizione della particella solida, che nella maggior parte dei casi ha una struttura eterogenea, formata dall'aggregazione di particelle più piccole (grani) microporose in pellet di dimensioni millimetriche (vedi figura 2) ; il modello dovrebbe quindi descrivere la diffusione del gas nei macropori (delle dimensioni dei μm) esistenti all'interno dei pellet tra i singoli grani, e all'interno dei grani stessi, nei micropori. Nell'Appendice D viene presentato un modello di questo tipo, che determina il profilo di concentrazione dei singoli componenti nella fase gassosa presente nei macropori e il profilo di concentrazione in fase adsorbita all'interno dei grani, nonché l'evoluzione di tali profili nel tempo nel corso dell'adsorbimento. Per le considerazioni che

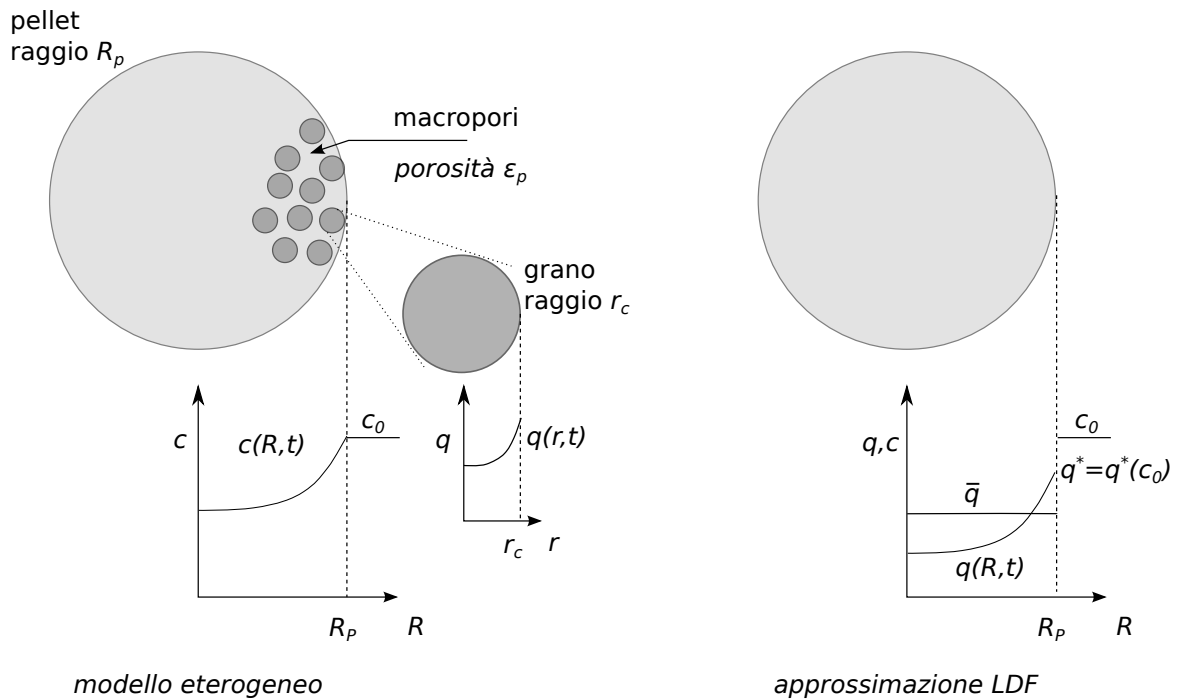


Figura 2: Rappresentazione schematica di una particella di materiale adsorbente eterogeneo e approssimazione LDF

seguono, è interessante solo osservare che, seguendo questo approccio, la cinetica di adsorbimento viene descritta introducendo una diffusività intragranulare (\mathcal{D}_c) e una diffusività effettiva nei macropori (\mathcal{D}_p); l'importanza relativa della resistenza al trasporto di materia nei macropori e all'interno dei grani è determinata dal rapporto tra i tempi caratteristici della diffusione intragranulare ($\tau_c = r_c^2/\mathcal{D}_c$) e del trasporto nei macropori ($\tau_p = R_p^2/\mathcal{D}_p$), dove r_c e R_p indicano rispettivamente il raggio dei grani e il raggio dei pellet. E' evidente che all'aumentare delle dimensioni dei pellet si tende a passare da un regime di controllo della diffusione intragranulare a uno in cui è controllante la diffusione nei macropori; così, per lo stesso materiale adsorbente, i risultati ottenuti con l'adsorbente in polvere non sono, in generale, indicativi del comportamento del sistema con l'adsorbente pellettizzato.

L'uso dei modelli del tipo di quelli descritti nell'Appendice D, che considerano i profili di concentrazione in fase gas e in fase adsorbita all'interno dei pellet e all'interno dei singoli grani, risulta computazionalmente molto oneroso, soprattutto se inseriti nella simulazione dinamica di una colonna di adsorbimento. Per questo motivo, in questo lavoro il trasporto di materia all'interno delle particelle di solido adsorbente viene descritto sulla base dell'approssimazione della forza motrice lineare - Linear Driving Force (LDF) - introdotta per la prima volta da Glueckauf e Coates [25]; è generalmente riconosciuto, infatti, che tale approssimazione conduce a ottimi risultati nella simulazione di colonne di adsorbimento [23, 58] e, vista la sua semplicità, questo approccio è molto usato. Secondo questo approccio, si può porre

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{LDF,i} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (7)$$

dove \bar{q}_i è la concentrazione media del componente i in fase adsorbita e q_i^* la concentrazione in fase adsorbita in corrispondenza della superficie della particella, che, in assenza di resistenze nella fase fluida, viene posta uguale alla concentrazione in fase adsorbita corrispondente all'equilibrio

con la fase fluida. K_{LDF} rappresenta, quindi, l'inverso di un tempo caratteristico della cinetica di adsorbimento nei pellet. Maggiori dettagli sull'approssimazione LDF e l'estensione alla cinetica di adsorbimento in particelle eterogenee, considerando il trasporto nei macropori e all'interno dei grani, sono riportati nell'appendice E.

Si nota, infine, che il modello deve essere completato con l'espressione per le condizioni di equilibrio di adsorbimento dalla miscela gassosa multicomponente, presente in ogni istante in ogni sezione della colonna

$$q_i^* = q_i^*(C_1, \dots, C_{n_c}) \quad (8)$$

A seconda del modello termodinamico utilizzato per descrivere le condizioni di equilibrio, la (8) può essere esplicitabile in q_i^* o può richiedere a sua volta un soluzione numerica.

Implementazione del modello per le diverse fasi del ciclo

Il modello presentato è, quindi, costituito da un sistema di equazioni algebrico-differenziali nelle funzioni $N_z(z, t)$, $y_i(z, t)$ con $i = 1, \dots, n_c - 1$, $\bar{q}_i(z, t)$ e $q_i^*(\mathbf{y}, P)$ con $i = 1, \dots, n_c$.

L'integrazione di questo sistema di equazioni richiede, oltre alle ovvie condizioni iniziali, la definizione dell'andamento della pressione nel tempo⁷ $P(t)$, e le condizioni al contorno; sia l'andamento della pressione che le condizioni al contorno variano a seconda delle fasi del ciclo.

Fase di pressurizzazione

In queste fasi il gas, di composizione assegnata, viene alimentato da una sezione della colonna ($z = 0$ se la pressurizzazione è effettuata in equicorrente rispetto alla fase di produzione o $z = L$ se la pressurizzazione è in controcorrente) mentre l'altra sezione viene mantenuta chiusa. La pressione in colonna viene sempre considerata uniforme, ma varia in funzione del tempo in relazione alle modalità di immissione del gas. Il modello è quindi completato dall'equazione

$$\frac{dP}{dt} = \dot{P}_{PR}(t) \quad (9)$$

dove \dot{P}_{PR} è una funzione arbitraria, che descrive le modalità di pressurizzazione della colonna. Se la pressurizzazione viene effettuata in modo da portare la pressione da P_L a P_H in un tempo t_{PR} con un andamento lineare si ha

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_H - P_L}{t_{PR}} \quad (10)$$

Si nota che in questo modo la portata di gas da immettere in colonna nella fase di pressurizzazione viene determinata dalla soluzione del sistema di equazioni differenziali in modo da rispettare la (10)

Come condizioni al contorno si impone che i flussi siano nulli nella sezione chiusa e le classiche condizioni di Danckwerts nella sezione in cui viene alimentato il gas. Indicando con $z = 0$ la sezione in cui viene immesso il gas nella fase di alimentazione e con $z = L$ la sezione opposta, per una pressurizzazione in equicorrente (nel caso di pressurizzazione in controcorrente, è sufficiente invertire le due sezioni) si ha:

⁷trascurando le perdite di carico, $\partial P / \partial z = 0$

$$\frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \quad , \quad z = L \quad (11)$$

$$N_z = 0, \quad z = L \quad (12)$$

$$N_z y_{Pr,i} = N_z y_i - \frac{D_{zi}}{RT} P \frac{\partial y_i}{\partial z} \quad , \quad z = 0 \quad (13)$$

dove si è indicata con $y_{Pr,i}$ la composizione del gas utilizzato per la pressurizzazione; se la pressurizzazione è effettuata usando la stessa corrente di alimentazione, evidentemente $y_{Pr,i} = y_{F,i}$.

Fase di alimentazione ad alta pressione

In questa fase la colonna lavora a pressione costante e viene inviata una portata fissata di gas alla composizione dell'alimentazione. Pertanto si ha

$$\frac{dP}{dt} = 0 \quad (14)$$

mentre le condizioni al contorno sono date dalle classiche condizioni di Dankwerts e dalla condizione che il flusso totale entrante sia quello definito dalle modalità di alimentazione:

$$N_z = N_{zF}, \quad z = 0 \quad (15)$$

$$N_z y_{Fi} = N_z y_i - \frac{D_{zi}}{RT} P \frac{\partial y_i}{\partial z} \quad , \quad z = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \quad , \quad z = L \quad (17)$$

Fase di depressurizzazione (blow-down)

Valgono considerazioni analoghe a quelle riportate per la fase di pressurizzazione; anche in questo caso, si può definire a priori quale deve essere l'andamento della pressione nel tempo e porre quindi

$$\frac{dP}{dt} = \dot{P}_{BD}(t) \quad (18)$$

con $\dot{P}_{BD} < 0$, determinando, di conseguenza quale è la portata di gas da estrarre.

Le condizioni al contorno sono analoghe alle (11-13), con l'opportuna specificazione della sezione da cui viene estratto il gas.

Fase di spurgo

Nella fase di spurgo viene mantenuta costante la pressione in colonna al livello P_L mentre viene alimentata una corrente ricca nel componente leggero (normalmente una frazione della portata di gas prodotta nella fase di alimentazione), in modo da completare la rimozione del componente pesante dalla colonna. Dal punto di vista della modellizzazione questa fase è formalmente equivalente a una fase di alimentazione. Si ha quindi

$$\frac{dP}{dt} = 0 \quad (19)$$

mentre le condizioni al contorno sono ancora date dalle condizioni di Dankwerts e dalla condizione che il flusso totale entrante sia quello definito dalle modalità di spurgo:

$$N_z = N_{zPU}, \quad z = 0 \quad (20)$$

$$N_{zyPU,i} = N_{zyi} - \frac{D_{zi}}{RT} P \frac{\partial y_i}{\partial z}, \quad z = 0 \quad (21)$$

Fase di equalizzazione della pressione

In molti sistemi di PSA vengono implementati step di equalizzazione della pressione, in cui una colonna in fase di blow-down viene connessa a un'altra colonna, inizialmente a bassa pressione, in modo da utilizzare il gas scaricato dalla prima per pressurizzare la seconda. In questo modo si ottiene un risparmio energetico e un maggior recupero del prodotto.

Per modellizzare queste fasi, si è assunto che nella colonna in fase di depressurizzazione, la pressione variasse in modo proporzionale alla differenza di pressione tra le due colonne collegate. In questo modo si ottiene:

- colonna in fase di depressurizzazione

$$\frac{dP}{dt} = \frac{a}{\tau(a+1)} \Delta P_0 e^{-t/\tau} \quad (22)$$

- colonna in fase di pressurizzazione

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau(a+1)} \Delta P_0 e^{-t/\tau} \quad (23)$$

dove:

- τ è la costante di tempo dell'equalizzazione, determinata dalle caratteristiche della linea di collegamento delle due colonne e esprimibile come

$$\tau = \frac{t_E}{\ln(\Delta P_f / \Delta P_0)} \quad (24)$$

- ΔP_0 e ΔP_f sono le differenze di pressione all'inizio e alla fine dell'equalizzazione
- t_E la durata della fase di equalizzazione.

Il parametro a tiene conto della diversa “capacità” delle due colonne, operanti a alta e bassa pressione, dovuta alla non linearità delle isoterme di adsorbimento; il valore di a viene determinato imponendo che la quantità di gas scaricato dalla colonna in fase di depressurizzazione sia uguale alla quantità di gas immesso nella colonna che viene pressurizzata.

Pertanto, uno step di equalizzazione della pressione può essere gestito considerando per la colonna ad alta pressione una fase di depressurizzazione (come per il blow-down) e per la colonna a bassa pressione una fase di pressurizzazione, come descritto precedentemente, ma con la variazione di pressione nel tempo data rispettivamente dalle equazioni (22) e (23)⁸.

Implementazione del modello per un sistema multi-bed

Anche se per applicazioni di potenzialità molto piccola è possibile prevedere un sistema PSA che utilizzi una singola colonna, con un serbatoio di stoccaggio in cui viene accumulato il gas prodotto in modo discontinuo, normalmente la PSA viene realizzata utilizzando più colonne in cui lo stesso ciclo viene riprodotto con un opportuno sfasamento, in modo da emulare un processo continuo. In linea di principio, la simulazione di un sistema multibed richiederebbe la simulazione contemporanea delle diverse colonne, visto che in diverse fasi del ciclo una colonna è alimentata con l'effluente da un'altra colonna; è evidente che in questo modo le dimensioni del problema numerico e l'onere computazionale aumentano notevolmente all'aumentare del numero di colonne considerate.

In questo lavoro, si è seguito un approccio semplificato, modellizzando il funzionamento di una singola colonna, in cui si susseguono le varie fasi del ciclo: per simulare le fasi in cui una colonna viene alimentata con l'effluente da un'altra colonna, si è considerato che la colonna venisse alimentata con la corrente ottenuta dalla stessa colonna in un ciclo precedente. Così, ad esempio, per la fase di spurgo, si è considerato di alimentare la colonna con una corrente con la composizione media del prodotto ottenuto nel ciclo precedente (la portata di spurgo è definita arbitrariamente in sede in progetto).

Integrazione numerica

Il modello sviluppato è stato risolto utilizzando il software gPROMS (PSE enterprise, U.K.), utilizzando il metodo delle collocazioni ortogonali, con polinomi di ordine 3. Il dominio di integrazione è stato diviso in 100 elementi. La simulazione è stata condotta in modo da seguire l'evoluzione del sistema nei cicli successivi, fino al raggiungimento di un funzionamento periodico. In genere, dopo 20 cicli le differenze nelle composizioni tra due cicli successivi sono inferiori all'1%.

⁸in ogni caso, si deve considerare che la fase di equalizzazione è molto veloce e il trasferimento di materia dalla fase adsorbita alla fase gas durante l'equalizzazione è molto limitato; in molti modelli includono una descrizione maggiormente semplificata dello step di equalizzazione considerando che in questa fase si abbia solo il trasferimento del gas da una colonna all'altra, mentre la fase adsorbita viene considerata “frozen”.

Valutazione del consumo energetico

La potenza necessaria per il ciclo di PSA è stata valutata considerando una compressione adiabatica mediante la relazione⁹:

$$\mathcal{P} = \frac{k}{k-1} \frac{RT}{\eta} F \left[\left(\frac{P_{max}}{P_{min}} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (25)$$

dove:

η è il rendimento

$k = c_p/c_v$, è stato posto pari a 1.31

F è la portata molare trattata. Nelle fasi di adsorbimento e pressurizzazione questa è la portata entrante, alimentata dalla pompa, mentre nelle fasi di blow-down e spurgo si deve considerare la portata uscente, prelevata dalla pompa da vuoto.

P_{max} è la pressione massima. Nelle fasi di adsorbimento e pressurizzazione questa pressione è quella in colonna, che è costante nel tempo nella fase di adsorbimento, mentre varia nel tempo durante la pressurizzazione. E' da notare che in fase di pressurizzazione, quando la colonna si trova a $P < P_{atm}$ la potenza spesa è nulla, in quanto il gas entra spontaneamente in colonna. Nelle fasi di blow-down e spurgo, invece, la pressione massima è costante e pari quella atmosferica.

P_{min} è la pressione minima. Nella fasi di adsorbimento e pressurizzazione il suo valore è costante e pari alla pressione atmosferica. Nelle fasi di blow-down e spurgo, la pressione minima è quella in colonna, costante in fase di spurgo e variabile nel tempo durante il blow-down. Anche in questo caso di deve tener conto del fatto che quando la pressione in colonna è maggiore di quella atmosferica, il gas esce spontaneamente, pertanto la potenza richiesta è nulla.

Nella fase di equalizzazione la potenza richiesta è nulla perché il gas viene fatto passare dalla colonna ad alta pressione alla colonna a bassa pressione.

La potenza così calcolata per ogni fase viene integrata nel tempo per la durata di ciascuna fase, ottenendo l'energia richiesta:

$$\mathcal{E} = \int_0^{t_{FE}} \mathcal{P}_{FE} dt + \int_0^{t_{PU}} \mathcal{P}_{PU} dt + \int_0^{t_{BD}} \mathcal{P}_{BD} dt + \int_0^{t_{PR}} \mathcal{P}_{PR} dt \quad (26)$$

Da questo valore si può ottenere l'energia specifica, riferita alla quantità di biometano prodotto, come:

$$\mathcal{E}_{specifica} = \frac{\mathcal{E}}{\int_0^{t_{FE}} N_{out,CH_4}(t) dt - \int_0^{t_{PU}} N_{in,CH_4}(t) dt} \quad (27)$$

considerando che la corrente uscente dalla colonna in fase di adsorbimento viene in parte utilizzata per lo spurgo.

Si nota che il consumo energetico valutato e riportato in tutto il lavoro è il consumo energetico "principale", necessario per la compressione del gas da inviare in colonna e il funzionamento dell'unità da vuoto. In pratica il consumo energetico dell'impianto sarà, ovviamente, più elevato, perché deve includere i consumi per il raffreddamento dei compressori, i sistemi di controllo, etc.

⁹per rapporti di compressioni elevati, è necessario prevedere una compressione in più stadi con raffreddamento intermedio; per le pressioni considerate per la PSA l'uso di un compressore a più stadi porta a riduzioni modeste del lavoro di compressione.

Dati di input del modello

Al termine della presentazione del modello, è opportuno sintetizzare le proprietà chimico-fisiche del sistema in esame e le condizioni operative definite in sede di progetto che determinano il funzionamento dell'unità di PSA e che è necessario conoscere per poter effettuare la simulazione.

Le informazioni necessarie possono essere suddivise in:

- informazioni relative al sistema in esame
 - capacità di adsorbimento del materiale utilizzato; in particolare, è necessario conoscere le isoterme di adsorbimento della CO_2 e del CH_4 in miscela sul solido adsorbente scelto (equazione 8). Nel caso più semplice si può utilizzare l'estensione a un sistema multicomponenti dell'isoterma di Langmuir

$$\frac{q_i}{q_{max,i}} = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_j b_j p_j} \quad (28)$$

dove $q_{max,i}$ e b_i sono i parametri dell'isoterma di adsorbimento dei singoli componenti puri. Si nota che l'isoterma di Langmuir multicomponente prevede una selettività

$$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{b_{\text{CO}_2} q_{max,\text{CO}_2}}{b_{\text{CH}_4} q_{max,\text{CH}_4}} \quad (29)$$

indipendente dalla pressione operativa e dalla composizione del gas. In un processo controllato dalle condizioni equilibrio, la selettività termodinamica controlla il recupero che si riesce ad ottenere (vedi eq. 1); se si utilizzano adsorbenti cinetici, la selettività termodinamica non è determinante per le performance, ma comunque influisce sul comportamento del sistema. Inoltre il valore di b determina la forma dell'isoterma di adsorbimento nel range di pressione di interesse; in particolare di b_{CO_2} determina il range di pressione che è conveniente utilizzare sia in fase di adsorbimento che in fase di rigenerazione. Maggiori informazioni sulle relazioni che possono essere utilizzate per descrivere le condizioni di equilibrio di adsorbimento e sull'influenza delle condizioni di equilibrio sulle performance del processo sono riportate nell'Appendice F.

- cinetica dei adsorbimento della CO_2 e del CH_4 sul solido; nel modello proposto la cinetica di adsorbimento viene descritta con l'approssimazione LDF e quindi le informazioni richieste sono i K_{LDF} dei due componenti. Questi possono essere considerati come parametri empirici, ricavati da un fitting di dati sperimentali - p.e. dalle curve di rottura per l'adsorbimento in colonna - relativi all'adsorbimento della miscela gassosa in esame sul materiale adsorbente scelto; in alternativa i K_{LDF} possono essere valutati sulla base di informazioni sulle proprietà del materiale (dimensioni, diffusività dei diversi componenti) e le condizioni operative. In particolare (vedi Appendice E) si può porre:

$$\frac{1}{K_{LDF}} = \frac{K_{eq}}{\varepsilon_P K_P} + \frac{1}{K_C} \quad (30)$$

dove K_{eq} è la costante di equilibrio ($p = K_{eq}C$) e K_P e K_C sono i K_{LDF} relativi al trasporto nei macropori e nei micropori, dati da¹⁰

$$K_C = \frac{15\mathcal{D}_c}{r_c^2} \quad K_P = \frac{15\mathcal{D}_P}{R_P^2} \quad (31)$$

Si osserva che la selettività cinetica dei materiali adsorbenti porosi è determinata dai diversi valori dei K_C dei due gas e si ottiene una selettività elevata solo se il trasporto all'interno dei grani è controllante per la cinetica globale del processo.

- informazioni relative al dimensionamento dell'apparecchiatura: ovviamente devono essere note le dimensioni (diametro e altezza) del letto di materiale adsorbente. Fissata la portata di gas da trattare, il diametro della colonna determina la velocità superficiale del gas in colonna e quindi il tempo di permanenza. Ovviamente all'aumentare delle dimensioni della colonna aumenta la quantità di componente pesante che può essere adsorbito in un ciclo; parallelamente il rapporto tra il tempo di permanenza e il tempo caratteristico di adsorbimento è indicativo dell'influenza delle limitazioni diffusionali.
- informazioni relative alla sequenza delle fasi e la temporizzazione del ciclo, le connessioni tra le colonne, la direzione del flusso di gas, le portate alimentate o le modalità di pressurizzazione/depressurizzazione.

Simulazione del funzionamento di una singola colonna e analisi dell'influenza delle variabili di progetto.

Definizione del processo

Il modello sviluppato è stato utilizzato per studiare il funzionamento di una singola colonna di adsorbimento operante in modalità Pressure Swing e analizzare l'influenza delle variabili di progetto sulle performance del ciclo.

Per l'analisi si è considerata una portata di 530 Nm³/h (23.6 kmol/h) di biogas inviata alla colonna nella fase di alimentazione, con un contenuto di metano del 50% in volume. Come discusso nelle considerazioni preliminari, la portata scelta fa riferimento alla produzione di 1 MW, mentre la composizione è quella di un biogas di scarsa qualità.

Materiale adsorbente

Si sceglie di utilizzare come materiale adsorbente i Carbon Molecular Sieve, in quanto questa tipologia di materiale è la più utilizzata negli impianti di upgrading. In particolare, si fa riferimento ai CMS prodotti dalla Bergbau Forschung (Germania), in forma di pellet del diametro di 3.18 mm. Le isoterme di adsorbimento della CO₂ e del CH₄ possono essere descritte dall'isoterma di Langmuir, con i valori dei parametri riportati nella Tabella 8 ; nella Tabella 9 , inoltre, sono riportati i valori dei K_{LDF} . Dai dati riportati, si evidenzia una selettività termodinamica dell'ordine di 5, mentre la selettività cinetica ($K_{LDF,CO_2}/K_{LDF,CH_4}$) è dell'ordine di 10²,

¹⁰L'espressione di K_P riportata è valida per particelle sferiche

Tabella 8: Parametri dell'isoterma di Langmuir per per la CO₂ e il CH₄ sui CMS (Bergbau Forschung) [32]

	$T, ^\circ\text{C}$	$q_{max}, \text{mol}/\text{m}^3$	b, atm^{-1}
CO ₂	25	3350	1.95
CH ₄	25	2040	0.607

Tabella 9: Costante del modello LDF per la cinetica di adsorbimento per la CO₂ e il CH₄ nei CMS (Bergbau Forschung) [32]

	$T, ^\circ\text{C}$	K_{LDF}, s^{-1}
CO ₂	25	$1.35 \cdot 10^{-2}$
CH ₄	25	$7.5 \cdot 10^{-5}$

coerentemente con la natura di adsorbenti cinetici di questi materiali¹¹. Inoltre se si considera la forma delle isoterme di adsorbimento, riportata nelle figura 3 , si evidenzia la non linearità dell'isoterma di adsorbimento della CO₂ nel range di pressione che può interessare un'operazione di upgrading mediante PSA. In pratica, le condizioni di equilibrio sono tali da vincolare a operare la rigenerazione della colonna di adsorbimento sotto vuoto, realizzando quindi una Vacuum PSA (VPSA).

Un esame più dettagliato delle proprietà dei CMS è riportato nell'Appendice G.

Il modello sviluppato è idoneo per simulare il funzionamento della PSA anche se si utilizzano altri materiali; per questo nell'Appendice H sono riportate le proprietà di altri materiali utilizzati o proposti in letteratura come adsorbenti per l'upgrading.

Sequenza di fasi nel ciclo

In base alla forma dell'isoterma di adsorbimento della CO₂ sui CMS, si assume come riferimento un processo di VPSA, con la rigenerazione della colonna effettuata mediante blow-down e spurgo a pressione inferiore alla pressione atmosferica. Si considera, come riferimento, un processo costituito da una sequenza di 4 fasi

- pressurizzazione con variazione lineare della pressione in colonna
- alimentazione ad alta pressione
- blow-down con variazione lineare della pressione in colonna, fino a una pressione inferiore a quella atmosferica
- spurgo con parte del prodotto ottenuto, in controcorrente alla fase di alimentazione

¹¹E' stato scelto di far riferimento ai CMS e ai relativi parametri riportati nel lavoro di Kapoor e Yang[32], perché viene fornito un set di dati coerenti sulle condizioni di equilibrio e sui K_{LDF} . Come risulta dall'analisi della letteratura riportata nell'Appendice G, altri tipi di CMS sembrano avere proprietà migliori. In ogni caso, la scelta effettuata risulta quindi cautelativa.

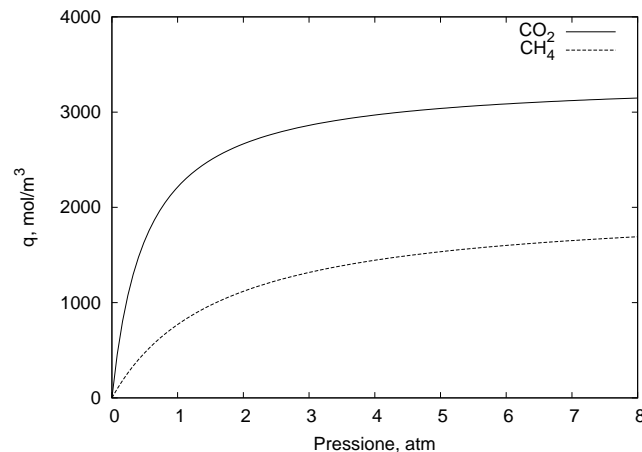


Figura 3: Isotherme di adsorbimento della CO₂ e CH₄ puri su CMS a 25°C

Ciclo base

Come punto di partenza si è preso come riferimento una colonna dimensionata come riportato nella tabella 10 ; si assume che la colonna sia pressurizzata con lo stesso biogas da trattare, inviato in colonna in equicorrente rispetto alla fase di alimentazione; il dettaglio delle condizioni operative e della durata delle diverse fasi del ciclo sono riportate nella stessa Tabella 10

Nella figura 4 si riportano gli andamenti dei flussi di CH₄ e di CO₂ nelle sezioni di testa e fondo della colonna ottenuti dalla simulazione, una volta raggiunte le condizioni di funzionamento periodico. Per meglio chiarire le modalità di funzionamento della colonna, nella figura 5 sono riportati i profili di composizione del gas e di quantità di CO₂ e CH₄ adsorbito lungo la colonna, al termine delle diverse fasi del ciclo. Nella fase di pressurizzazione la colonna, contenente un gas ricco in CO₂ a bassa pressione, viene alimentata con il biogas grezzo; nel corso di questa fase, aumenta la pressione e il gas presente in colonna va arricchendosi in CH₄ (al termine della pressurizzazione il gas in fondo alla colonna contiene più dell'85% di CH₄), mentre parte della CO₂ alimentata con il biogas usato per la pressurizzazione viene adsorbita sul solido. Nella fase di alimentazione, il CH₄ alimentato con il biogas grezzo viene totalmente recuperato con la corrente uscente, mentre la CO₂ viene in parte adsorbita sul letto; progressivamente la saturazione del solido riduce la capacità di adsorbimento della CO₂ e aumenta la portata di CO₂ uscente dalla colonna; il risultato è una graduale riduzione della purezza del gas prodotto. Nella fase di blow-down, si scarica prima il gas presente in colonna (ricco in CH₄) e, quando la pressione scende al di sotto della pressione atmosferica, inizia una significativa rimozione della CO₂. La rimozione della CO₂ adsorbita e la rigenerazione della colonna ha luogo essenzialmente nella fase di spurgo, quando viene alimentato in colonna parte del gas prodotto in fase di alimentazione a bassa pressione. E' interessante notare che i profili della quantità di CH₄ adsorbito nelle diverse fasi del ciclo sono praticamente indistinguibili, indicando che, una volta raggiunte le condizioni di funzionamento periodico, il metano non viene più adsorbito in colonna.

I valori di performance ottenuti con questo ciclo sono riportati nella tabella 11 ; si noti che in queste condizioni non si ottengono le specifiche di purezza richieste, ma il recupero e la produttività sono elevati. D'altra parte, questo ciclo viene considerato solo come punto di

Tabella 10: Parametri utilizzati per la simulazione del ciclo di VPSA (ciclo di riferimento)

dimensioni della colonna			
diámetro	D	m	0.4
lunghezza	L	m	1
porosità	ε_b		0.41
densità del letto	ρ_b	kg/m ³	695
condizioni di esercizio			
temperatura	T	°C	25
Pressione massima	P_H	atm	4
Pressione minima	P_L	atm	0.2
flusso nella fase FE	N_{FE}	mol/s m ²	8.66
flusso nella fase PU	N_{PU}	mol/s m ²	0.866
temporizzazione del ciclo			
pressurizzazione	t_{PR}	s	10
alimentazione	t_{FE}	s	60
blow-down	t_{BD}	s	10
spurgo	t_{PU}	s	60

Tabella 11: Performance del processo di VPSA nelle condizioni della Tabella 10

purezza CH ₄	%	78.7
recupero CH ₄	%	85.1
produttività	kg/kg ads h	1.53

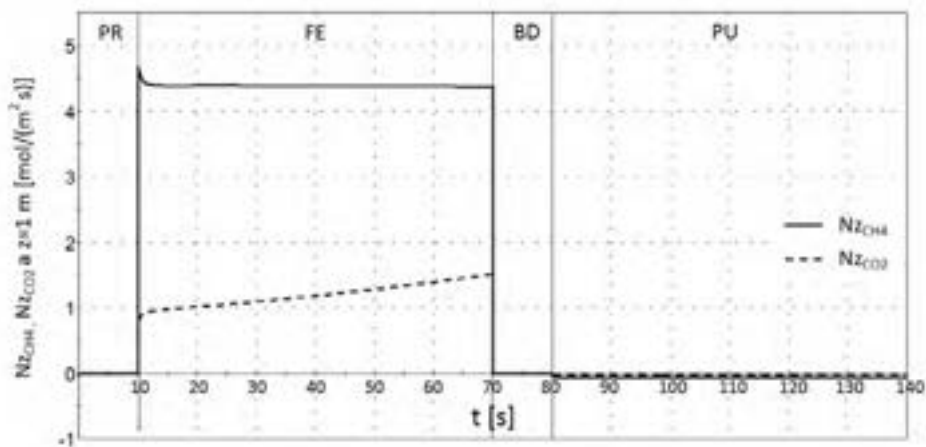
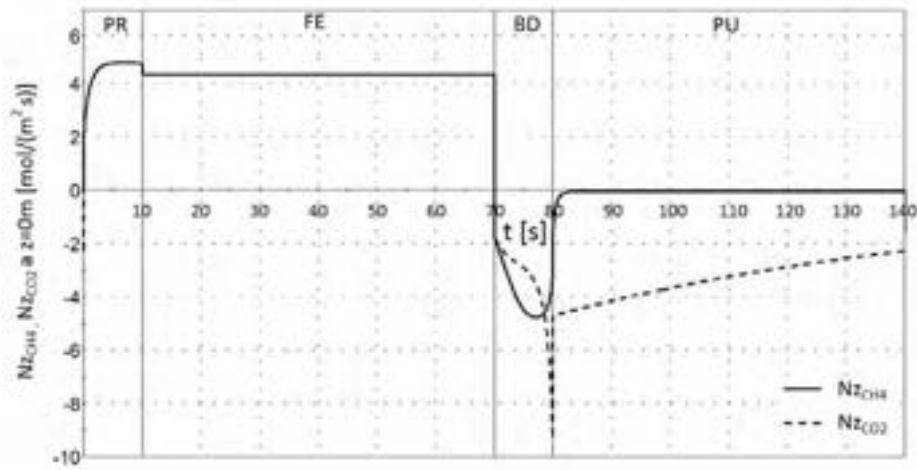
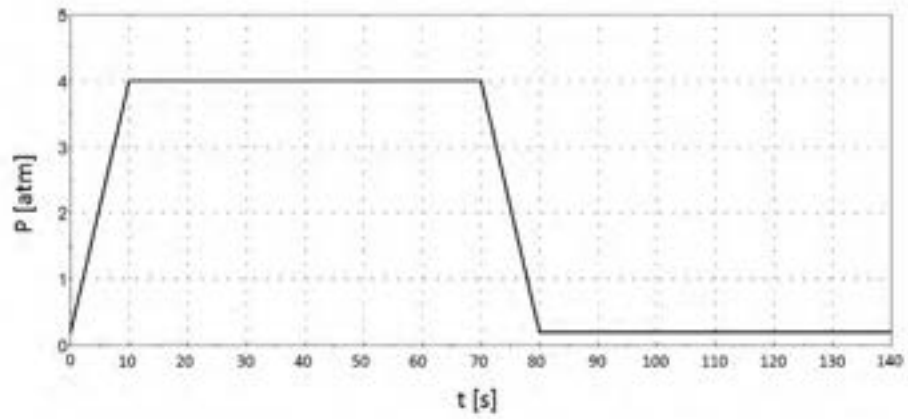


Figura 4: Andamento dei flussi di CH_4 e di CO_2 nel ciclo base

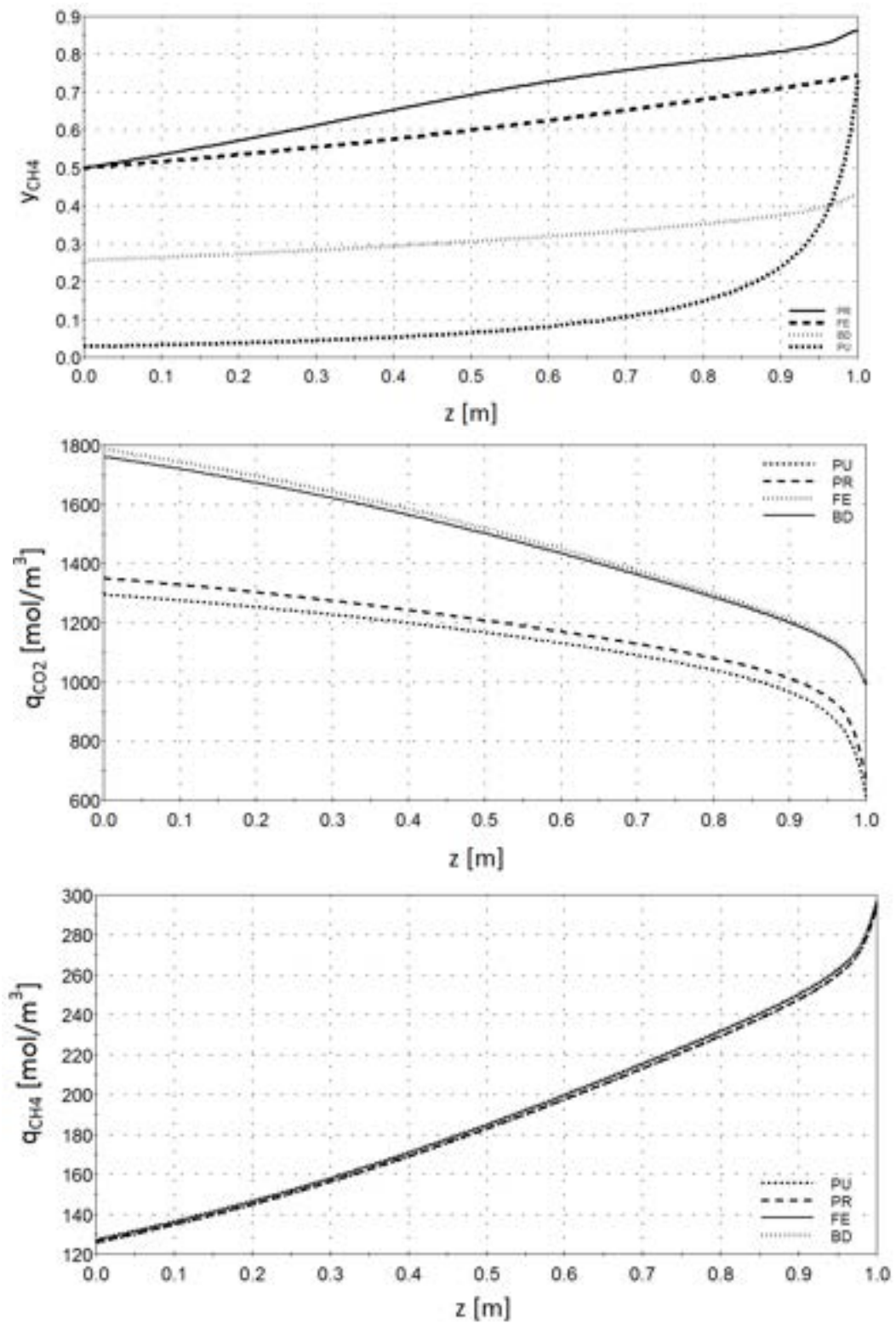


Figura 5: Profili di composizione del gas e di quantità adsorbite lungo la colonna al termine delle diverse fasi del ciclo (ciclo base)

Tabella 12: Effetto delle modalità di pressurizzazione sulle performance (EC: equicorrente rispetto alla fase di alimentazione; CC: controcorrente rispetto alla fase di alimentazione)

		biogas grezzo		prodotto	
		EC	CC	EC	CC
purezza CH ₄	%	78.7	77.3	81.1	82.5
recupero CH ₄	%	85.1	85.1	82.0	82.1
produttività	kg/kg ads h	1.53	0.153	0.126	0.126

partenza per analizzare l'influenza delle variabili di progetto sulle performance del processo.

Analisi dell'influenza delle variabili di progetto

Nel seguito si riportano i risultati delle simulazioni del funzionamento di un processo di PSA, ottenuto a partire dal ciclo base e modificando alcune scelte progettuali o i valori di alcune variabili di progetto. Si sottolinea che l'analisi riportata ha lo scopo di chiarire l'influenza delle singole variabili sulla performance e quindi offrire delle linee guida per individuare uno o più cicli e modalità operative che consentano di ottenere le specifiche richieste; va comunque considerato che, volendo operare con un sistema multibed, in modo da avere una produzione continua di gas purificato, le durate (e in generale la successione) delle diverse fasi del ciclo non possono essere variate indipendentemente una dall'altra, in quanto devono essere soddisfatti una serie di vincoli derivanti dall'interconnessione delle colonne.

Modalità di pressurizzazione

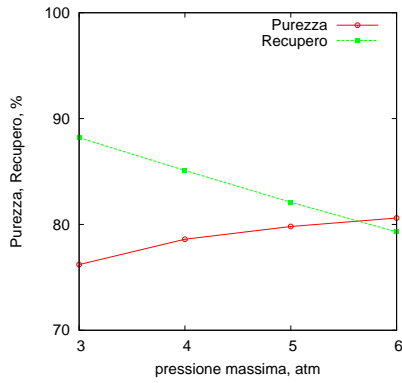
La pressurizzazione della colonna può essere ottenuta utilizzando il biogas grezzo o parte del prodotto; inoltre è possibile immettere il gas in colonna in equicorrente o in controcorrente rispetto alla fase di alimentazione. Le performance ottenute nei quattro casi considerati sono riassunte nella tabella 12. Il risultato ottenuto evidenzia che, se la colonna viene pressurizzata utilizzando lo stesso biogas grezzo (al 50% di CH₄) è conveniente condurre la pressurizzazione inviando il gas in colonna in equicorrente rispetto all'alimentazione, mentre se si usa parte del gas arricchito in CH₄ prodotto ($y_{CH_4} > 80\%$) è conveniente condurre la pressurizzazione in controcorrente. D'altra parte, è evidente come utilizzando il biogas grezzo si ottenga una minore purezza, ma migliore recupero del CH₄ e produttività.

Nel seguito, si considereranno quindi due modalità di pressurizzazione, con il biogas grezzo in equicorrente e con il prodotto in controcorrente.

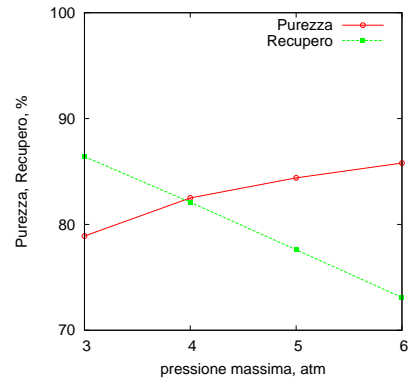
Pressione massima e minima

Per selezionare le pressioni ottimali di esercizio è stato simulato il funzionamento della colonna facendo variare la pressione massima da 3 a 6 atm e la pressione minima tra 0.05 e 0.5 atm.

Dai risultati riportati nelle figure 6 e 7 si evince che aumentare la pressione massima determina un modesto aumento della purezza a spese di una riduzione del recupero. Più significativo

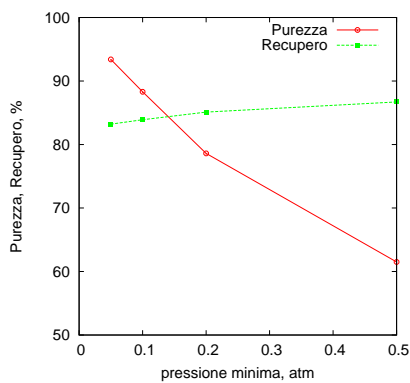


(a) Pressurizzazione con l'alimentazione in EC

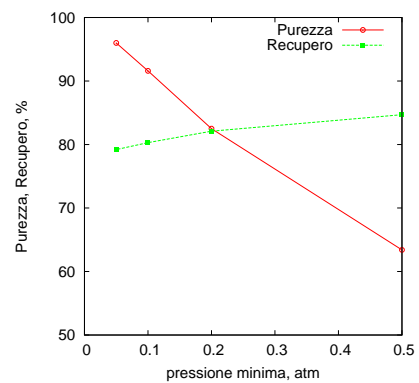


(b) Pressurizzazione con il prodotto in CC

Figura 6: Effetto della pressione massima mantenuta nella fase di adsorbimento sulle performance del ciclo

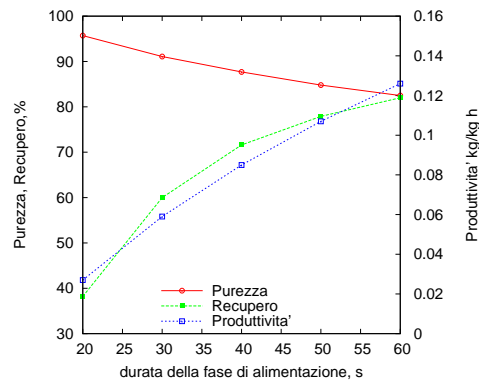
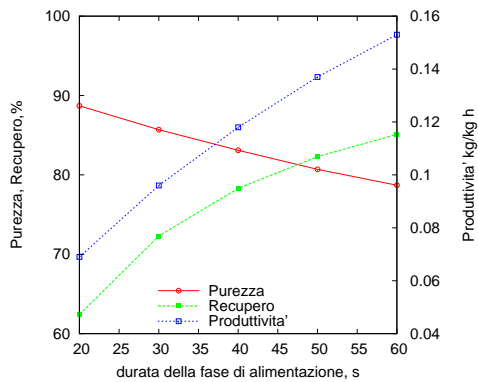


(a) Pressurizzazione con l'alimentazione in EC



(b) Pressurizzazione con il prodotto in CC

Figura 7: Effetto della durata della pressione minima nella fase di spurgo sulle performance del ciclo



(a) Pressurizzazione con l'alimentazione in EC

(b) Pressurizzazione con il prodotto in CC

Figura 8: Effetto della durata della fase di alimentazione sulle performance del ciclo

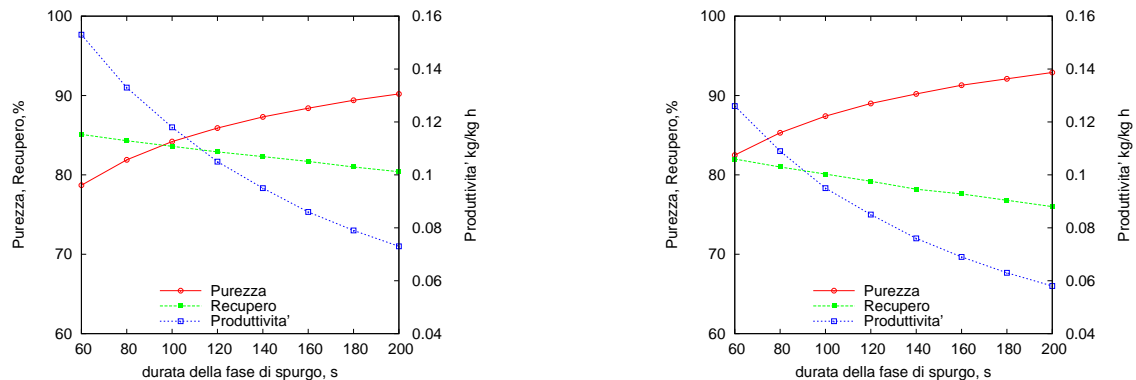
è l'effetto della pressione minima, da mantenere in colonna nella fase di spurgo: coerentemente con quanto già osservato esaminando la forma delle isoterme di adsorbimento della CO_2 sui CMS, una riduzione della pressione minima determina un aumento dell'efficienza di rigenerazione della colonna e quindi un aumento della purezza; la riduzione della pressione minima è associata anche a un incremento della quantità di metano persa con l'off-gas, ma la simulazione indica che la diminuzione del recupero è ridotta. Ovviamente il valore della pressione minima da utilizzare va scelto tenendo conto della maggiore complessità impiantistica associata a un grado di vuoto troppo elevato.

Durata delle singole fasi del ciclo

Per valutare l'influenza della temporizzazione del ciclo, è stato simulato il funzionamento della colonna variando durata delle diverse fasi del ciclo; si nota che la durata di ogni fase è stata variata indipendentemente dalla durata delle altre: in realtà, questo non è possibile in un sistema multibed utilizzato per ottenere un flusso continuo di gas.

Pressurizzazione La durata della fase di pressurizzazione è stata fatta variare da 5 a 40 secondi, mantenendo invariata la differenza $P_H - P_L$; in pratica questo corrisponde ad alimentare più lentamente il gas in colonna. I risultati della simulazione indicano che, con le modalità di pressurizzazione prescelte, la durata della fase di pressurizzazione è praticamente influente sulla purezza e il recupero; l'unico effetto significativo è l'ovvia riduzione della produttività all'aumentare della durata della pressurizzazione.

Alimentazione La durata della fase di alimentazione ha un duplice effetto: all'aumentare di t_{FE} si riduce la purezza del gas ottenuto, ma si aumenta il recupero e la produttività, come illustrato nella figura 8. In effetti la riduzione della purezza è determinata dalla progressiva saturazione del solido adsorbente, mentre gli incrementi di recupero e produttività sono determinati dalla maggiore incidenza sul ciclo complessivo della fase in cui si ottiene il gas arricchito in CH_4 .



(a) Pressurizzazione con l'alimentazione in EC

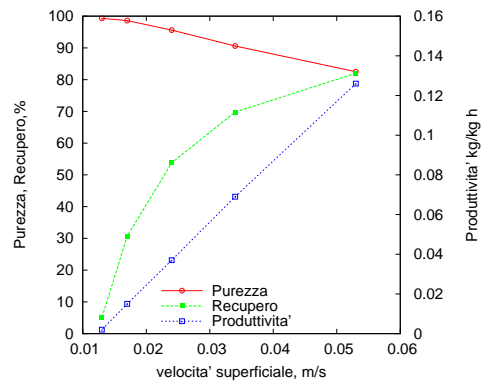
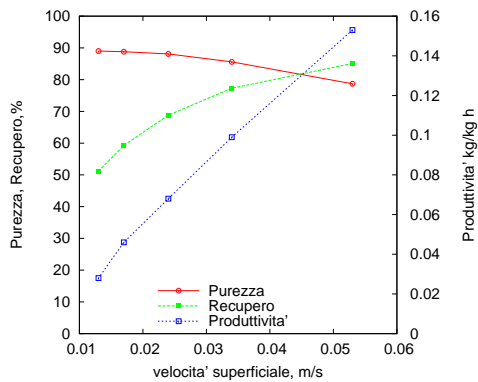
(b) Pressurizzazione con il prodotto in CC

Figura 9: Effetto della durata della fase di spurgo sulle performance del ciclo

Blow-down L'influenza della durata della fase di blow-down è stata analizzata variando il tempo t_{BD} da 5 a 100 s, mantenendo invariata la differenza $P_H - P_L$; in pratica questo corrisponde a depressurizzare più lentamente la colonna. Analogamente a quanto ottenuto per la durata della fase di pressurizzazione, depressurizzando la colonna più lentamente si ha un modesto aumento della purezza (passando da 5 a 100 s la purezza aumenta da 78.5 a 79.6% per la pressurizzazione con l'alimentazione in EC e dall'82 all'83.1% per la pressurizzazione con il prodotto in CC), a spese di una perdita di produttività. L'aumento di purezza è determinato dal fatto che, in un tempo più lungo si riesce a rimuovere una maggiore quantità di CO_2 adsorbita nel solido; tuttavia l'aumento di purezza è molto modesto perché, considerata la forma dell'isoterma di adsorbimento della CO_2 , non si ha un significativo rilascio di CO_2 se la pressione non raggiunge valori sufficientemente bassi¹²

Spurgo La durata della fase di spurgo ha un duplice effetto: all'aumentare di t_{PU} si ottiene un aumento della purezza del gas ottenuto, ma si riduce il recupero e la produttività, come illustrato nella figura 9. In effetti l'aumento della purezza è determinato dall'aumento della quantità di CO_2 desorbita e quindi dalla più spinta rigenerazione del solido adsorbente che si ottiene prolungando la fase di spurgo; per contro prolungando la fase di spurgo che viene condotta utilizzando una parte gas ricco in CH_4 ottenuto nella fase di alimentazione, si riduce il recupero di CH_4 e la produttività. L'influenza della durata della fase di spurgo sulla purezza è più importante di quella della durata della fase di blow-down, proprio perché la fase di spurgo è condotta a bassa pressione e inviando in colonna una corrente ricca in CH_4 ; ne consegue che la rigenerazione della colonna viene ottenuta prevalentemente nella fase di spurgo. D'altra parte, all'aumentare della durata della fase di spurgo si tende a raggiungere la completa rigenerazione della colonna (quantità di CO_2 adsorbita corrispondente all'equilibrio termodinamico con il gas utilizzato per lo spurgo) e un'eccessiva durata della fase di spurgo è inefficace per l'aumento della purezza, mentre si riducono ancora il recupero e la produttività.

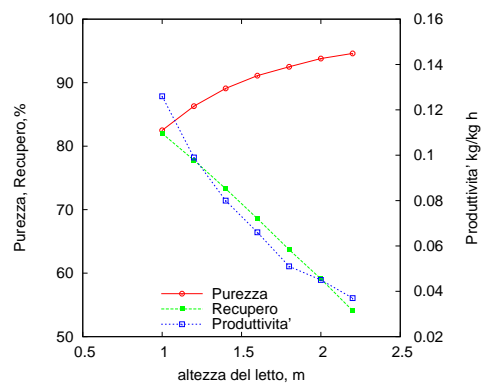
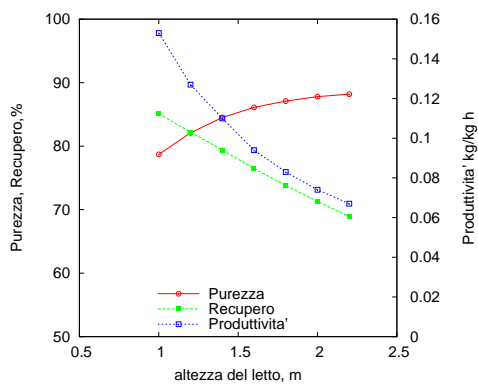
¹²Un'alternativa non considerata è quella di depressurizzare la colonna in un tempo t_{BD} e, successivamente, mantenere la colonna a bassa pressione per un tempo t'_{BD} , prima di iniziare la fase di spurgo. Verosimilmente in questo modo si potrebbe ottenere una più efficiente rigenerazione in fase di blow-down.



(a) Pressurizzazione con l'alimentazione in EC

(b) Pressurizzazione con il prodotto in CC

Figura 10: Effetto della velocità superficiale sulle performance del ciclo



(a) Pressurizzazione con l'alimentazione in EC

(b) Pressurizzazione con il prodotto in CC

Figura 11: Effetto della lunghezza del letto adsorbente sulle performance

Effetto della velocità superficiale e della lunghezza della colonna

Nelle figure 10 e 11 viene illustrata l'influenza della velocità superficiale e della lunghezza della colonna. In effetti, diminuire la velocità superficiale o aumentare la lunghezza della colonna corrispondono ad aumentare il tempo di permanenza del gas in colonna e quindi ad aumentare il tempo per l'adsorbimento della CO₂ e aumentare la purezza del gas ottenuto, fino a valori prossimi al 90% per la pressurizzazione con il biogas grezzo e quasi del 100% per la pressurizzazione con il prodotto. Per contro, anche in questo caso, l'aumento di purezza è accompagnata dalla diminuzione di recupero e produttività fino a valori inaccettabili per l'applicazione del processo all'upgrading del biogas. Si nota, però, che anche se non osservato nel range di valori esplorato, un tempo di permanenza troppo alto determina una diminuzione della selettività negli adsorbenti cinetici, portando anche all'adsorbimento del componente che diffonde più lentamente all'interno del materiale adsorbente (metano).

Simulazione del funzionamento di un sistema multibed

Alla luce dei risultati ottenuti si è cercato di individuare cicli da realizzare in sistemi multibed che consentissero di ottenere la specifica di purezza richiesta con recuperi elevati. Si è deciso di operare in ogni caso con un sistema di VPSA con una pressione minima di 0.1 atm; inoltre, per ottenere recuperi più elevati, si è preferito considerare schemi in cui la pressurizzazione della colonna viene realizzata immettendo la corrente di biogas grezzo.

In una prima fase è stato individuato un ciclo a 4 fasi da realizzare con due colonne: questo ciclo (CICLO A) viene analizzato in dettaglio e ne vengono determinati i parametri di performance e il consumo di energia. L'analisi sviluppata indica che questo ciclo consente di ottenere la purezza richiesta, ma il recupero del metano è troppo basso. Per questo, sono stati successivamente individuati altri tre tipi di cicli che operano con 4 o 6 colonne e prevedono uno o più step di equalizzazione della pressione; gli step di equalizzazione sono, infatti, fondamentali per aumentare il recupero di metano e di ridurre i consumi energetici. Per ogni tipologia di ciclo sono state analizzate le performance ottenibili in corrispondenza a diversi valori delle variabili di progetto; pur senza la pretesa di una ottimizzazione del ciclo, si è cercato di individuare il range di performance ottenibili con la tipologia di ciclo selezionata.

Per i cicli più interessanti, la simulazione è stata ripetuta considerando anche un'alimentazione con il 65% di metano, rappresentativo di un biogas di buona qualità.

Ciclo A (senza equalizzazione di pressione)

Descrizione del ciclo

Come ciclo di riferimento si assume un ciclo, costituito da quattro fasi:

1. pressurizzazione con l'alimentazione in equicorrente
2. alimentazione del biogas e produzione di biometano a alta pressione
3. blow-down della colonna in controcorrente fino a pressione inferiore alla pressione atmosferica (0.1 atm)
4. spurgo della colonna in controcorrente utilizzando parte del biometano prodotto

La temporizzazione del ciclo è illustrata nella figura 12, mentre nella Tabella 13 sono specificate le dimensioni della colonna e le condizioni operative considerate. Si nota che in questa configurazione, per la durata della fase di pressurizzazione il compressore deve alimentare sia la colonna in fase di pressurizzazione che la colonna in fase di alimentazione. Per questo ciclo, nell'Appendice I, si descrive dettagliatamente il funzionamento della colonna nelle diverse fasi, in condizioni di funzionamento periodico.

Andamento dei flussi di gas in colonna Nella figura 13 sono riportati i flussi di CH_4 e di CO_2 in corrispondenza della sezione a $z = 0$ e della sezione a $z = L$ nelle diverse fasi del ciclo, mentre nella figura 14 sono riportati i flussi totali di gas. Per la convenzione adottata, i flussi sono positivi se diretti concordemente all'asse z ; ne deriva che flussi positivi corrispondono a una corrente entrante in colonna nella sezione a $z = 0$ e a una corrente uscente a $z = L$. Inoltre,

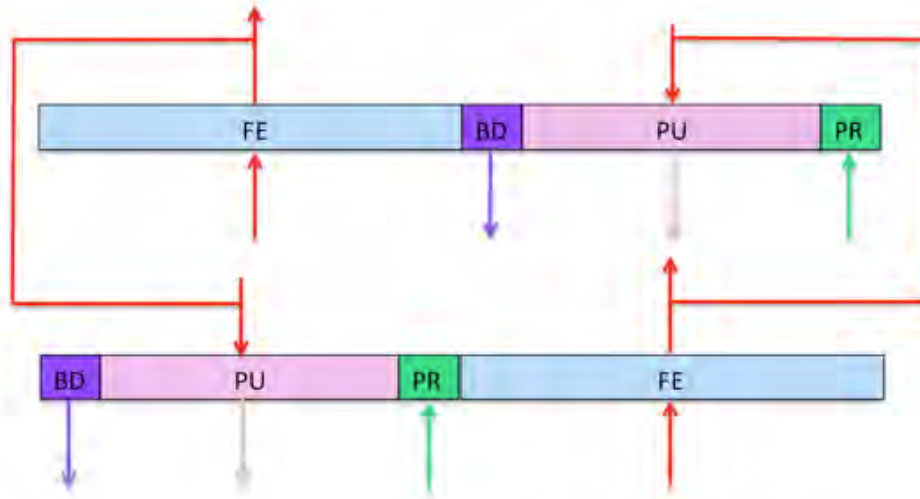


Figura 12: Ciclo A: sequenza delle fasi e collegamenti tra le colonne

Tabella 13: Ciclo A: dimensioni della colonna e condizioni operative; la seconda colonna opera con uno sfasamento di 140 s

dimensioni della colonna			
diametro	D	m	0.8
lunghezza	L	m	3.5
condizioni di esercizio			
flusso nella fase FE	N_{FE}	mol/s m ²	13.07
flusso nella fase PU	N_{PU}	mol/s m ²	0.4 (3% N_{FE})
temporizzazione del ciclo			
alimentazione ($P_H = 4\text{atm}$)	t_{FE}	s	140
blow-down	t_{BD}	s	20
spurgo ($P_L = 0.1\text{atm}$)	t_{PU}	s	100
pressurizzazione	t_{PR}	s	20

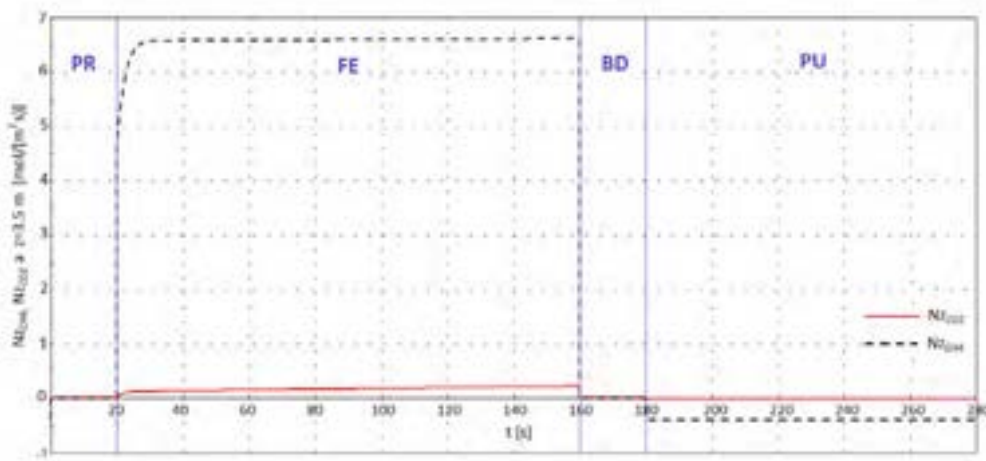
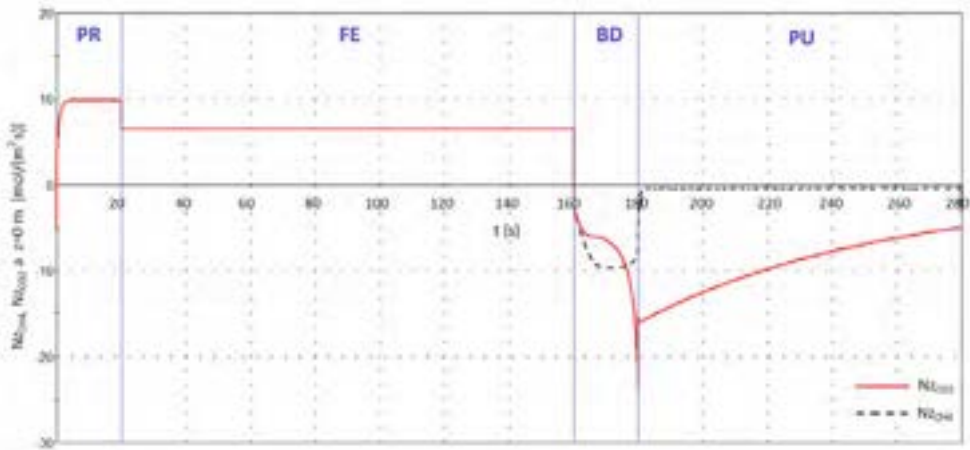


Figura 13: Flussi di CH_4 e CO_2 in testa e in fondo alla colonna nelle diverse fasi del ciclo A

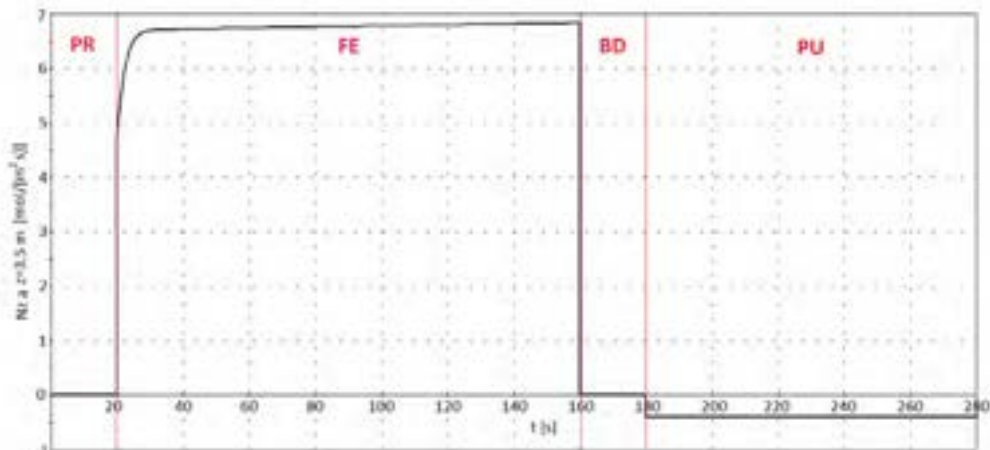
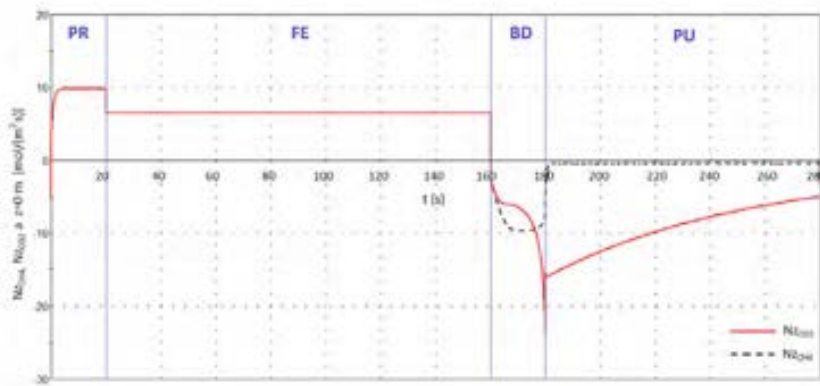


Figura 14: Flussi di totali di gas in testa e in fondo alla colonna nelle diverse fasi del ciclo A

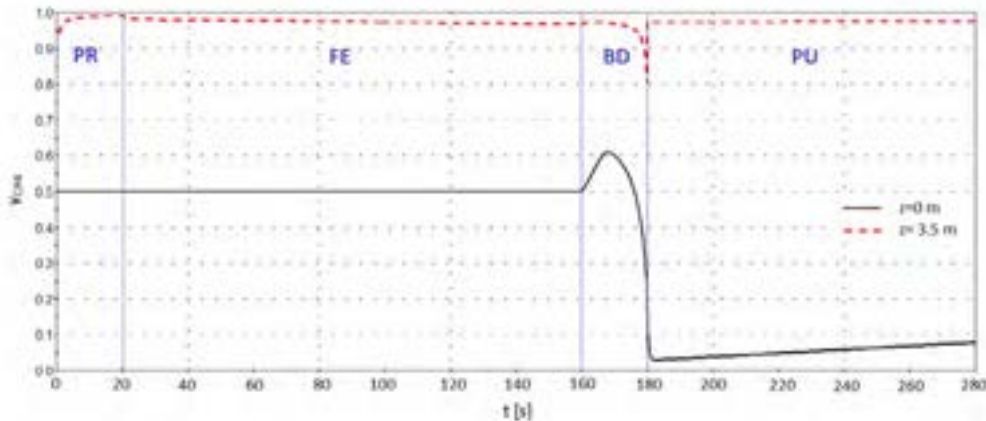


Figura 15: Frazione molare del CH_4 nelle correnti gassose entranti e uscenti dalla colonna nelle diverse fasi del ciclo.

l'area sottesa alle curve rappresenta la quantità dei diversi componenti alimentata o prodotta nel ciclo. In particolare, per il metano, il rapporto tra le aree sottese dalle curve del flusso di CH_4 e del flusso totale a $z = L$ nella fase di alimentazione fornisce la purezza del biometano ottenuto. Considerando inoltre che la quantità totale alimentata con il biogas da trattare è data dall'area sottesa dalla curva di N_{CH_4} nella sezione a $z = 0$ nelle fasi di pressurizzazione e di alimentazione e che la quantità di biometano recuperato è dato dalla differenza tra l'area sottesa della curva di N_{CH_4} nella sezione a $z = L$ nella fase di alimentazione e l'area (in valore assoluto) sottesa dalla stessa curva nella fase di spurgo, si ricava il recupero di biometano.

A ulteriore chiarimento, nella figura 15 si riportano gli andamenti delle frazioni molarie di CH_4 nelle correnti gassose a $z = 0$ e $z = L$ nelle diverse fasi del ciclo.

Si evidenzia una significativa perdita di metano nella fase di blow-down, che suggerisce la possibilità di migliorare il recupero con uno stadio di equalizzazione.

Profili di concentrazione in fase adsorbita nelle varie fasi del ciclo Il funzionamento di una unità di PSA che utilizza un adsorbente cinetico per l'upgrading del biogas è illustrato anche nella 16, che riporta i profili delle concentrazioni di CO_2 e CH_4 nel gas e in fase adsorbita, al termine delle diverse fasi del ciclo. I diagrammi forniscono anche la quantità totale di ogni gas presente in fase adsorbita all'interno della colonna al termine di ogni fase del ciclo, data dall'area sottesa dalla relativa curva; la quantità netta adsorbita in ogni ciclo (differenza tra la massima quantità adsorbita e la quantità totale desorbita) è, inoltre, rappresentata dall'area compresa tra le curve corrispondenti al termine della fase di alimentazione e al termine della fase di spurgo.

Dal diagramma relativo alla concentrazione di metano in fase adsorbita si evince chiaramente che, una volta raggiunto lo stato stazionario, la quantità netta di metano adsorbito per ciclo è molto piccola (le curve riportate nella figura 16 sono praticamente indistinguibili): questo risultato è chiaramente determinato dalla bassa velocità di adsorbimento del CH_4 in questo tipo di materiale. Per la CO_2 si osserva invece una buona quantità di CO_2 rimossa per ciclo, anche se solo la parte alta della colonna (per un'altezza di circa 2 m) fornisce un contributo

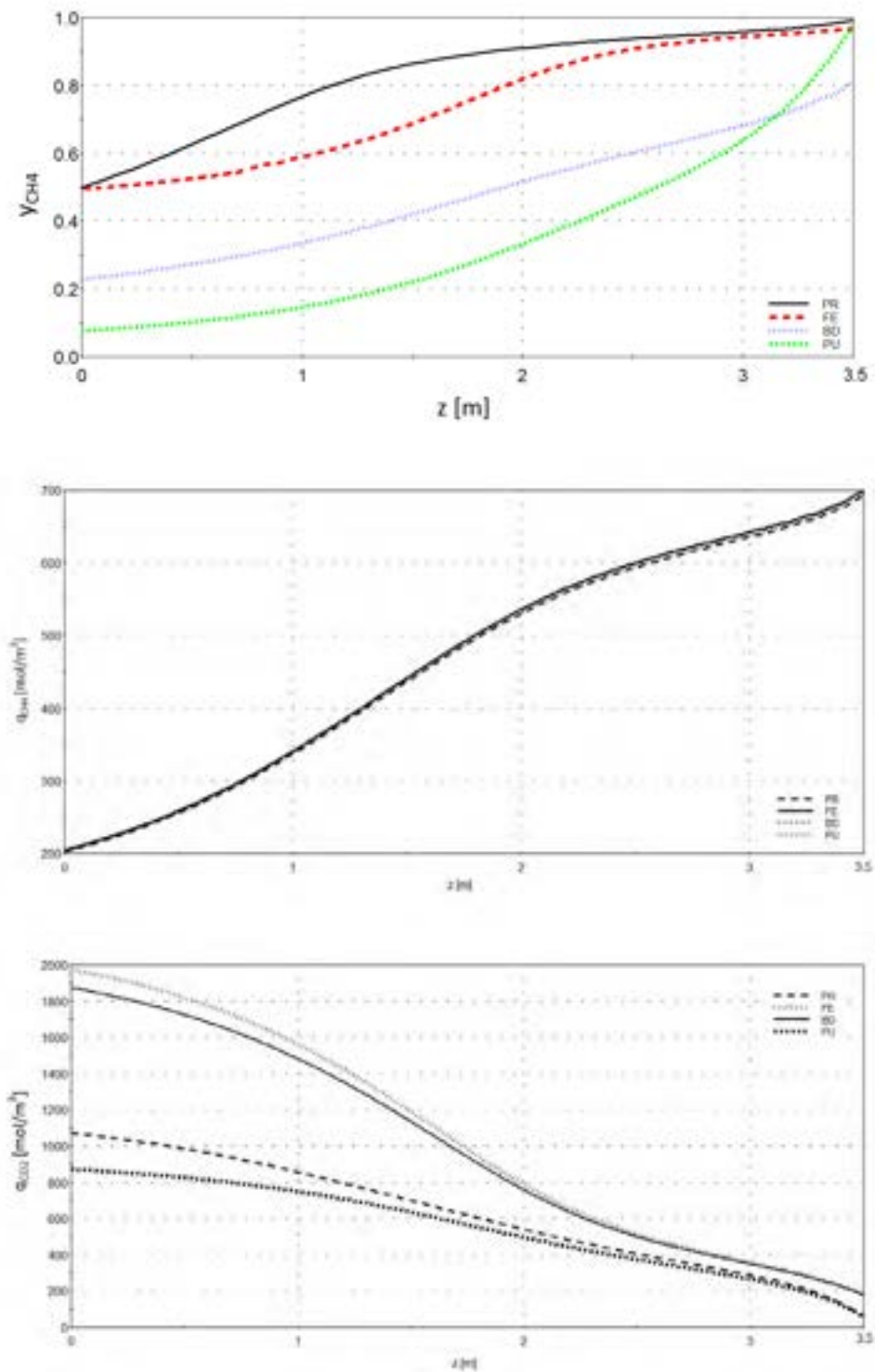


Figura 16: Profili di composizione del gas e di quantità adsorbite lungo la colonna al termine delle diverse fasi del ciclo (ciclo base)

Tabella 14: Parametri di performance e consumo di energia per il ciclo A (alimentazione con biogas al 50% di CH₄)

purezza	%	97.4
recupero	%	79.5
produttività	kgCH ₄ /kg ads h	0.074
consumo di energia	kJ/kgCH ₄	1530
	kWh/Nm ³	0.303
consumo di energia normalizzato	%	3.45

significativo alla produttività della colonna (per altro, la zona in basso della colonna è necessaria per l'arricchimento del gas prodotto, come evidente dalla figura 39 dell'Appendice I).

Valutazione delle prestazioni e dei consumi di energia Nella tabella 14 sono riportati i parametri di performance e il consumo di energia¹³ per l'upgrading.

Il ciclo considerato consente di ottenere una purezza elevata, sufficiente per l'immissione nella rete gas o per l'uso per autotrazione, con una buona produttività, ma il recupero di CH₄ è piuttosto basso.

I bilanci di materia e di energia per questo ciclo sono anche riassunti nella figura 17. Si nota

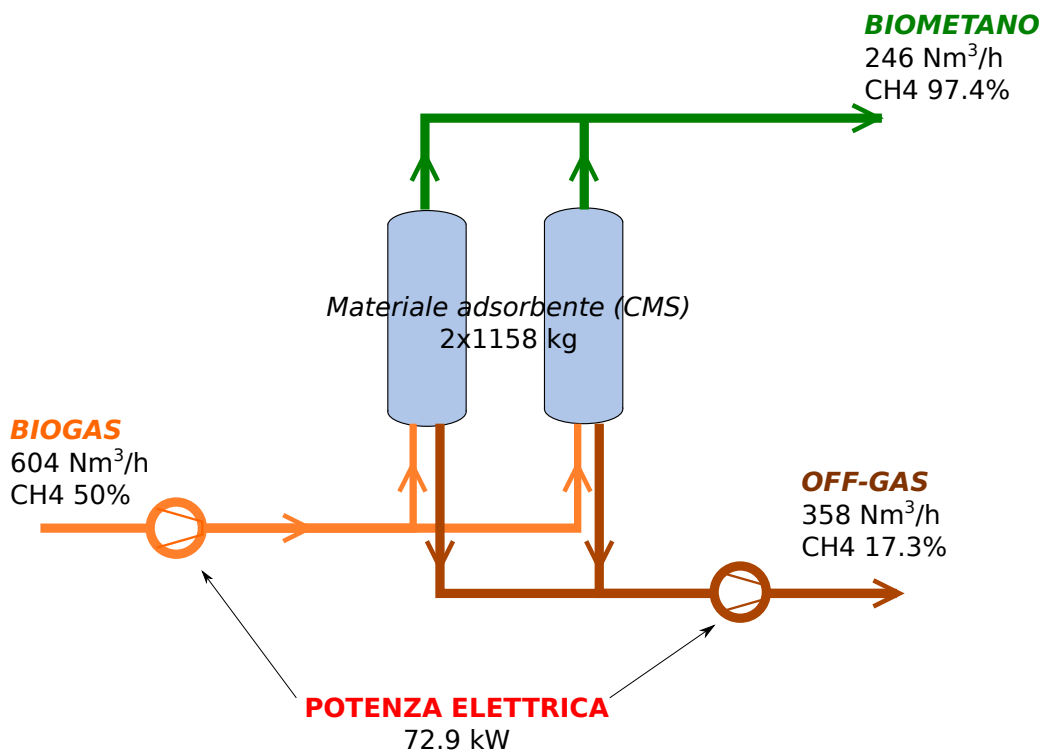


Figura 17: Bilanci di materia e di energia globale per il ciclo A

¹³qui, come in tutto il rapporto - se non diversamente specificato, il consumo energetico è riferito alla quantità di CH₄ (non di biometano) prodotta.

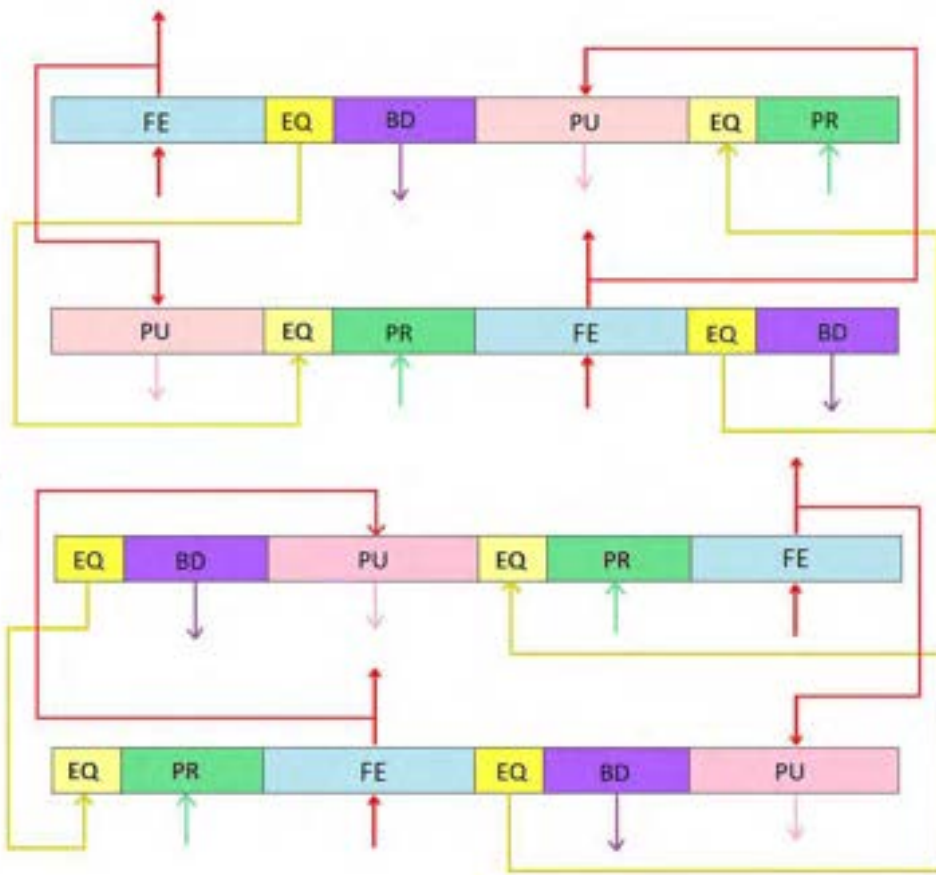


Figura 18: Ciclo B: sequenza delle fasi e collegamenti tra le colonne

che la simulazione è stata effettuata considerando una portata di biogas di $530 \text{ Nm}^3/\text{h}$ nella fase di alimentazione, mentre la portata utilizzata nella fase di pressurizzazione è determinata dalla specifica sulla pressione da raggiungere e dalla durata della fase di pressurizzazione; pertanto la portata media alimentata è leggermente diversa dal valore di riferimento di $530 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Ciclo con uno step di equalizzazione (Ciclo B)

Il ciclo considerato, che prevede l'uso di 4 colonne, introduce uno step di equalizzazione della pressione prima del blow-down. Lo schema del ciclo è descritto nella figura 18, mentre nella figura 19 è riportato l'andamento delle pressioni nella prima colonna. Si nota che quattro colonne sono necessarie per garantire la continuità della produzione di biogas; dall'andamento delle pressioni si evidenzia lo step di equalizzazione: nella figura 19, la colonna considerata al termine della fase di feed (tra 80 e 90 s) alla pressione di 4 atm, viene messa in contatto con la seconda colonna, che lavora sfasata rispetto alla prima (nelle condizioni descritte nella figura 19 lo sfasamento è di 160 s) che si trova al termine della fase di spurgo a pressione di 0.1 atm; si ha un flusso di gas dalla prima colonna alla seconda fino a portare le due colonne praticamente alla stessa pressione, recuperando parte del gas, ricco in metano che altrimenti verrebbe perso con l'off-gas. Successivamente, al termine della fase di spurgo e prima della pressurizzazione le colonne viene di nuovo collegata alla seconda colonna (che questa volta si trova a pressione alta) e viene in parte ripressurizzata con il gas uscente da questa ultima.

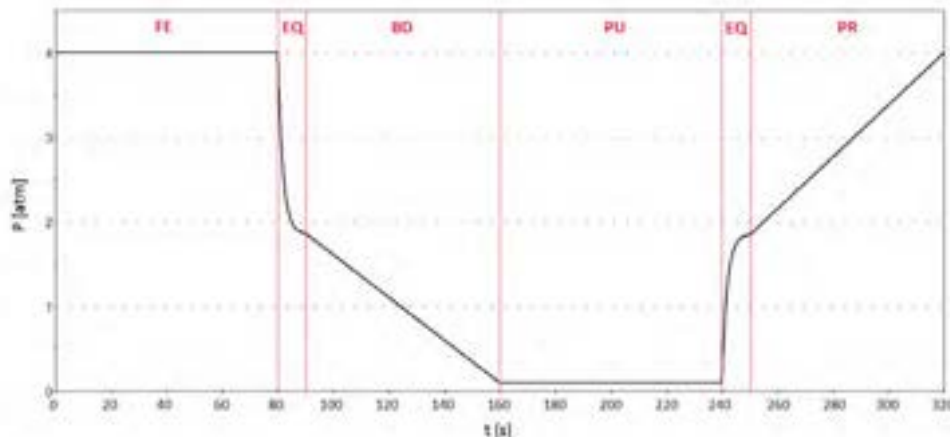


Figura 19: Ciclo B: andamento delle pressioni in colonna nelle diverse fasi

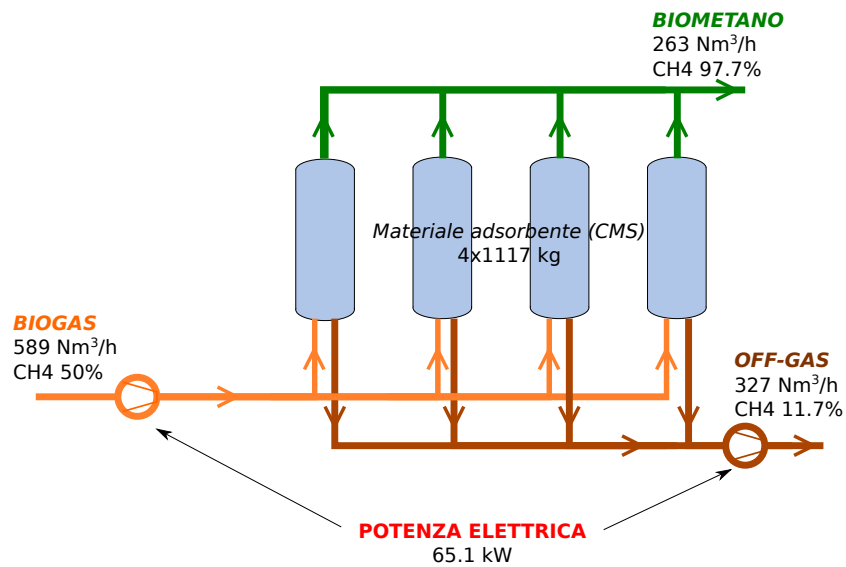
Nella Tabella 15 sono sintetizzati valori dei parametri di progetto considerati e le performance ottenute dalla simulazione nelle diverse condizioni.

Si evidenzia, rispetto al ciclo A, un certo aumento del recupero e una riduzione del consumo energetico (tra 0.255 e 0.265 kWh/Nm³), a spese di una riduzione di produttività essenzialmente determinata dalla maggior durata del ciclo e dalla necessità di utilizzare quattro colonne. Per analizzare anche la sensibilità del sistema alla composizione del biogas grezzo, la simulazione è stata ripetuta anche per una corrente di alimentazione al 65% di CH₄, rappresentativa di un biogas di buona qualità; si nota che alimentando un biogas più ricco, si ottiene una piccola riduzione della purezza, mentre migliora di qualche punto percentuale il recupero e si riduce notevolmente il consumo energetico (intorno a 0.17 kWh/Nm³)

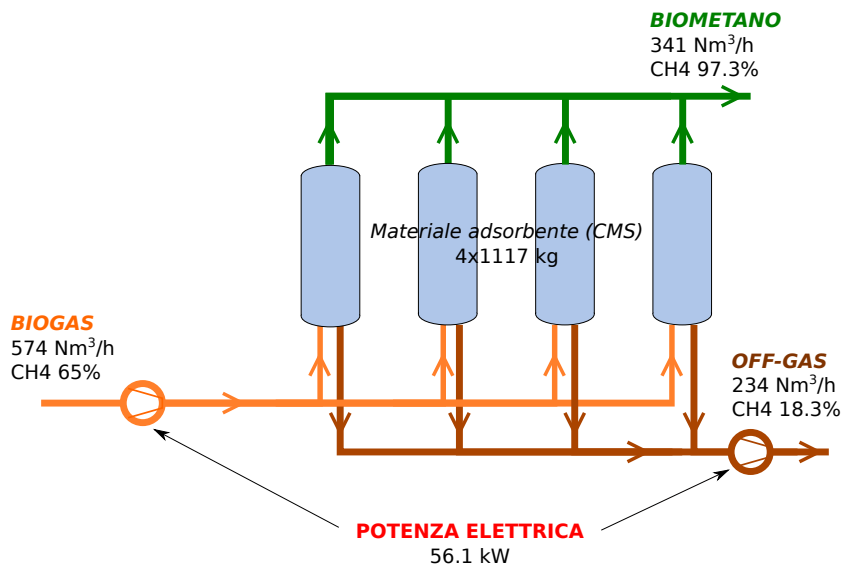
Nella figura 20 si sintetizzano i bilanci di materia e di energia per il ciclo B4, considerando sia l'alimentazione con biogas al 50% di metano che l'alimentazione con metano al 65%. Si nota che la simulazione è stata effettuata considerando una portata di biogas di 530 Nm³/h nella fase di alimentazione, mentre la portata utilizzata nella fase di pressurizzazione è determinata dalla specifica sulla pressione da raggiungere e dalla durata della fase di pressurizzazione; pertanto la portata media alimentata è leggermente diversa dal valore di riferimento di 530 Nm³/h e varia nei diversi run e in relazione alla composizione del biogas trattato; inoltre, la potenza elettrica indicata è la potenza media sul ciclo, corrispondente al consumo di energia elettrica per l'azionamento del compressore e della pompa da vuoto, ma non è la potenza istantanea richiesta dalle due apparecchiature. Dai bilanci di materia si evince che l'off-gas ha un contenuto in metano variabile tra l'11 e il 18%; è ipotizzabile che questa corrente sia inviata a una caldaia, miscelata con biogas grezzo o con un bruciatore idoneo per un gas a basso potere calorifico; in questo modo, oltre ad evitare l'immissione nell'atmosfera di CH₄, si può recuperare energia termica da utilizzare per il riscaldamento del digestore o per altre esigenze.

Ciclo con due step di equalizzazione (ciclo C)

Un ciclo con due step di equalizzazione è suggerito ad esempio da [54]. In questo lavoro si considera la sequenza rappresentata nella figura 21, corrispondente all'andamento delle pressioni riportato nella figura 22, con le condizioni operative sintetizzate nella Tabella 16.



(a) alimentazione al 50% di metano



(b) alimentazione al 65% di metano

Figura 20: Bilanci di materia e di energia globale per la run B4

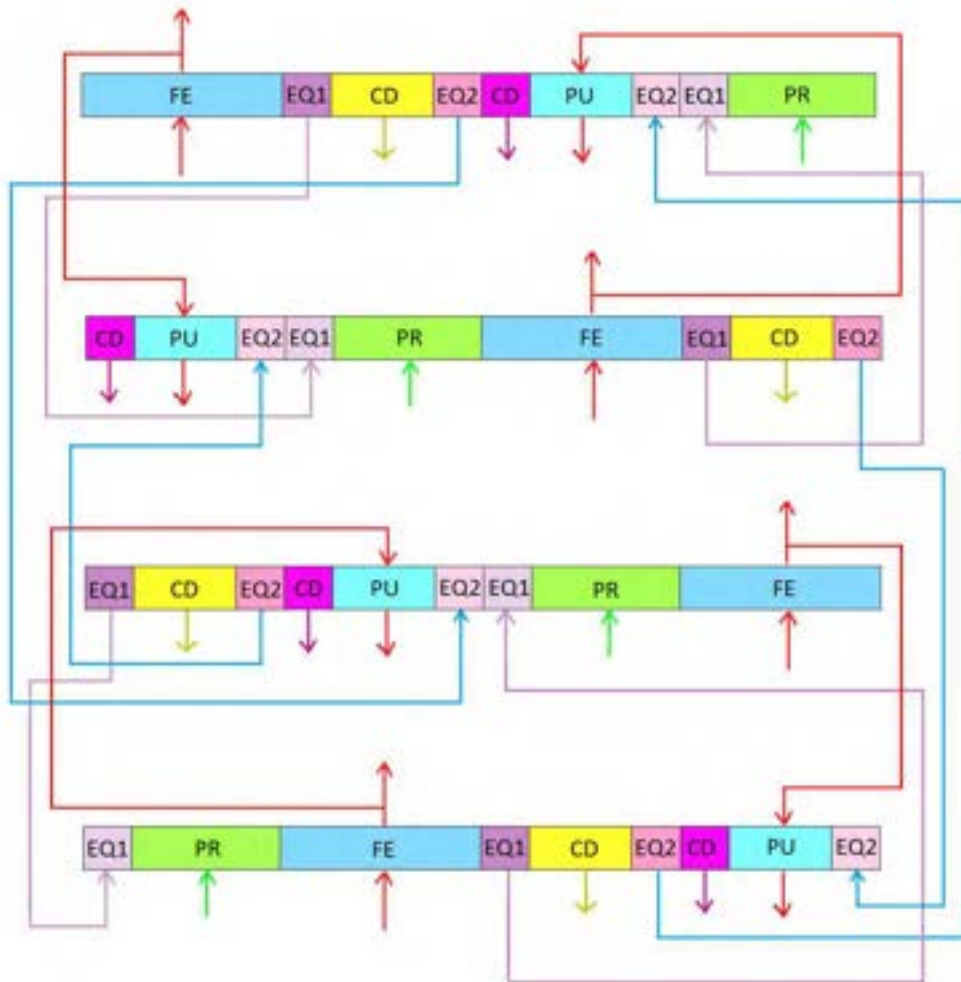


Figura 21: Ciclo C: sequenza delle fasi e collegamenti tra le colonne

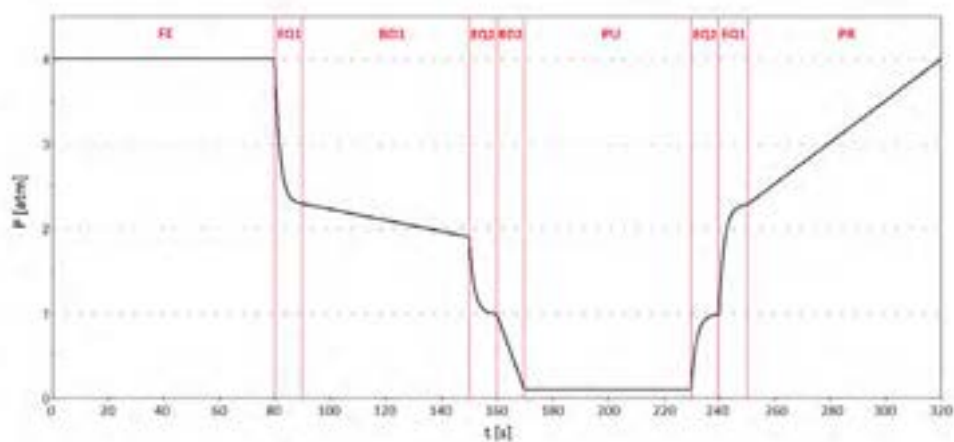


Figura 22: Ciclo C: andamento delle pressioni in colonna nelle diverse fasi

Tabella 15: Parametri di progetto e performance del ciclo B

				B1	B2	B3	B4
Dimensioni della colonna							
	diametro	D	m	0.8	0.8	0.8	0.8
	lunghezza	L	m	3	3.2	3	3.2
Condizioni di esercizio							
	Pressione massima	P_H	atm	4	4	4	4
	Pressione minima	P_L	atm	0.1	0.1	0.1	0.1
	velocità superficiale	v	m/s	0.08	0.08	0.08	0.08
	flusso nella fase PU	N_{PU}	% N_{FE}	2	2	2	2
durata delle fasi							
	alimentazione	t_{FE}	s	80	100	100	140
	equalizzazione	t_{EQ}	s	10	10	10	10
	blow-down	t_{BD}	s	70	90	90	130
	spurgo	t_{PU}	s	80	100	100	140
	pressurizzazione	t_{PR}	s	70	90	90	130
purezza	$y_{CH_4} = 0.50$	\mathcal{P}	%	97.5	97.6	97.4	97.7
	$y_{CH_4} = 0.65$			97.1	97.3	97.2	97.3
recupero	$y_{CH_4} = 0.50$	\mathcal{R}	%	82.5	83.9	84.9	87.0
	$y_{CH_4} = 0.65$			84.8	86.0	86.7	88.7
produttività	$y_{CH_4} = 0.50$		kg CH ₄ / kg ads h	0.044	0.041	0.044	0.041
	$y_{CH_4} = 0.65$			0.057	0.054	0.057	0.053
consumo energetico	$y_{CH_4} = 0.50$		kJ/kgCH ₄	1340	1320	1310	1280
	$y_{CH_4} = 0.65$			880	870	865	850

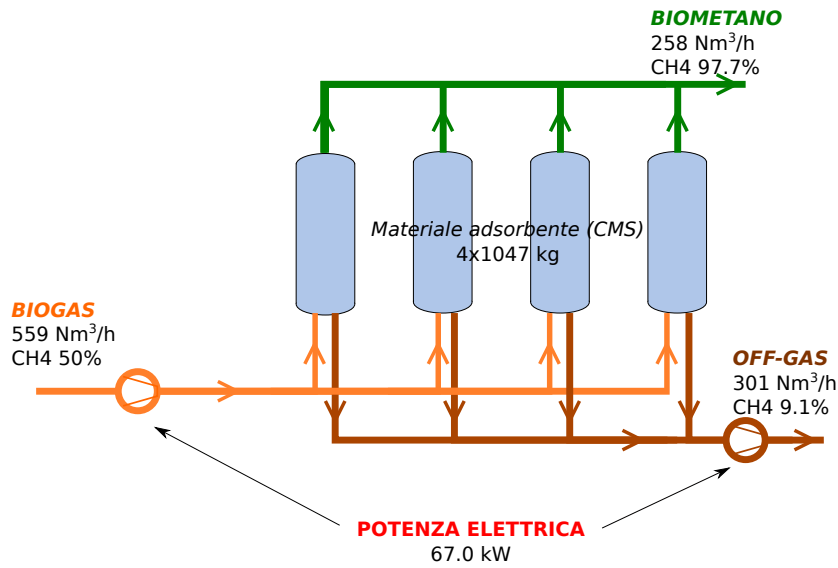
Si evidenzia come la doppia equalizzazione consenta di migliorare ulteriormente il recupero, mantenendo pressoché invariate purezza, produttività e consumi energetici. Come evidenziato dai bilanci di materia riportati nella figura 23 (relativi alla run 4), il maggior recupero di CH₄ nel biometano corrisponde anche all'ottenimento di un off-gas più povero (dal 9 al 14%), il che può rendere necessaria la miscelazione con il biogas grezzo e/o l'uso di bruciatori specifici per gas a basso potere calorifico.

Ciclo con uno step di equalizzazione e alimentazione prolungata (ciclo D)

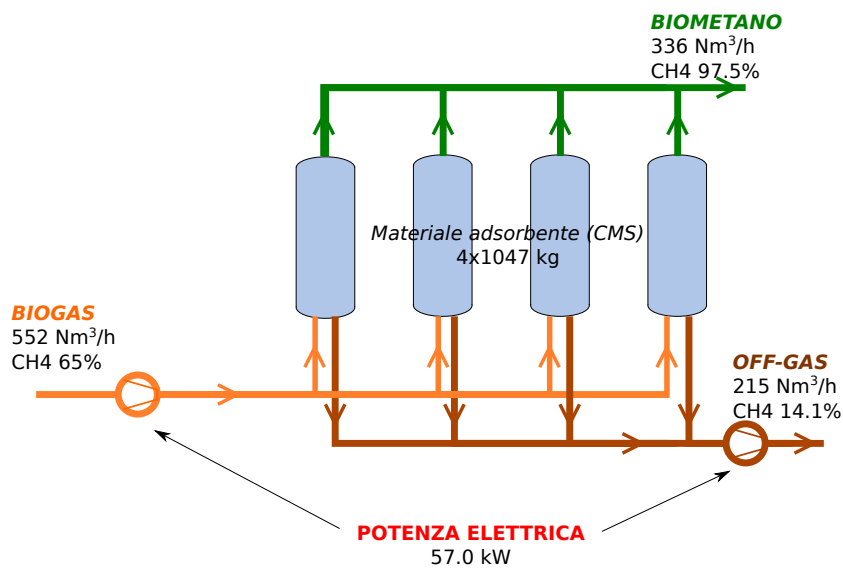
Una delle strategie per aumentare il recupero è quella di aumentare la durata della fase di alimentazione. Seguendo questa idea, si è testato un ulteriore ciclo che, come il ciclo B, prevede un unico step di equalizzazione della pressione, ma fasi di alimentazione e di spurgo di durata doppia (vedi figura 24, corrispondente all'andamento delle pressioni riportato nella figura 25), con le condizioni operative sintetizzate nella Tabella 17. Per la temporizzazione del ciclo, è necessario in questo caso operare con 6 colonne, due delle quali sempre in fase di produzione;

Tabella 16: Parametri di progetto e performance del ciclo C

				C1	C2	C3	C4
Dimensioni della colonna							
	diámetro	D	m	0.8	0.8	0.8	0.8
	lunghezza	L	m	3	3.2	3	3
Condizioni di esercizio							
	Pressione massima	P_H	atm	4	4	4	4
	Pressione minima	P_L	atm	0.1	0.1	0.1	0.1
	velocità superficiale	v	m/s	0.08	0.08	0.08	0.08
	flusso nella fase PU	N_{PU}	% N_{FE}	3	3	3	3
temporizzazione del ciclo							
	equalizzazione	t_{EQ1}	s	10	10	10	10
		t_{EQ2}	s	10	10	10	10
	blow-down	t_{BD1}	s	60	100	140	180
		t_{BD2}	s	10	10	10	10
	spurgo	t_{PU}	s	60	100	140	180
	pressurizzazione	t_{PR}	s	70	110	150	190
purezza	$y_{CH_4} = 0.50$	\mathcal{P}	%	97	97.8	97.7	97.7
	$y_{CH_4} = 0.65$			96.8	97.5	97.4	97.5
recupero	$y_{CH_4} = 0.50$	\mathcal{R}	%	85.3	87.1	89.2	90.2
	$y_{CH_4} = 0.65$			86.9	88.6	90.6	91.5
produttività	$y_{CH_4} = 0.50$		kg CH ₄ / kg ads h	0.044	0.041	0.044	0.043
	$y_{CH_4} = 0.65$			0.057	0.053	0.057	0.056
consumo energetico	$y_{CH_4} = 0.50$		kJ/kgCH ₄	1370	1365	1350	1340
	$y_{CH_4} = 0.65$			890	890	880	875



(a) alimentazione al 50% di metano



(b) alimentazione al 65% di metano

Figura 23: Bilanci di materia e di energia globale per la run C4

pertanto, mantenendo la stessa velocità superficiale del gas alimentato, il diametro della singola colonna può essere più piccolo. I bilanci di materia per la run D2 sono illustrati nella figura 26.

Anche se il ciclo appare piuttosto complesso, il risultato ottenuto è interessante perché si

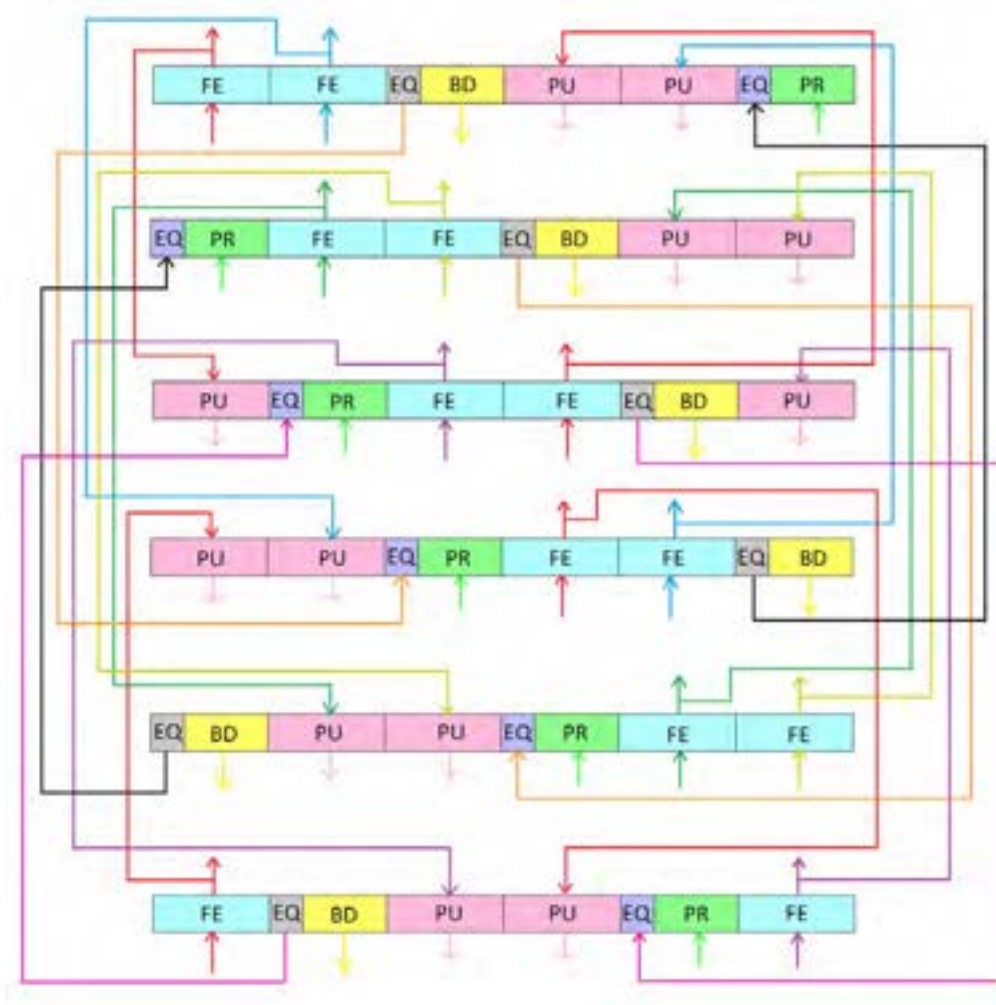


Figura 24: Ciclo D: sequenza delle fasi e collegamenti tra le colonne

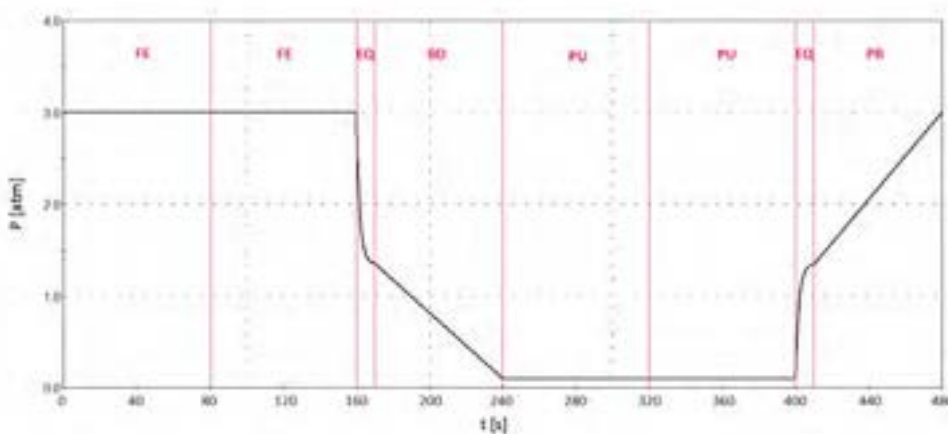


Figura 25: Ciclo D: andamento delle pressioni in colonna nelle diverse fasi

riesce ad ottenere un recupero superiore al 90% con consumi energetici più bassi (dell'ordine di di 0.24 e 0.14 kWh/Nm³ per il biogas rispettivamente al 50 e al 65%), dovuti alla più bassa

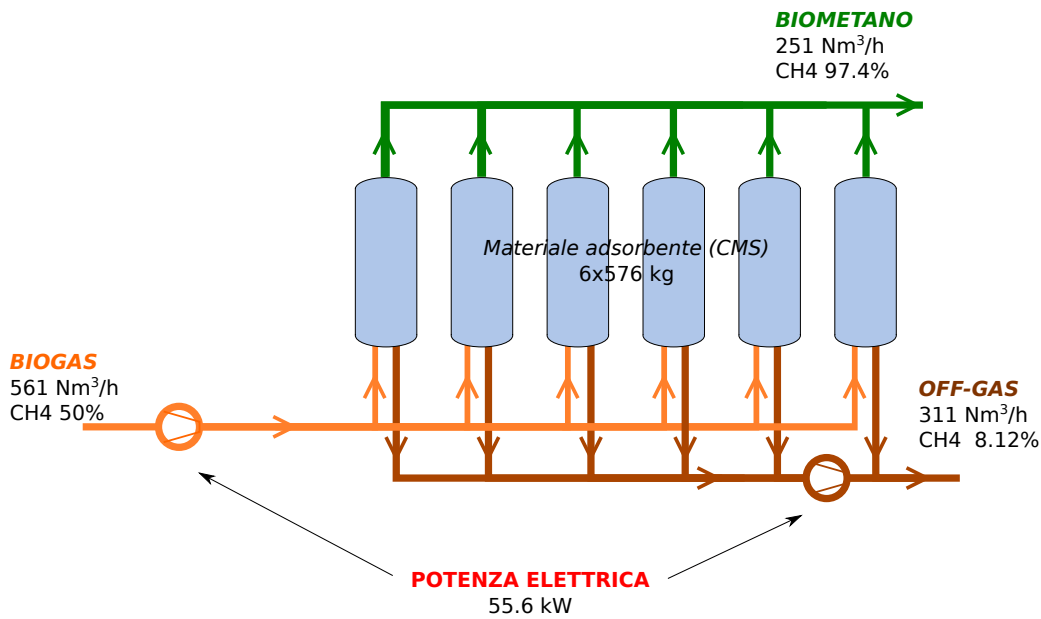
Tabella 17: Parametri di progetto e performance del ciclo D

				D1	D2	D3
Dimensioni della colonna						
	diametro	D	m	0.63	0.65	0.65
	lunghezza	L	m	2.3	2.5	2.6
Condizioni di esercizio						
	Pressione massima	P_H	atm	3	3	3
	Pressione minima	P_L	atm	0.1	0.1	0.1
	velocità superficiale	v	m/s	0.08	0.08	0.08
	flusso nella fase PU	N_{PU}	% N_{FE}	2.2	2.2	2.2
temporizzazione del ciclo						
	alimentazione	t_{FE}	s	160	240	320
	equalizzazione	t_{EQ1}	s	10	10	10
	blow-down	t_{BD1}	s	70	110	150
	spurgo	t_{PU}	s	160	240	320
	pressurizzazione	t_{PR}	s	70	110	150
purezza	$y_{CH_4} = 0.50$	\mathcal{P}	%	97.1	97.2	96.8
	$y_{CH_4} = 0.65$			96.7	96.8	96.5
recupero	$y_{CH_4} = 0.50$	\mathcal{R}	%	90.1	91.4	92.4
	$y_{CH_4} = 0.65$			91.3	92.5	93.2
produttività	$y_{CH_4} = 0.50$		kg CH_4 / kg ads h	0.057	0.053	0.051
	$y_{CH_4} = 0.65$			0.074	0.068	0.065
consumo energetico	$y_{CH_4} = 0.50$		kJ/kg CH_4	1212	1189	1174
	$y_{CH_4} = 0.65$			721	714	706

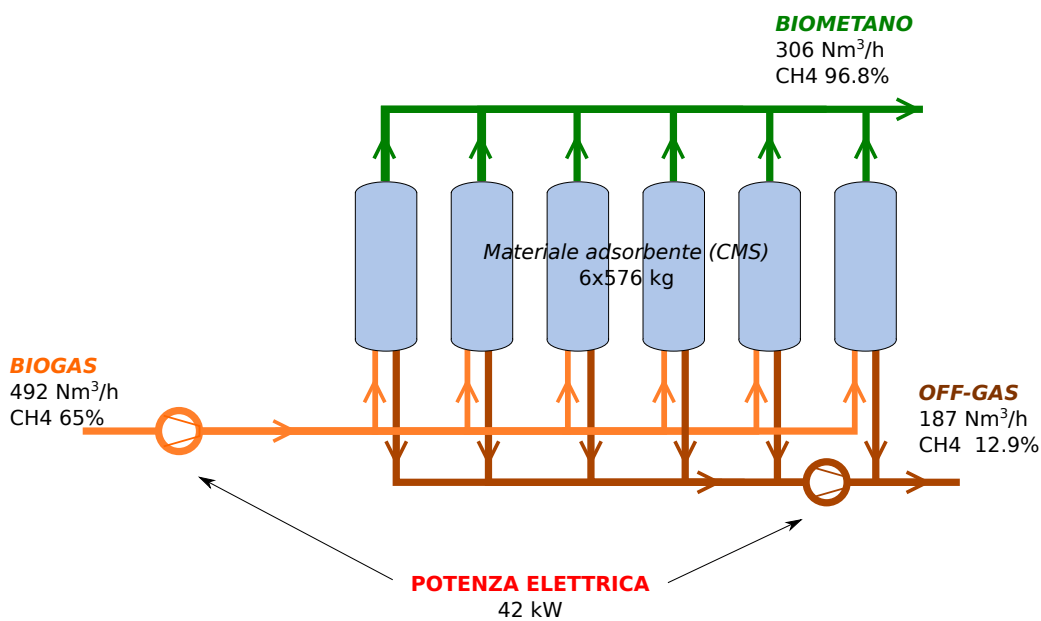
pressione massima di esercizio; la produttività è, però più alta rispetto ai cicli B e C, il che corrisponde a costi di impianto più elevati .

Confronto tra i diversi cicli

Per comodità, nella Tabella 18 sono riassunte le performance dei diversi cicli. Il confronto evidenzia come, utilizzando cicli più complessi (C e D) si riesca a migliorare il recupero e la produttività, senza compromettere la purezza; il ciclo D richiede inoltre consumi energetici di un 10% inferiori al ciclo C. In ogni caso, si deve considerare che, scelta la sequenza del ciclo, non sono state ottimizzate le durate delle singole fasi e le condizioni operative; pertanto è possibile che vi siano ancora margini di miglioramento delle prestazioni. Infine, qualunque siano le scelte progettuali, è evidente come i parametri di performance siano nettamente migliori se si alimenta l'impianto con un biogas di buona qualità (alto contenuto di metano).



(a) alimentazione al 50% di metano



(b) alimentazione al 65% di metano

Figura 26: Bilanci di materia e di energia globale per la run D2

Confronto con un processo a membrana

Processi a membrana per l'upgrading del biogas

Un processo per l'upgrading del biogas, confrontabile con la PSA per la semplicità di gestione e quindi per la possibilità di uso in impianti di modesta potenzialità, non necessariamente gestiti da personale specializzato, è il processo un processo a membrane, che sfrutta la selettività di membrane semipermeabili per ottenere dal biogas un permeato ricco in CO₂ e un ritenuto (ad alta pressione) ricco in CH₄.

Tabella 18: Confronto tra le performance dei diversi cicli

Biogas al 50% di CH ₄			A	B4	C4	D2
purezza	\mathcal{P}	%	97.4	97.7	97.7	97.2
recupero	\mathcal{R}	%	79.5	87.0	90.2	91.4
produttività	$PROD$	kg CH ₄ / kg ads h	0.074	0.041	0.043	0.053
consumo	\mathcal{E}	kJ/kgCH ₄ kWh/Nm ³	1530	1280	1340	1189
energetico			0.303	0.253	0.265	0.235
Biogas al 65% di CH ₄			A	B4	C4	D2
purezza	\mathcal{P}	%		97.3	97.5	96.8
recupero	\mathcal{R}	%		88.7	91.5	92.5
produttività	$PROD$	kg CH ₄ / kg ads h		0.053	0.056	0.068
consumo	\mathcal{E}	kJ/kgCH ₄ kWh/Nm ³		850	875	714
energetico				0.169	0.173	0.141

I parametri fondamentali per la separazione mediante membrane sono la permeabilità della membrana a un componente (che determina l'area della membrana necessaria per la separazione) e il fattore di separazione, definito come rapporto tra le permeabilità dei due componenti da separare. Attualmente le membrane utilizzate sono membrane polimeriche dense, per le quali si osserva una relazione inversa tra fattore di separazione e permeabilità: in genere il fattore di separazione diminuisce all'aumentare della permeabilità della membrana al componente più permeabile, come ben evidenziato dai diagrammi di Robeson [52, 51]. Per la separazione CO₂/CH₄, attualmente si va da membrane con un fattore di separazione dell'ordine di 10³ e permeabilità alla CO₂ dell'ordine di 10⁻² barrers a membrane con fattori di separazione di qualche unità e permeabilità di 10⁴ barrers.

L'uso di membrane per la separazione di CH₄/CO₂ è stato molto studiato per l'upgrading del gas naturale; molti studi in questo settore evidenziano l'importanza di usare uno schema con più moduli a membrana e step di ricompressione intermedia per ottimizzare il processo e ottenere recuperi di CH₄ molto elevati. Nel caso dell'upgrading del biogas, anche se i componenti sono gli stessi e in fondo il trasferimento della tecnologia potrebbe essere visto semplicemente come un'operazione di scale-down, è opportuno considerare che la scelta di soluzioni con più compressori e moduli può essere troppo costosa e complessa. Nel caso dell'upgrading del biogas, il permeato ricco in CO₂, ma con un contenuto non trascurabile di CH₄ può essere riutilizzato all'interno dello stabilimento per il riscaldamento del digestore.

Modelli di simulazione hanno evidenziato che, fissata la composizione del biogas e la specifica di purezza del biometano, se si utilizzano basse aree di membrana è necessario operare con la compressione del gas di alimentazione fino a 25-30 bar, ma la pressione di esercizio può essere ridotta aumentando la superficie della membrana (vedi Figura 27), con il risultato di una riduzione significativa dei consumi energetici; per contro, aumentando la superficie della membrana, oltre all'evidente aumento dei costi di investimento, si determina una riduzione del recupero di metano [39]

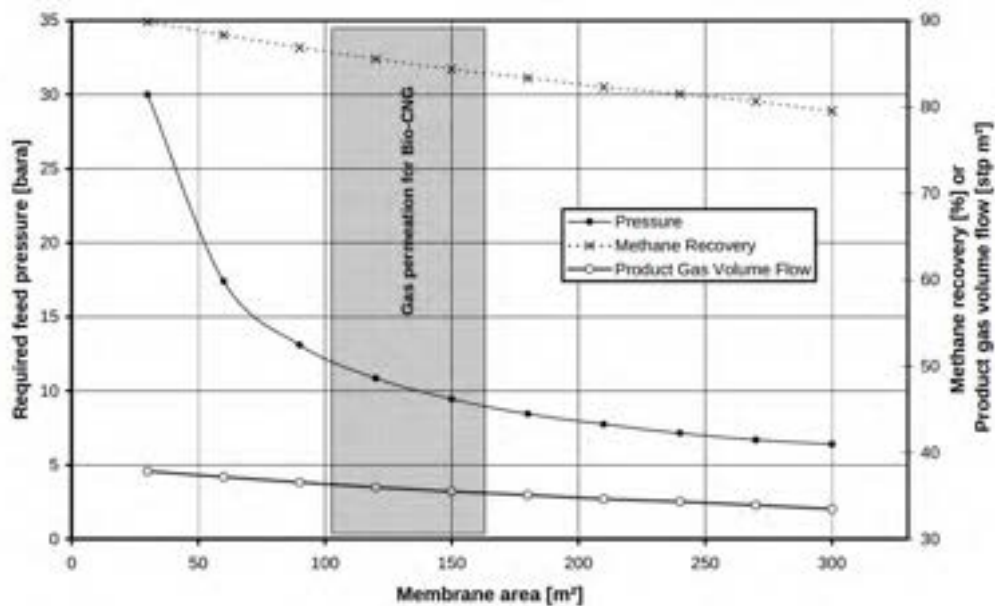


Figura 27: Effetto della variazione della superficie della membrana (da [39])

Impianti di upgrading a membrana realizzati in Europa

Gli impianti di upgrading basati sulla separazione con membrana non sono a oggi numerosi; gli impianti attualmente in esercizio in Europa sono riportati nella Tabella 19. In Austria la tecnologia con le membrane è stata utilizzata con successo per l'upgrading del biogas a Bruck an der Leitha (180 m³/h di biogas con produzione di 100 m³/h biometano) e a Margarethen am Moos (80 m³/h di biogas con produzione di 35 m³/h di biometano), entrambi in funzione dal 2007; impianto più grandi sono stati realizzati in Germania a Kisslegg nel 2010 (500 m³/h di biogas) e in Olanda a Well nel 2011 (600 m³/h di biogas)

L'impianto di Bruck/Leitha è un impianto a due stadi in cascata (vedi figura 28) con un unico compressore; l'impianto produce biometano al 98±2% di CH₄ con un potere calorifico tra 38.8 e 39 MJ/Sm³[38]; le performance sono risultate stabili per almeno 24 mesi, dimostrando

Tabella 19: Impianti di upgrading a membrane in esercizio in Europa (fonte <http://www.iea-biogas.net/>)

Stato	Località	uso	purezza CH ₄	potenzialità m ³ /h biogas	in funzione da
Austria	Bruck/Leitha	rete gas	97%	180	2007
	Margarethen am Moos	autotrazione	>95%	70	2007
Olanda	Beverwijk	rete gas	88	130	2006
	Collendoorn	rete gas		50	1993
	Witteveen	rete gas	88%	300	2010
	Well	rete gas	88	600	2011
Germania	Kißlegg-Rahmhaus	rete gas		500	2010

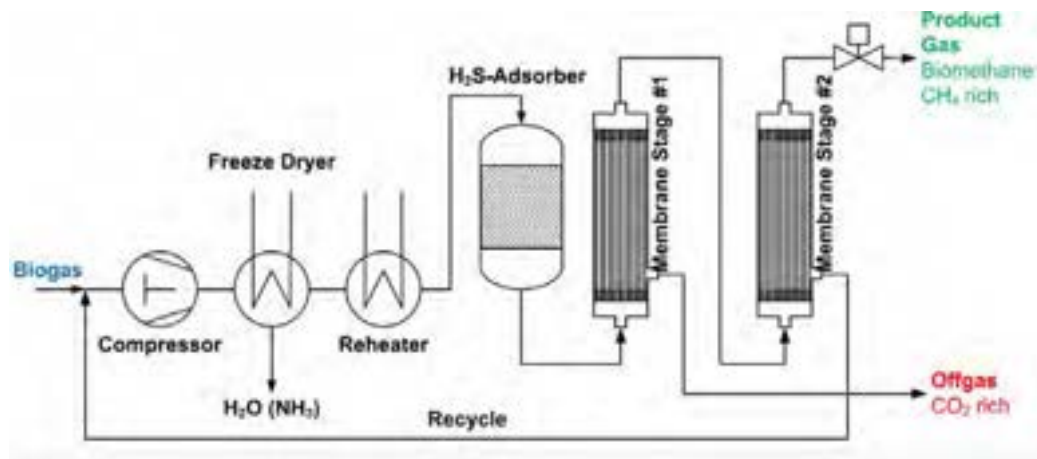


Figura 28: Schema dell'impianto a membrane (due stadi) di Bruck/Leitha [38]

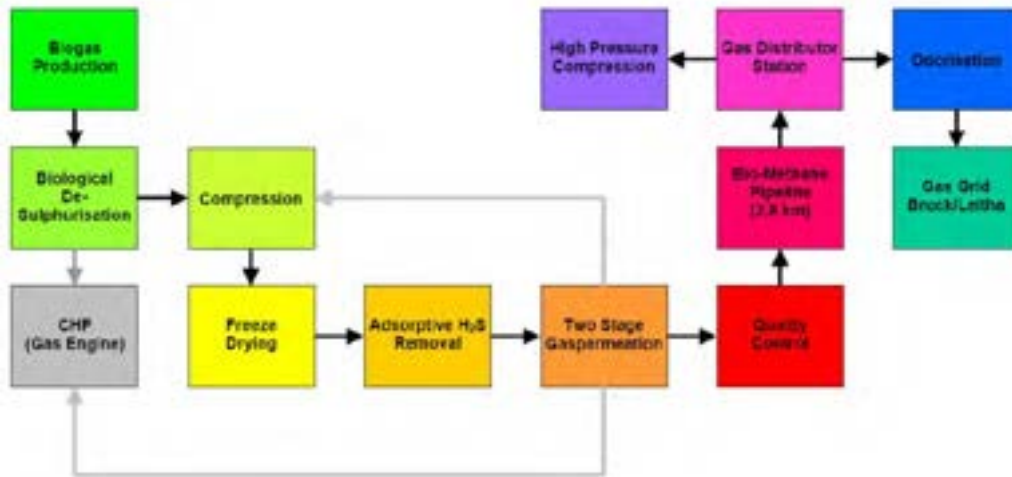
l'efficacia dei pretrattamenti introdotti e la buona stabilità delle membrane [40]. E' interessante notare come l'impianto, che alimenta la rete gas locale, sia inserito a valle del digestore e in parallelo a una unità di cogenerazione a cui viene inviato l'offgas delle membrane; la stessa integrazione è stata realizzata a Margarethen am Moos, dove l'impianto di upgrading è a singolo stadio e il biometano prodotto alimenta una stazione di rifornimento di carburante (vedi figura 29). A Bruck, l'immissione in rete avviene a livello locale, nei periodi di maggior richiesta di gas; nel periodo estivo, quando minore è la richiesta di gas, il bioetano prodotto viene compresso fino a 60 bar e inviato alla , a una rete regionale ad alta pressione . I consumi di energia sono determinati essenzialmente dalla compressione del biogas grezzo; facendo riferimento a una portata di $100 \text{ Sm}^3/\text{h}$ di biogas con il 65-68% di metano, si riporta un consumo complessivo per l'impianto di Bruck/Leitha (compresi i sistemi di raffreddamento, soffianti, sistemi di controllo) di 37.8 kWh [38]; un consumo molto simile viene riportato per l'impianto di Kiblegg-Rahmhaus.

Senza entrare nel merito della valutazione dei costi degli impianti a membrana, si riporta solo che per l'impianto di Kiblegg-Rahmhaus, che immette metano in una rete a 55 bar, è stato necessario un investimento di 2100 k a cui si devono aggiungere 700 k per l'unità per l'immissione in rete (compresi 5.7 km di linea) [36].

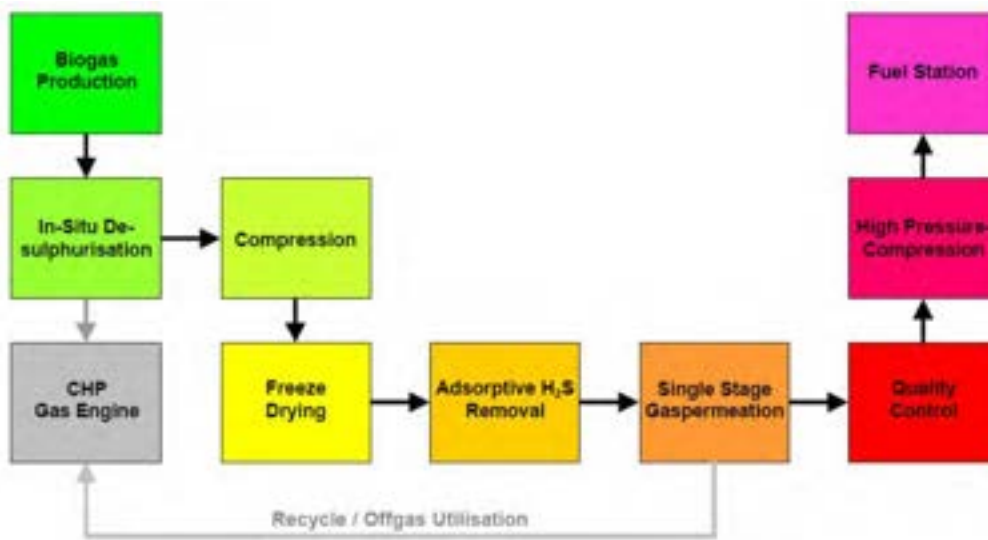
Sperimentazione presso ENEA Trisaia

Per confrontare le prestazioni di unità di upgrading con la tecnologia PSA e quelle di un processo a membrana, sono stati presi come riferimento i risultati della ricerca svolta presso il Centro Ricerche Enea Trisaia [42, 41], utilizzando moduli a membrana forniti dalla Porogen Corporation (USA); in particolare sono stati usati moduli fibre cave PEEK-SEP costituiti da membrane high performance poli(eter-eter-chetone) (VICTREX PEEK), che presentano una elevata resistenza chimica.

Come evidenziato dai risultati della sperimentazione riassunti nella figura 30, operando con un solo modulo non si riescono ad ottenere allo stesso tempo un gas con un elevato contenuto in metano e un recupero elevato. Tuttavia buone performance possono essere ottenute utilizzando due moduli a membrana, collegati come riportato nella figura 31; nel primo caso (due moduli in "Tandem"), il permeato uscente dal primo stadio, con un contenuto di metano ancora elevato viene ricompresso e inviato a un secondo modulo, da cui si ottiene un permeato (off-gas)



(a) Bruck/Leitha



(b) Margarethen am Moos

Figura 29: Integrazione del processo di upgrading a Bruck/Leitha e a Margarethen am Moos (da [30])

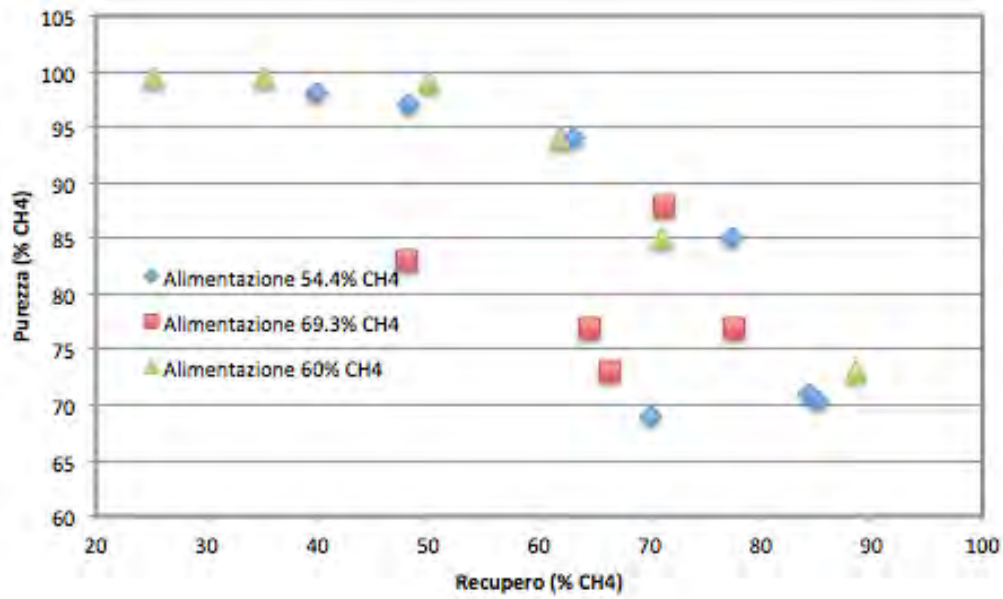


Figura 30: Purezza del biometano e recupero del metano in un processo a membrana a singolo stadio. Dati sperimentali da [41].

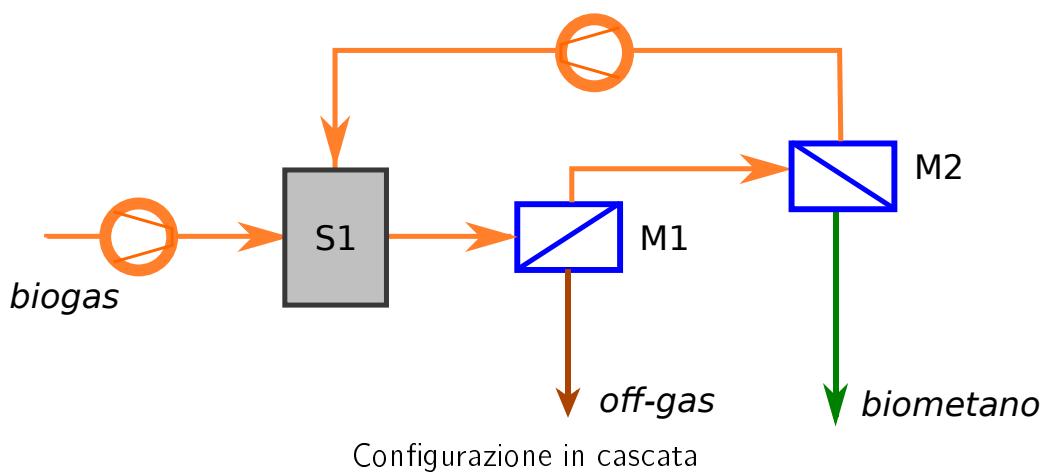
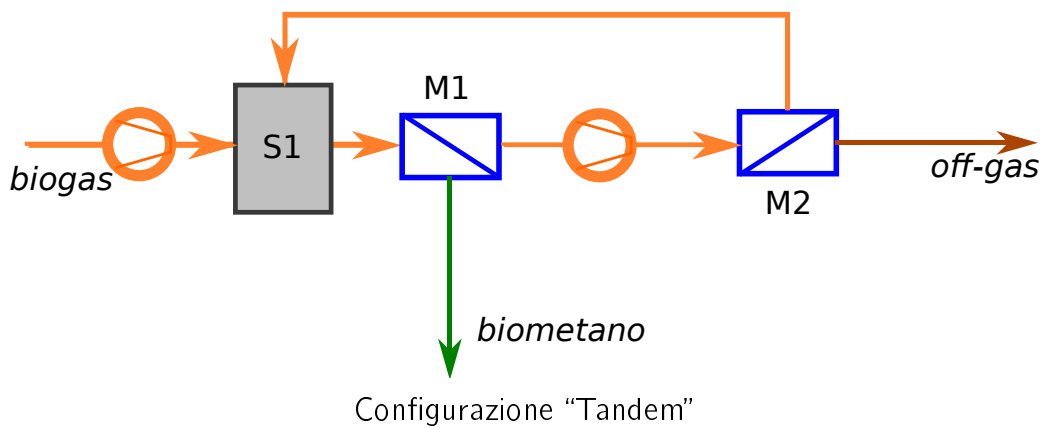


Figura 31: Due configurazioni per un sistema di upgrading con due moduli a membrana (S1: serbatoio di accumulo a alta pressione, M1 e M2 moduli a membrana)

Table 20: Performance e consumi energetici per le due configurazioni riportate nella figura 31 (Composizione del biogas di alimentazione $y_{CH_4} = 0.55$, $y_{CO_2} = 0.39$, $y_{H_2} = 0.05$, $y_{N_2} = 0.01$) [42]

Configurazione	P_{max} bar	Purezza (%)	Recupero (%)	Consumo energetico	
				kJ/kg CH ₄	kWh/Nm ³
TANDEM	31	95.4	94.5	2680	0.51
CASCATA	HP 31	95.7	80.5	2350	0.466
	LP 17.24	95.8	75.4	1974	0.391

ulteriormente impoverito in CH₄, mentre il ritenuto viene riciclato a monte del primo stadio; nel secondo caso (due moduli in cascata), le condizioni operative sono scelte in modo da avere un permeato del primo stadio più povero in metano, che costituisce l'off-gas del processo, mentre il ritenuto viene ulteriormente arricchito in metano in un secondo stadio, ottenendo una corrente ricca in metano (biogas raffinato) e un permeato che viene riciclato a monte del primo stadio¹⁴.

Le prestazioni ottenute operando con un biogas al 55% di CH₄ (con il 5% di H₂) sono riassunte nella Tabella 20.

Nella stessa tabella sono riportati i consumi di energia, valutati determinando la potenza necessaria per comprimere il biogas fino alla pressione massima di alimentazione dei moduli e la potenza necessaria per comprimere il permeato uscente dal primo stadio (nella configurazione Tandem) o dal secondo stadio (nella configurazione in cascata)¹⁵ la potenza è stata calcolata considerando una compressione adiabatica a due stadi, con raffreddamento intermedio del gas. Anche se i risultati riportati sono relativi a alcune specifiche condizioni operative testate e non ad un'ottimizzazione del processo, nella configurazione Tandem si ottengono purezza e recuperi elevate, ma a spese di un consumo energetico notevole. Per contro, lo schema in cascata permette di ottenere una purezza equivalente, con consumi energetici più bassi; in questo caso, però i recuperi di metano sono piuttosto bassi. Si nota che il consumo energetico per lo schema a cascata a basse pressione è in linea con quello indicato per l'impianto di Bruck/Leitha.

Nella figura 32 sono confrontate le performance previste per un processo di upgrading mediante PSA con quelle ottenute con le membrane polimeriche. E' evidente come, nelle condizioni esaminate, si ottengano prestazioni migliori con la PSA: in particolare si nota come con le membrane, in tutte le configurazioni, la purezza sia elevata, ma non raggiunga mai la specifica del 97%¹⁶; il recupero ottenuto nella configurazione Tandem è migliore di quello ottenuto con la PSA, ma la purezza è significativamente più bassa.

Dal punto di vista energetico, il processo di upgrading con moduli a membrana a due stadi appare meno conveniente degli schemi a PSA considerati precedentemente, anche se è necessario tenere presente che nel processo a membrane il biometano viene reso a pressione più elevata (31

¹⁴lo schema illustrato nella figura 31 fa riferimento al set-up di ENEA; il processo può essere realizzato con un solo compressore, riciclando il gas dal secondo modulo a monte del compressore. In questa forma, lo schema è identico a quello di Burck/Leitha

¹⁵nel lavoro [42] si assume il biogas disponibile a 31 atm

¹⁶ovviamente, bisogna sempre considerare che il processo non è stato ottimizzato e quindi non si esclude che la specifica possa essere raggiunta in altre condizioni operative

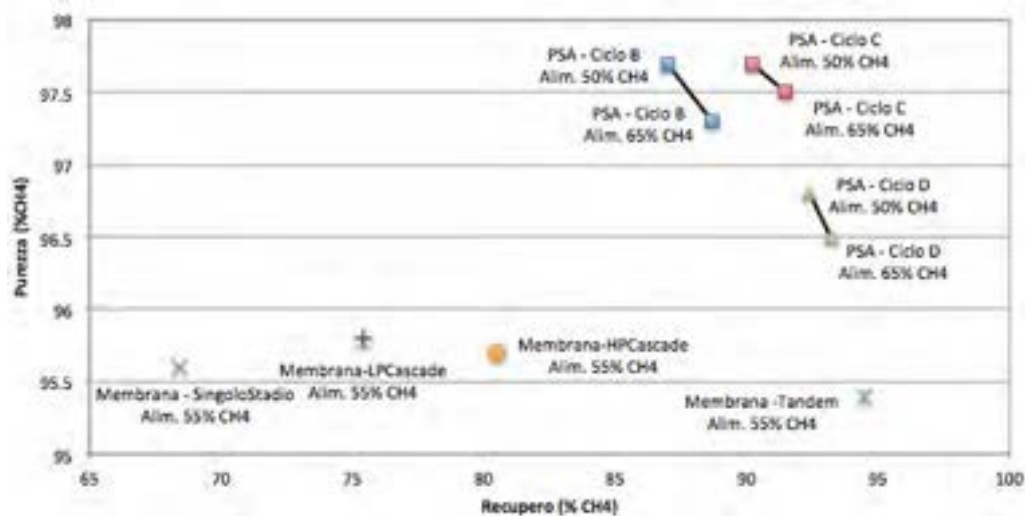


Figura 32: Confronto tra le performance ottenute con PSA e due moduli a membrana

o 17 atm per i due schemi a membrana e 3-4 atm per la PSA); in realtà questo può costituire un vantaggio nel caso in cui il biometano debba essere stoccato in bombole a alta pressione per poi alimentare motori per autotrazione o se si deve immettere il biometano in reti gas ad alta pressione. Per un confronto significativo, nella figura 33 vengono confrontati i consumi energetici del processo a membrane e della PSA nell'ipotesi che il biometano debba essere immesso in rete in condotte a media o alta pressione (dalla 5^a alla 2^a) o fino alla pressione di 60 bar: come è ovvio, la differenza differenza dei consumi si riduce all'aumentare della pressione di consegna del metano, ma, in tutto il range di pressione di interesse, il consumo energetico della PSA rimane significativamente più basso di quello del processo a membrana considerato. Per altro, si nota che è abbastanza improbabile l'ipotesi di consegna del biometano alle reti ad alta pressione (2^a o 3^a specie) della rete di trasporto nazionale, mentre è più verosimile la consegna alle reti a bassa pressione per la distribuzione locale.

Valutazioni economiche del processo di upgrading basato sulla PSA

Nel seguito si riporta una valutazione di larga massima del costo dell'upgrading del biogas a biometano mediante un processo di VPSA. In questo lavoro, la valutazione è limitata ai costi relativi a:

- compressione del biogas
- upgrading vero e proprio, realizzato mediante PSA con rigenerazione delle colonne di adsorbimento sotto vuoto.

Non sono considerati, perché esulano dallo scopo di questo lavoro, i costi per la depurazione del biogas, il trattamento finale (odorizzazione) del biometano prima dell'immissione in rete, i costi dell'immissione in rete e il trattamento e/o il recupero di energia dall'off-gas. Queste voci possono incidere in modo significativo sul costo della trasformazione del biogas in biometano e quindi possono essere determinanti per una valutazione complessiva della convenienza dell'up-

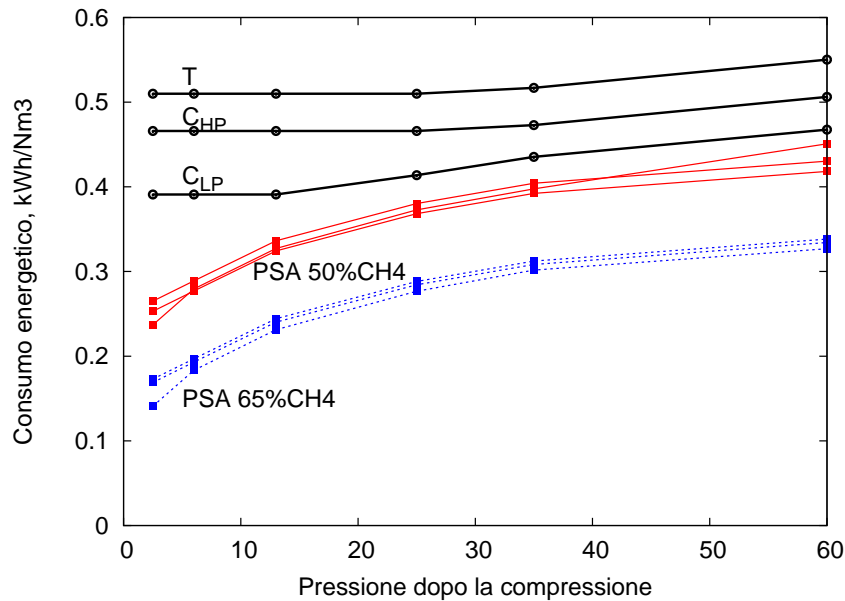


Figura 33: Confronto dei consumi energetici per il processo a membrana a due stadi e la PSA. T processo a due stadi Tandem, C_{HP} processo con due stadi a cascata a alta pressione, C_{LP} processo con due stadi a cascata a bassa pressione,. I consumi sono valutati considerando, ove necessario, una compressione a più stadi con raffreddamento intermedio

grading; allo stesso tempo, si nota che non sono considerati nella valutazione gli incentivi per le fonti energetiche rinnovabili, i certificati verdi, etc.

Costi di capitale

Per la valutazione del costo di capitale dell'impianto di upgrading si è proceduto in due modi: da un lato sono stati analizzati dati di costi di impianti di upgrading mediante PSA riportati nella letteratura tecnico-scientifica, dall'altra, con riferimento agli schemi discussi precedentemente, si è proceduto a una valutazione di larga massima del costo con la metodologia dei fattori per modulo, frequentemente utilizzata nella valutazione dei costi degli impianti chimici.

Una sintesi dei costi degli impianti di upgrading mediante PSA ricavati dall'analisi della letteratura tecnico-scientifica è riportata nella figura 34 . Particolarmente interessanti appaiono le valutazioni riportate da [59] e da [22]. Il report [59] analizza i costi di capitale per la produzione e le diverse alternative di utilizzazione (riscaldamento, produzione di energia elettrica, CHP e upgrading mediante PSA per l'immissione in rete o l'uso per autotrazione) di biogas prodotto da fattorie (deiezioni animali e residui agricoli), scarti alimentari, prodotti agricoli, impianti di depurazione delle acque reflue o di gas di discarica. I costi sono valutati per impianti di potenzialità variabile tra 10 e 1600 kW elettrici. Il report [22], relativo a uno studio di fattibilità per un impianto di upgrading da realizzare nella British Columbia, riporta i costi di impianti di upgrading di diversa potenzialità (da 200 a 800 m³/h) ottenuti dalle offerte dei fornitori per impianti effettivamente realizzati nel periodo 2001-2008. La maggior parte dei dati riportati

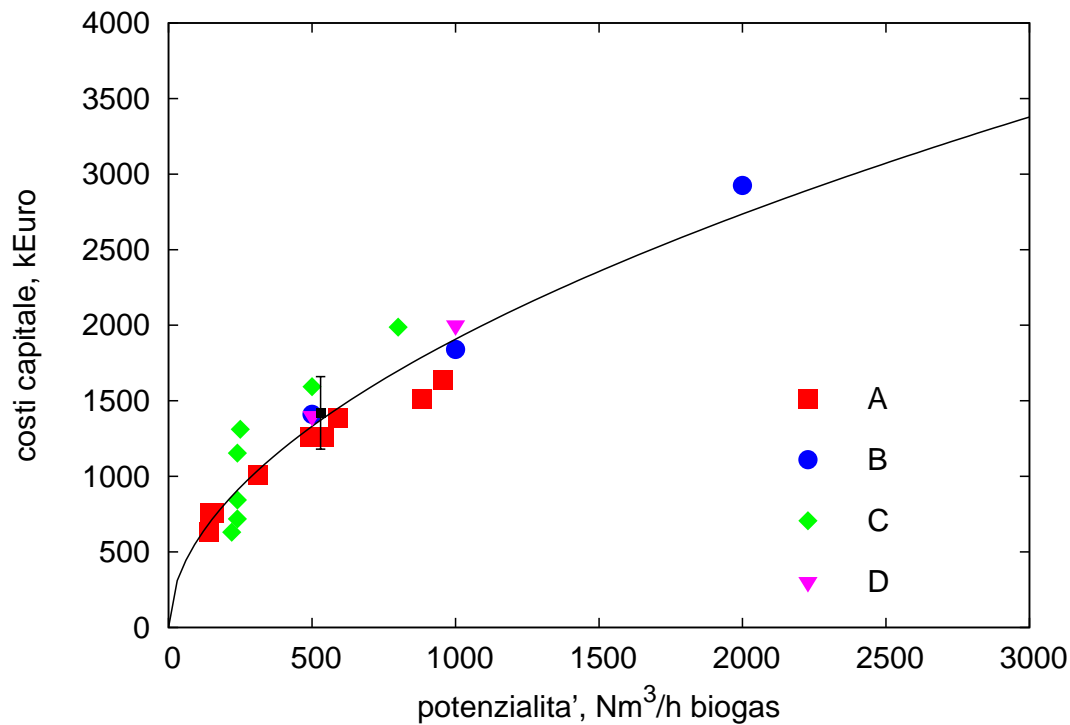


Figura 34: Costi di capitale per impianto di upgrading con PSA. La barra verticale indica il range di costo per impianti da 530 m³/h.

A: valutazioni del costo di impianto di upgrading (inclusa la depurazione del biogas, esclusa l'immissione in rete) (riferimento [59]); le dimensioni dell'impianto sono fornite in termini di kW elettrici del biogas prodotto dal digestore e sono stati convertiti in portata di biogas considerando 530 Nm³/h di biogas equivalenti a 1MW elettrico;

B: valutazioni del costo di impianto di upgrading [24]

C: costi di impianti di upgrading (esclusa depurazione e immissione in rete) da offerte di ditte fornitrici, per impianti attualmente in esercizio [22]; i costi sono stati attualizzati in base ai valori del CEPCI; dove veniva fornito solo il costo complessivo dell'impianto di upgrading è stato scorporato il costo del pretrattamento del biogas e dell'immissione in rete stimando, in base a quanto riportato nel rapporto stesso, per un impianto da 240 m³/h costi di 150 \$can(pretrattamento) e 50 \$can(immissione in rete).

D: valutazione del costo di upgrading (esclusa immissione in rete)

Tabella 21: Costi di capitale (in k€) per i tre schemi di processo di VPSA

	B4	C4	D2
colonne di adsorbimento	831	814	1009
compressore	137	126	116
sistema da vuoto	281	270	270
<i>costi capitale</i>	1250	1211	1395

in questo lavoro sono relativi a potenzialità intorno a 200-250 m³/h (potenzialità considerata come minimo per la convenienza economica dell'upgrading): si nota un notevole variazione dei costi (da circa 600000 a circa 1300000 Euro - riportati al 2011), che potrebbero essere anche da mettere in relazione al diverso recupero di metano ottenuto (da un minimo dell' 87 a un massimo del 92.7% per gli impianti di questa potenzialità).

In ogni caso, per impianti di upgrading di 530 Nm³/h di biogas, dall'analisi della letteratura si ricava un costo variabile da 1200000 a 1650000 Euro. Si evidenzia, inoltre, una significativa economia di scala, che renderebbe interessante la prospettiva di realizzare impianti di maggiore potenzialità.

Parallelamente, si è proceduto a una valutazione dei costi di capitale per gli impianti di upgrading discussi precedentemente, utilizzando le metodologie short-cut per la valutazione dei costi di capitale riportate in letteratura per gli impianti chimici [17, 48, 37]. La tecnica utilizzata è quella dei costi per modulo: partendo da una stima del costo di acquisto (F.O.B) basata in genere su un parametro dimensionale selezionato per la specifica apparecchiatura considerata, si valuta un bare module (BM) cost che include i costi diretti (costo dell'apparecchiatura e costo di materiale e mano d'opera per l'installazione) e indiretti (ingegneria, trasporto, assicurazioni, contractors). Il costo totale dell'impianto viene valutato come somma dei bare module cost, moltiplicato per un fattore correttivo per includere imprevisti, tariffe/onorari etc. I dettagli sulle relazioni usate per la valutazione dei costi, tratte da [62], sono riportati nell'Appendice G. E' chiaro che una procedura di questo tipo può fornire solo un'indicazione di larga massima del costo di capitale dell'impianto ($\pm 30\%$), anche se l'affidabilità della valutazione può essere meglio valutata con un'analisi di sensitività del costo complessivo ad alcune scelte progettuali (p.e. materiale da costruzione, tipologia di apparecchiatura, etc.). In particolare, la stima può essere maggiormente affetta da errori per la tipologia di impianto che si sta qui considerando: in molti casi, infatti, l'impianto fornito da ditte specializzate che commercializzano impianti modulari standard, secondo tecnologie proprietarie.

Pur nella consapevolezza dei limiti della metodologia utilizzata, si riportano nella Tabella 21 i costi di capitale stimati per le tre tipologie di cicli B, C e D, per valutare anche se ci possa essere una differenza significativa nei costi di impianto e, successivamente, di esercizio in relazione alle scelte progettuali. Come si evidenzia, la voce di costo più importante è quello dell'unità di VPSA vera e propria (colonne di adsorbimento con relativo controllo e strumentazione); è significativo rilevare anche come la necessità di operare sotto vuoto incida per il 20% sul costo dell'impianto. Al variare della tipologia di ciclo, le variazioni dei costi di impianto sono inferiori al 10%: il ciclo D richiede un maggior impegno di capitale per la presenza di 6 colonne (anche se di dimensioni più piccole).

Tabella 22: Costi di esercizio (in k€/anno) per i tre schemi di processo di VPSA

		B4	C4	D2
<i>costi fissi</i>	$0.18 \times$ (costo di capitale)	224.7	217.9	251.0
materiale adsorbente	C_{RM}	3.0	2.1	2.3
energia elettrica	C_{UT}	114.1	117.4	97.5
<i>materiali e utilities</i>	$1.23 (C_{RM} + C_{UT})$	144.0	147.0	122.7
<i>costi esercizio</i>		368.7	364.9	373.7

Costi di esercizio

I costi di esercizio sono stati valutati come somma di costi fissi (manutenzione, spese generali, overheads, etc), considerati proporzionali al costo di capitale, e costi diretti, dovuti al costo delle materie prime e delle utilities. In particolare

- i costi fissi annui sono stati valutati come $0.18 \times$ (costo capitale)
- i costi diretti sono stati determinati come costo C_{RM} di sostituzione del materiale adsorbente (vita media 3 anni), e il costo delle utilities, C_{UT} , in questo caso riconducibili al costo dell'energia elettrica (valutata a $0,2 \text{ €/kWh}$), necessaria per l'azionamento del compressore e del sistema da vuoto.

Il costo operativo è quindi ottenuto come

$$COM_d = 0.18 \times (\text{costo capitale}) + 1.23 (C_{RM} + C_{UT}) \quad (32)$$

Non sono stati inclusi i costi di personale, perché difficilmente valutabili per questa tipologia di impianto, che potrebbe essere gestito con interventi periodici di personale esterno; si può comunque considerare che con 0,25 addetti e un costo di 40000 Euro, si potrebbe avere un onere aggiuntivo stimato intorno ai 27000 Euro/anno.

I costi di esercizio nelle tre tipologie di cicli considerati sono riassunti nella Tabella 22. Si nota che il ciclo D ha costi diretti inferiori, determinati essenzialmente dai minori consumi energetici, ma questo non va a compensare i maggiori oneri fissi, valutati in proporzione al costo di capitale.

Costo di upgrading del biometano

I costi di produzione del biometano sono stati valutati sulla base dei costi di capitale e di produzione, assumendo che un tasso di operatività del 95%, come riportato nella Tabella 23.

Si nota che, partendo da una corrente di biogas al 50% di metano i costi di upgrading si attestano sempre intorno a $0.25\text{-}0.26 \text{ €/Nm}^3$ di metano ovvero $0.24\text{-}0.25 \text{ €/Nm}^3$ di biometano; le differenze di costo di upgrading tra i diversi cicli considerati non sono significative.

Il costo dei materiali e delle utilities (prevalentemente il costo dell'energia elettrica) costituisce una percentuale dal 25 al 30% del costo di produzione del biometano; circa la stessa percentuale deriva dalle voci di ammortamento e interessi sul capitale di debito.

Tabella 23: Costi di upgrading del biogas, per i tre schemi di processo di VPSA (alimentazione con biogas al 50% di metano)

		B4	C4	D2
costi di esercizio	k€/anno	369	365	374
ammortamento ^a	k€/anno	83	81	93
interessi ^b	k€/anno	50	48	56
costi totali	k€/anno	502	494	522
metano prodotto	m ³ /anno	2028	1994	2028
costo upgrading	€/Nm ³ metano	0.247	0.248	0.258
	€/Nm ³ biometano	0,242	0.242	0.250

^a tempo di ammortamento 15 anni

^b capitale di debito 80%, tasso di interesse 5 %

Tabella 24: Costi di upgrading del biogas al 65% di CH₄, per i tre schemi di processo di VPSA

		B4	C4	D2
costi di esercizio	k€/anno	349	344	354
ammortamento ^a	k€/anno	83	81	93
interessi ^b	k€/anno	50	48	56
costi totali	k€/anno	482	473	522
metano prodotto	m ³ /anno	2622	2597	2602
costo upgrading	€/Nm ³ metano	0.184	0.182	0.193
	€/Nm ³ biometano	0,179	0.177	0.187

^a tempo di ammortamento 15 anni

^b capitale di debito 80%, tasso di interesse 5 %

I costi si riducono notevolmente se si utilizza un biogas con un più alto contenuto di metano, per la maggiore produttività dell'impianto; in particolare, nella Tabella sono riassunti i costi di upgrading ottenuti alimentando agli impianti precedentemente dimensionati con una corrente di biogas al 65% di metano, mentre è ipotizzabile un'ulteriore riduzione dei costi se il processo fosse progettato per trattare un biogas a più alto contenuto di metano. E' evidente quindi che una ottimizzazione del processo di digestione anaerobica che porti a miglioramenti nella qualità del biogas avrebbe significative ripercussioni anche sul costo del processo di upgrading.

Pre-trattamenti, post-trattamenti e immissione in rete

Si nota, ancora una volta, che oggetto del presente rapporto è la sola fase di upgrading relativa alla rimozione della CO₂, mentre la valutazione tecniche ed economiche non includono:

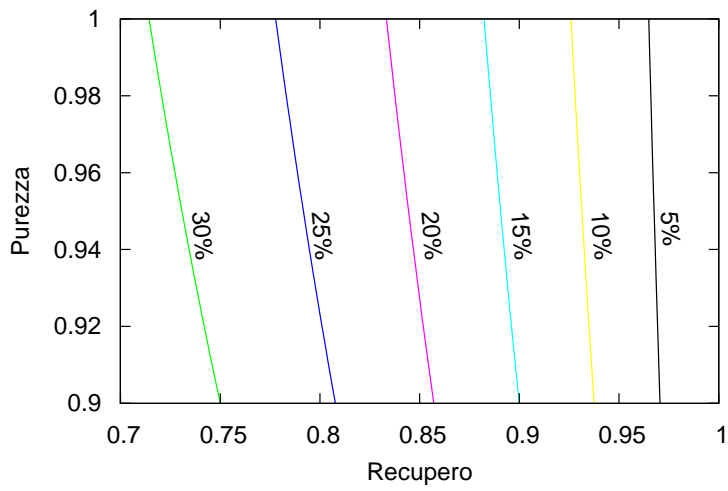
- i trattamenti del biogas per la disidratazione e la rimozione dell'H₂S e degli altri inquinanti presenti, non compatibili con il processo di upgrading e, comunque, da rimuovere prima dell'immissione nella rete gas
- la gestione dell'off-gas, considerando l'esigenza di rimuovere il CH₄ prima dell'immissione nell'atmosfera e, parallelamente, il possibile recupero di energia termica.
- il sistema di immissione del biometano nella rete gas

Poiché una valutazione tecnico-economica di un processo di upgrading non può non considerare tutta la filiera di trattamento, pur senza entrare nel dettaglio, si riportano di seguito alcune considerazioni sui pre e post-trattamenti necessari e su quanto richiesto per l'immissione in rete.

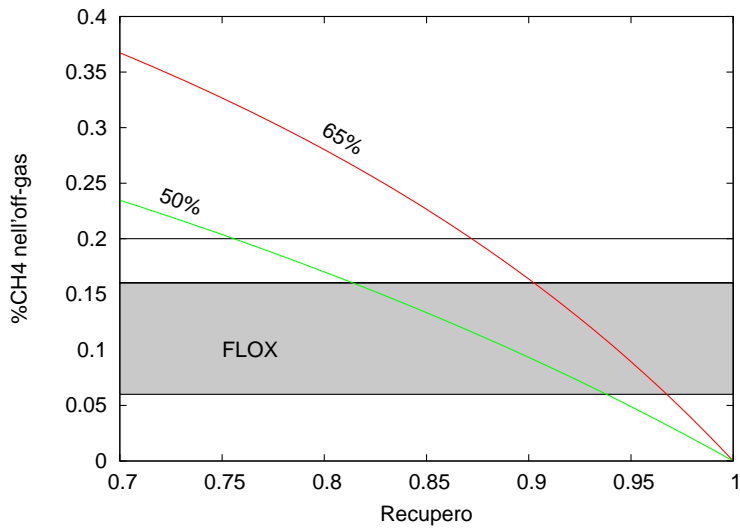
Pre-trattamento del biogas Una disidratazione e depurazione del biogas è comunque richiesta anche nel caso di utilizzo del biogas per cogenerazione, ma le specifiche richieste sono meno restrittive (per l'H₂S il limite è dell'ordine delle centinaia di ppm). Nel caso dell'upgrading a biometano per l'immissione in rete, i trattamenti devono essere molto più spinti, sia per le specifiche sul prodotto finale (il codice di rete SNAM prevede per il GN un tenore massimo di 4.6 ppm) sia per la tolleranza dei processi di upgrading. Nel caso dell'upgrading mediante PSA, il problema centrale è quello dell'adsorbimento irreversibile di contaminanti quali l'H₂S sul letto, con conseguente rapido deterioramento delle prestazioni e riduzione della vita utile del materiale. La rimozione dell'H₂S viene ottenuta con processi di diverso tipo, che vanno da trattamenti biologici con microrganismi solfo-ossidanti a processi in colonna a letto fisso che realizzano un adsorbimento reattivo [61, 19, 43], ma che, per queste potenzialità, richiedono comunque una unità esterna, da installare tra il digestore e l'impianto di upgrading.

Una stima di larga massima dei costi di rimozione dell' H₂S può essere dedotta dal report [22] , che per unità da 250 Nm³/h di biogas stima un costo di capitale medio dell'ordine di 120000 .

Gestione dell'off-gas I bilanci di materia indicano inequivocamente che un qualunque processo che, partendo da una corrente di biogas, separi una corrente gassosa ricca in metano e un off-gas contenente la maggior parte della CO₂ presente nel biogas, la composizione dell'off-gas è determinata dalle specifiche di purezza e recupero, come mostrato nella figura 35 . E' evidente che, anche una modesta perdita e rilasci nell'atmosfera di metano con l' off-gas pone problemi



(a) y_{CH_4} nell'off-gas per un biogas al 65% CH₄



(b) y_{CH_4} nell'off-gas per $\mathcal{P} = 0.97$ e biogas al 65 e 50% di CH₄

Figura 35: Composizione dell'off-gas in funzione di purezza e recupero

ambientali, visto che il metano è un gas serra con una potenzialità 20 volte superiore a quello della CO₂; d'altra parte il rendimento del processo di upgrading aumenta se si sfrutta anche il potere calorifico dell'off-gas. Nella definizione del trattamento dell'off-gas bisogna tener presente che la combustione di una gas a basso potere calorifico dà luogo a difficoltà legate alla stabilità della fiamma ed all'efficienza di combustione, in quanto le temperature di combustione che si raggiungono sono piuttosto basse e che miscele CH₄/CO₂ con un contenuto di metano inferiore a circa il 20% non sono infiammabili [35, 14].

In pratica si può bruciare l'off-gas, eventualmente miscelandolo con il biogas grezzo per aumentarne il potere calorifico¹⁷ o utilizzare sistemi di combustione senza fiamma, come i bruciatori FLOX® della e-flox GmbH, in grado di trattare correnti con concentrazioni di metano tra il 6 e il 17% [21], producendo fumi a temperatura variabile tra 500-800°C (anche con questi bruciatori, può rendersi necessaria l'aggiunta di combustibile ausiliario (gas naturale, biogas o GPL) per il controllo della temperatura). L'ossidazione catalitica del metano è un'altra opzione da considerare, anche a valle di una combustione, soprattutto se si devono raggiungere specifiche molto restrittive sulla presenza di metano nel gas immesso nell'atmosfera.

Una stima di larga massima dei costi per la combustione dell'off-gas con un contenuto del 10% di metano può essere dedotta dal report [22], che per unità da 250 Nm³/h di biogas stima un costo di capitale medio dell'ordine di 250000.

Immissione in rete

L'immissione del biogas nella rete di distribuzione del gas richiede l'installazione di ulteriori unità a seconda della specie della condotta in cui il biogas viene immesso e delle specifiche di controllo/misura imposte dal gestore della rete. In generale può essere necessario installare unità di compressione, se la pressione in uscita dall'impianto di upgrading non è sufficiente per l'immissione in rete, unità odorizzazione per l'individuazione di eventuali perdite, sistemi di controllo della portata e controllo della qualità del biometano da immettere in rete; infine è ovviamente necessario installare una linea di collegamento dall'impianto di upgrading al punto di immissione in rete. E' interessante notare che l'immissione in una linea di distribuzione locale può essere conveniente per ridurre la lunghezza della linea di collegamento e la pressione di immissione, ma in generale richiede il rispetto di specifiche più stringenti perché il rapporto di diluizione del biometano con il GN è basso; inoltre nei periodi di minor consumo l'utenza locale potrebbe non assorbire tutto il biometano prodotto. Per contro, l'immissione del biogas in reti di distribuzione a più alta pressione richiede la realizzazione di condotte più lunghe e un maggior onere per la compressione del gas, ma le specifiche potrebbero essere meno stringenti e non ci sono problemi legati alla variabilità dei consumi. In alcuni casi, si potrebbe prevedere l'immissione in una rete locale nel periodo invernale, quando è più elevato il consumo di gas, e la ricompressione del biometano e l'immissione nella rete regionale nel periodo estivo, come realizzato nell'impianto di Bruck/Leitha (Austria) [38]

¹⁷se nello stesso impianto una parte del biogas è inviato a un'unità di CHP, l'off-gas dell'upgrading può essere miscelato con il biogas grezzo che alimenta l'unità di CHP, come realizzato a Bruck/Leitha (Austria) [38]

Tabella 25: Performance di un processo di VPSA per l'upgrading del biogas con Carbon Molecular Sieve

		biogas grezzo	
		50% CH ₄	65% CH ₄
purezza	%	>97	
recupero del CH ₄	%	87-93	
produttività	kg CH ₄ / kg ads h	0.04-0.05	0.055-0.07
consumi energetici	kWh/Nm ³	0.23-0.27	0.14-0.17

Conclusioni

Tra le tecnologie utilizzabili per la rimozione dell'anidride carbonica e l'upgrading del biogas per l'ottenimento di un gas (biometano) con caratteristiche simili al gas naturale e che quindi possa essere immesso nella rete di distribuzione del gas, la Pressure Swing Adsorption e la separazione con membrane sono particolarmente interessanti, specie per impianti di relativamente piccola potenzialità, per la facilità di automazione e la semplicità di gestione anche senza la presenza costante di personale specializzato. Un'analisi tecnico-economica di queste tecnologie richiede, però, una valutazione delle specifiche di purezza del biogas e recupero del metano che possono essere ottenute, della produttività del processo e dei consumi energetici connessi.

In questo studio è stato preso in esame il processo di Pressure Swing Adsorption, sviluppando un modello di simulazione dinamica idoneo a descrivere il funzionamento del processo con diversi cicli operativi e diverse tipologie di materiali adsorbenti. Il modello è stato utilizzato per valutare le performance del processo utilizzando il materiale adsorbente più diffuso (Carbon Molecular Sieve); a partire da un ciclo base, con le classiche fasi di pressurizzazione, alimentazione/adsorbimento ad alta pressione (3-5 atm), blow-down e spurgo, sono state considerate diverse sequenze alternative di fasi, includendo, in particolare, step di equalizzazione della pressione che consentono di ridurre i consumi energetici e migliorare il recupero del metano; per ogni sequenza sono stati eseguiti diversi test run, modificando le variabili di progetto in modo da ottenere una specifica di purezza >97% (come richiesto attualmente per il gas naturale immesso nella rete gas italiana) con un recupero elevato (>85%) e consumi energetici bassi.

Si è messo in evidenza:

- che è necessario operare con una Vacuum PSA, rigenerando le colonne di adsorbimento sotto vuoto (0.1 atm) per rimuovere la CO₂ adsorbita; la necessità di operare con una VPSA è da porre in relazione all'andamento non lineare dell'isoterma di adsorbimento della CO₂;
- è fondamentale introdurre nel ciclo step di equalizzazione della pressione, soprattutto per migliorare i recuperi di CH₄;
- è possibile ottenere buone performance, come riassunto nella tabella 25 ;
- i consumi energetici per l'upgrading variano dal 2.6-3.1%, nel caso di biogas al 50% di metano, all'1.5-2%, nel caso di biogas al 60% di metano; questi valori, associati ai valori

della produttività, indicano l'importanza di ottimizzare la fase di digestione in modo da alimentare l'impianto di upgrading con biogas con un'elevato contenuto di metano;

- il costo dell'upgrading (senza considerare il pretrattamento del biogas, il trattamento dell'off-gas e i costi per l'immissione in rete) è dell'ordine di 0.25 /Nm³ se si alimenta un biogas al 50% di metano, mentre scende a valori inferiori a 0.2 /Nm³ se si alimenta un biogas più ricco in metano (65% CH₄);

Considerando che in questa fase del lavoro non si è proceduto a una sistematica ottimizzazione dei cicli considerati, è ipotizzabile che ci siano margini per ulteriori miglioramenti, ottenibili sia da un'ottimizzazione della sequenza e della temporizzazione delle fasi del ciclo di PSA che dall'uso di materiali adsorbenti innovativi. In particolare, si nota che in letteratura sono carenti le informazioni su materiali adsorbenti che potrebbero avere caratteristiche migliori (titanosilicati, MOF, etc) e quindi è difficile valutare i miglioramenti di performance che si potrebbero ottenere.

Un confronto con un processo di separazione a membrana, sviluppato facendo in particolare riferimento ai risultati ottenuti da ENEA Trisaia, indica che la PSA consente di ottenere recuperi maggiori con consumi energetici più bassi; in particolare, si nota che un recupero superiore al 94% può essere ottenuto con due moduli a membrana collegati secondo lo schema Tandem, con una pressione operativa massima di circa 30 atm, ma in questo caso il consumo energetico è dell'ordine di 0.5 kWh/Nm³ (5.6%); la configurazione con due moduli in cascata, operante a pressione più bassa (pressione massima 17 bar), consente di ridurre i consumi energetici a 0.39 kWh/Nm³ (4.4%), ma il recupero del metano scende al 75%. Nel confronto tra PSA e tecnologia a membrana deve, tuttavia tener conto del fatto che il processo a membrana fornisce il biometano a pressione più elevata; è evidente, quindi che la differenza nei consumi energetici tra la PSA e la separazione con membrane diventa meno significativa all'aumentare della pressione a cui deve essere consegnato il metano.

L'analisi effettuata conferma che i processi di upgrading basati sulla PSA o sulla separazione con membrane non possono competere, per quanto concerne il recupero di metano, con i processi basati sull'assorbimento con le ammine per i quali vengono indicati recuperi superiori al 99.9%. E' però opportuno esaminare in una visione di insieme tutta la filiera che a partire dalle biomasse porta alla produzione di biogas e, da questo, al biometano. In questa visione di insieme, non è detto che il metano presente nell'off-gas sia da considerare semplicemente come una "perdita" o un componente da rimuovere per esigenze di tutela ambientale; in molti casi, infatti, l'off-gas può essere ancora considerata come una corrente da cui recuperare energia per soddisfare le esigenze di energia termica interne al processo (tipicamente per il riscaldamento del digestore); nel caso in cui l'upgrading sia in parallelo a un processo di cogenerazione, inoltre, l'off-gas può essere miscelato al biogas grezzo per alimentare l'unità di cogenerazione stessa. Il processo di upgrading può essere quindi ottimizzato non per massimizzare il recupero di metano, ma nell'ottica di ottenere un prodotto con le caratteristiche più idonee per l'uso a fini energetici.

Si nota, infine, che il costo dell'upgrading (inteso strettamente come stadio di rimozione della CO₂) è sempre piuttosto elevato (0.2-0.25 /Nm³). Tenuto conto che questo va ad aggiungersi al costo di produzione del biogas, ai costi dei pre e post trattamenti e al costo dell'immissione in rete, si comprende come lo sviluppo della filiera del biogas come fonte di energia rinnovabile richieda un supporto di incentivi, come già avviene in altri paesi europei. In questo contesto, si cita la proposta del CIB – Consorzio Italiano Biogas e Gassificazione, che sia fissato un

valore della tariffa omnicomprensiva per il biometano (TOB) immesso in rete non inferiore a 1,2 €/Nm³ biometano (PCI 9,7 kWh_{th}/Nm³) per primo periodo di due anni [15].

Riferimenti bibliografici

- [1] A.W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, 4 edition, 1982.
- [2] M.C. Annesini and L. Turchetti. Stato dell'arte sui processi di upgrading del biogas non basati su operazioni con membrane. Technical report, Report Ricerca di Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, September 2011.
- [3] Autorità per l'energia elettrica e il gas. Regolazione tecnica ed economica delle connessione di impianti di produzione di biometano alle reti del gas naturale (160/2012/R/GAS). Technical report, 26 April 2012.
- [4] Y-S Bae, K.L Mulfort, H Frost, P Ryan, S Punnathanam, L. J Broadbelt, J.T. Hupp, and R.Q Snurr. Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal- Organic Frameworks. *Langmuir*, pages 8592–8598, 2008.
- [5] Z Bao, S Alnemrat, L Yu, I Vasiliev, Q Ren, X Lu, and S Deng. Kinetic separation of carbon dioxide and methane on a copper metal-organic framework. *Journal of Colloid and Interface Science*, pages 504–509, 2011.
- [6] Beil M. and U Hoffstede. Technical success of the applied biogas upgrading methods. Technical report, Biogasmax, www.biogasmax.eu, November 2010.
- [7] bio energie.de. Bioenergy in Germany: Facts and Figures. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., January 2012.
- [8] Biogasmax. Biogasmax 2006/2010 The synthesis. Technical report, www.biogasmax.eu, 2011.
- [9] V Calabro. Stato dell' arte sui processi di rimozione della co₂ mediante tecnologie a membrane. Technical report, Report Ricerca di Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA, September 2011.
- [10] S Cavenati, C.A Grande, F.V.S Lopes, and A. E Rodrigues. Adsorption of small molecules on alkali-earth modified titanosilicates. *Microporous and Mesoporous Materials*, pages 114–120, 2009.
- [11] S. Cavenati, C.A. Grande, and A.E. Rodrigues. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *Journal of Chemical Engineering Data*, 49:1095–1101, 2004.
- [12] S. Cavenati, C.A. Grande, and A.E. Rodrigues. Upgrade of Methane from Landfill Gas by Pressure Swing Adsorption. *Energy & Fuels*, 19:2545–2555, 2005.

- [13] S. Cavenati, C.A. Grande, and A.E. Rodrigues. Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chemical Engineering Science*, 61:3893–3906, 2006.
- [14] C-C Chen, H-J Liaw, T-C Wang, and CY Lin. Carbon dioxide dilution effect on flammability limits for hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, 163:795–803, 2009.
- [15] Gruppo di Lavoro Filiera Biogas-Biometano CONSORZIO ITALIANO BIOGAS E GAS-SIFICAZIONE. Il biogas fatto bene. Le proposte del gruppo di lavoro biogas - biometano per lo sviluppo della filiera, per l'attuazione del D.Leg. n. 28 del 03.03.11 e la regolazione dell'autorizzazione degli impianti a biogas-biometano. <http://www.consorziobiogas.it/public/Biogas%20fatto%20bene.pdf>, July 2011.
- [16] Costa Erica Doutel. Separation of gaseous mixtures (Nitrogen-Methane-carbon dioxide) by adsorption using titanosilicate ETS-4. Master's thesis, Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Chemical Engineering department, June 2010.
- [17] Coulson and Richardson.
- [18] Mónica Patrícia da Silva Santos. Advanced Modelling of PSA Processes for Biogas Upgrading. Master's thesis, Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Chemical Engineering department, July 2011.
- [19] Deublein D. and Steinhauser A. *Biogas from waste and renewable resources: An introduction*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2008.
- [20] S.J. Doong and R.T Yang. Bulk separation of multicomponent gas mixture by pressure swing adsorption: Pore/Surface diffusion and equilibrium models. *AIChE J*, 32(3):397–409, 1986.
- [21] e-flox GmbH. FIOX-LCV combustor for low calorific value purge gas. www-e-flox.de.
- [22] Electrigaz Technologies Inc. Feasibility Study - Biogas Upgrading and Grid Injection in the Fraser Valley, British Columbia. Technical report, BC Innovation Council, 2008.
- [23] S. Farooq, H. Qinglin, and I.A. Karimi. Identification of Transport Mechanism in Adsorbent Micropores from Column Dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41:1098–1106, 2002.
- [24] Fondazione Politecnico di Milano. Biometano - Tecnologie di Upgrading. Technical report, 2012.
- [25] Glueckauf E. and Coates J. Theory of chromatography. Part 3. *J Chem. Soc.*, page 1308, 1947.
- [26] C.A. Grande and A.E. Rodrigues. Biogas to Fuel by Vacuum Pressure Swing Adsorption I. Behavior of Equilibrium and Kinetic-Based Adsorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46:4595–4605, 2007.
- [27] C.A. Grande and A.E. Rodrigues. Layered Vacuum Pressure-Swing Adsorption for Biogas Upgrading. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(23):7844–7848, 2007.

- [28] Grande A.C. *Biofuel's Engineering Process Technology*, volume Biofuel's Engineering Process Technology, chapter Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption, pages 65–84, 2011.
- [29] L Hamon, E Jolimaitre, and G.D. Pirngruber. CO₂ and CH₄ Separation by Adsorption Using Cu-BTC Metal-Organic Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.*, pages 7497–7503, 2010.
- [30] Harasek M. Biogas: Characteristics, Cleanup Technologies and Upgrading, Kick-Off Biomethane Regions May 24-27, 2011. <http://biomethaneregions.cra.wallonie.be>, 2011.
- [31] A. Jayaraman, A.S. Chiao, J. Padin, R.T. Yang, and C.L. Munson. Kinetic Separation of Methane/Carbon Dioxide by Molecular Sieve Carbons. *Separation Science and Technology*, 37(11):2505–2528, 2002.
- [32] A. Kapoor and T. Yang. Kinetic separation of methane-carbon dioxide mixture by adsorption on molecular sieve carbon. *Chem. Eng. Sci*, 44:1723–1733, 1989.
- [33] D.H Kim. A new linear formula for cyclic adsorption in a particle. *Chem. Eng. Sci*, 51:4137–4144, 1996.
- [34] Hill F.B. Knaebel, K.S. Pressure swing adsorption: Development of an equilibrium theory for gas separations. *Chemical Engineering Science*, 40(12):2351–2360, 1985.
- [35] S Kondo, K Takizawa, A Takahashi, and K Tokuhashi. Extended Le Chatelier's formula for carbon dioxide dilution effect on flammability limits. *Journal of Hazardous Materials*, A138:1–8, 2006.
- [36] Kvist T. Membranes for upgrading biogas to natural gas quality. Technical report, Danish Gas Technology Centre, February 2012.
- [37] H.P Loh and J. Lyons. Process Equipment Cost Estimation - Final Report. Technical report, National Energy Technology Center, 2002.
- [38] M Miltner, A. Makaruk, and M. Harasek. APPLICATION OF GAS PERMEATION FOR BIOGAS UPGRADE - OPERATIONAL EXPERIENCES OF FEEDING BIOMETHANE INTO THE AUSTRIAN GAS GRID. In *Proceedings of the 16th european biomass conference & exhibition*, pages 1905–1911, 2008.
- [39] Miltner M, Makaruk, Bala H, and Harasek M. Biogas upgrading for transportation purposes - Operational Experiences with Austria's first Bio-CNG fuelling station. *Chemical Engineering Transaction*, pages 617–622, 2009.
- [40] Miltner M., Makaruk A., and Harasek M. Investigation of the long-term performance of an industrialscale biogas upgrading plant with grid supply applying gas permeation membranes. *Chemical Engineering Transactions*, 21:1213–1218, 2010. DOI: 10.3303/CET1021203.
- [41] A. Molino. Technical report, 2012.
- [42] A. Molino, F. Nanna, Y. Ding, B. Bikson, and G. Braccio. Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. *Fuel*, in press, 2012.

- [43] G. Monteleone, M. De Francesco, S. Galli, P. Gislou, M. Marchetti, V. Naticchioni, S. Santomassimo, and F. Valente. Rimozione degli inquinanti da una corrente di biogas mediante l'utilizzo di carboni attivi. Technical report, ENEA - Ricerca di Sistema Elettrico (Report RdS/2011/265), 2011.
- [44] A.L Myers and J.M Prausnitz. XXXX. *AIChE J*, 11:121, 1965.
- [45] S. Nakao and M. Suzuki. Mass transfer coefficient in cyclic adsorption and desorption. *J. Chem. Eng. Japan*, 16:114–119, 1983.
- [46] Nitta T., T. Shigetomi, M. Kuro-Oka, and T. Katayama. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for homogeneous surface. *J. Chem. Eng. Jap.*, 17:39, 1984.
- [47] A. Patton, B.D. Crittenden, and S.P. Perera. Use of the linear driving force approximation to guide the design of monolithic adsorbents. *Trans. IChemE. Part A*, 82(A8):999–1009, 2004.
- [48] M.S. Peters and K.D. Timmerhaus. *Plant design and economics for chemical engineers*. McGraw Hill, 1991.
- [49] A. Petersson and A. Wellinger. Biogas upgrading technologies - developments and innovations. Technical Report Task 37, IEA Bioenergy, 2009.
- [50] Piccini S. Studio di fattibilità della filiera del biometano da effluenti zootecnici e/o da discarica per autotrazione/immissione in rete. Technical report, Centro Ricerche Produzioni Animali C.R.P.A, 2009.
- [51] L.M. Robeson. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membrane. *J. Membrane Sci*, pages 165–185, 1991.
- [52] L.M. Robeson. The upper bound revisited. *J. Membrane Sci*, pages 390–400, 2008.
- [53] S.W Rutherford and D.D Do. Characterization of Carbon Molecular Sieve 3A. *Langmuir*, 16:7245–7254, 2000.
- [54] D.M. Ruthven, S. Farooq, and K.S. Knaebel. *Pressure Swing Adsorption*. VCH Publ, 1994.
- [55] Ruthven D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [56] M.P.S Santos, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues. Pressure Swing Adsorption for biogas upgrading. Effect of recycling streams in Pressure Swing Adsorption design. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50:974–985, 2011.
- [57] M.P.S. Santos, C.A. Grande, and A.E Rodrigues. New Cycle Configuration to Enhance Performance of Kinetic PSA Processes. *Chem Eng Sci*, 66:1590 –1599, 2011.
- [58] S. Sircar and J.R Hufton. Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work? *Adsorption*, 6:137–147, 2000.

- [59] SKM Enviros. Analysis of characteristics and growth assumptions regarding ad biogas combustion for heat, electricity and transport and biomethane production and injection to the grid (Reference No: 09/06/2010). Technical report, Department of Energy and Climate Change, 3 May 2011.
- [60] SNAM Rete Gas. Codice di Rete.
- [61] J. Wieckowska. Catalytic and adsorptive desulphurization of gases. *Catalysis Today*, pages 405–465, 1995.
- [62] D.R. Woods. *Rules of thumb in engineering practice*. Wiley-VCH, 2007.

Abbreviazioni ed acronimi

BD fase di depressurizzazione (blow-down) della colonna

CEPCI Chemical Engineering Plant Cost Index

CHP processo di cogenerazione (Combined Heat and Power)

CMS Carbon Molecular Sieve

EQ fase di equalizzazione della pressione

FE fase di alimentazione e adsorbimento a alta pressione

GN gas naturale

LDF Linear Driving Force (approssimazione per la cinetica di adsorbimento)

PR fase di pressurizzazione

PU fase di spurgo della colonna

PSA Pressure Swing Adsorption

RPSA Rapid Pressure Swing Adsorption

VPSA Vacuum Pressure Swing Adsorption

A - Fornitori di impianti di upgrading di biogas mediante PSA

ADSORBTECH (USA)

<http://www.adsorbtech.com>

Azienda specializzata nella fornitura di apparecchiature basate sull'adsorbimento in particolare PSA e VPSA per applicazioni riguardanti ossigeno, azoto, ozono, aria compressa e biogas. In particolare per la tecnologia di cleanup e trattamento del biogas forniscono un'apparecchiatura innovativa in attesa di brevetto denominata "RBCT", la quale permette di rimuovere simultaneamente diversi componenti indesiderati dal biogas in un'unica unità.

CARBOTECH GmbH (gruppo Viessmann)(Germania)

<http://www.carbotech.de>

CarboTech è un'azienda leader nel campo della produzione di carboni attivi, carbon molecular sieve (CMS), zeolitic molecular sieve (ZMS), utilizzati in per il trattamento di correnti liquide (reflui industriali, percolati di discarica, etc) o gassose (generazione di azoto, purificazione del biogas del gas di discarica). Fornisce impianti chiavi in mano per l'upgrading del biogas, con potenzialità variabile da 250 a 1400 Nm³/h. Offre anche un sistema opzionale ZETECH4®: Zero Emission Technology, che brucia il gas esausto proveniente dalla PSA, riscaldando il digestore e producendo un effluente che viene dichiarato privo di metano.

CIRMAC (Olanda)

<http://www.cirmac.com>

La Cirmac fornisce impianti per la produzione e il trattamento di gas di diverso tipo. Per l'upgrading del biogas fornisce impianti di diverse tipologie (PSA, membrane) con potenzialità variabili da 50 a 5000 Nm³/h

GUILD ASSOCIATES Inc. (USA)

<http://www.moleculargate.com>

Fornisce sistemi per la rimozione di N₂ e/o CO₂ che vengono utilizzati per il trattamento di gas naturale, biogas, gas di discarica, etc.

E' il fornitore autorizzato della tecnologia Molecular Gate® della Engelhard Corporation (adesso parte del BASF Group), basata sull'utilizzo come materiali adsorbenti di Engelhard titanossilicati (ETS); per la separazione CO₂/CH₄ vengono usati ETS-4 con micropori delle dimensioni di 3-4Å.

Le unità fornite consentono il trattamento di portate comprese tra 330 e 22000 Nm³/h.

MAHLER AGS GmbH (Germania)

<http://www.mahler-ags.com>

Sistemi di produzione di ossigeno, azoto e idrogeno mediante PSA e VPSA. In particolare per la produzione di biometano commercializza il sistema Bioswing, il quale usa unità compatte con circa una capacità di 1400 Nm³/h (unità singola).

XEBEC (comprende QuestAir)

<http://www.xebecinc.com>

Xebec opera nei settori della disidratazione e upgrading del gas naturale, purificazione del biogas, purificazione di idrogeno, gas speciali, aria compressa e filtraggio dei gas. Per l'upgrading del biogas Xebec ha sviluppato tecnologie proprietarie, basate sull'uso di una valvola rotativa che alimenta da 6 a 9 colonne a letto fisso, sostituendo la rete di tubazioni e valvole dei sistemi convenzionali; la durata del ciclo viene ridotta a meno di un minuto (rispetto ai 3-5 minuti della

durata dei cicli convenzionali) e complessivamente l'impianto risulta molto compatto. Vengono offerti impianti modulari per portate nel range 100-300 Nm³/h ($P_H=6-14$ barg), 300-3000 e 3000-10000 Nm³/h ($P_H=6-16$ barg).

Si osserva che Xebec ha anche sviluppato una tecnologia per la purificazione di gas, che utilizza adsorbenti strutturati, proprietari, montati su un sistema integrato in rotazione rapida (tecnologia Rapid-cycle PSA), realizzando fino a 50 cicli al minuto.

B - Performance di impianti di upgrading mediante tecnologia PSA in esercizio

Località	Berna (Svizzera)	Lucerna (Svizzera)	Bromma [22] (Svezia)	Scenic view (USA)	Warms Gunnarstrop
Riferimento	[6]	[6]	[22]	[22]	[22]
Fornitore	CarboThech	CarboThech			CarboTech
Pressione	-	4			
in esercizio dal	2008	2005	2001	2007	2006
<i>Biogas</i>					
portata	Nm ³ /h	-	115 ^a (110-140) ^b	800	220
CH ₄	%	65.2 ^a	61 ^a	60	65
<i>Biometano</i>					
portata	Nm ³ /h	(192) ^b	70 ^a (60-85) ^b		
CH ₄		97.5 ^a (>96) ^b	95.7 ^a (96) ^b		
Recupero		95.4 ^a	98.5	87	92.3

Note alla Tabella:

^a Valori medi nel periodo 12/2007

^b I dati tra parentesi indicano i valori garantiti dal fornitore

C - Modello di simulazione di una colonna di adsorbimento in modalità PSA, operante in condizioni adiabatiche

$$\frac{\epsilon_b}{RT} \left(y_i \frac{\partial P}{\partial t} + P \frac{\partial y_i}{\partial t} - \frac{P y_i}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \right) + (1 - \epsilon_b) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} =$$

$$\frac{D_{z,i} P}{RT^2} \left[T \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - 2 \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial y_i}{\partial z} - y_i \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{2}{T} y_i \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] - y_i \frac{\partial N_z}{\partial z} - N_z \frac{\partial y_i}{\partial z}, \quad i = 1, \dots, n_c$$

$$\frac{\epsilon_b}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial t} - \frac{P}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \right) + (1 - \epsilon_b) \sum \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = - \frac{D_z P}{RT^2} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{2}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right) - \frac{\partial N_z}{\partial z}$$

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{LDF,i} (q_i^* - \bar{q}_i)$$

$$q_i^* = q_i^*(C_1, \dots, C_{n_c}, T)$$

Fase di pressurizzazione

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP}{dt} = \dot{P}_{PR}(t) \\ z = L \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \\ N_z = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \end{array} \right. \\ z = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} N_z y_{Pr,i} = N_z y_i - \frac{D_{z,i} P}{RT} \frac{\partial y_i}{\partial z} \\ k_z \frac{\partial T}{\partial z} = -v_z \rho_g c_{p,g} (T|_{z=0^-} - T|_{z=0}) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Fase di alimentazione

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP}{dt} = 0 \\ z = L \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \end{array} \right. \\ z = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} N_z = N_{z,FE} \\ N_z y_{Fe,i} = N_z y_i - \frac{D_{z,i} P}{RT} \frac{\partial y_i}{\partial z} \\ k_z \frac{\partial T}{\partial z} = -v_z \rho_g c_{p,g} (T|_{z=0^-} - T|_{z=0}) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Fase di blow-down

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP}{dt} = \dot{P}_{BD}(t) \\ z = L \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \\ N_z = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \end{array} \right. \\ z = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$\text{Fase di spurgo} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dP}{dt} = 0 \\ z = 0 \\ z = L \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0 \\ k_z \frac{\partial T}{\partial z} = -v_z \rho_g c_{p,g} (T_{PU} - T|_{z=0}) \\ N_z = N_{z,PU} \\ N_z y_{PU,i} = N_z y_i - \frac{D_{zi}}{RT} P \frac{\partial y_i}{\partial z} \\ \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \end{array} \right.$$

D - Cinetica di adsorbimento in una particella

Nel seguito, si descrive un modello generale per la cinetica di adsorbimento in pellet di materiale adsorbente, costituiti dall'aggregazione di microparticelle più piccole - nel seguito indicate come grani -, a loro volta microporose, come illustrato nella figura 2. In queste particelle si hanno due distinte resistenze al trasporto, quella all'interno dei micropori nei grani e quella nei macropori nel pellet.

Trasporto nei grani

All'interno dei grani i micropori hanno dimensioni comparabili con quelle delle molecole che diffondono e non ha senso distinguere tra le molecole adsorbite sulle pareti dei pori e le molecole nel "gas" all'interno del poro. Si considera quindi tutto il componente che diffonde presente in una fase adsorbita e la diffusione viene descritta come diffusione in un sistema omogeneo, con una diffusività intragranulare \mathcal{D}_c , ponendo

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \mathcal{D}_c \nabla^2 q \quad (33)$$

Nella (33) q è la concentrazione nei grani¹⁸ che è funzione della posizione e del tempo (in coordinate sferiche $q(r, t)$). Pertanto, il tempo caratteristico della diffusione intragranulare è

$$\tau_c = \frac{r_c^2}{\mathcal{D}_c} \quad (34)$$

L'integrazione della (33) per un grano sferico posto in un ambiente a concentrazione costante fornisce la quantità adsorbita all'interno del grano:

$$\frac{\bar{q}}{\bar{q}_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \mathcal{D}_c t / r_c^2} \quad (35)$$

che, per tempi brevi, si semplifica in

$$\frac{\bar{q}}{\bar{q}_\infty} = \frac{6}{r_c} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_c t}{\pi}} \quad (36)$$

e indica che, a tempi brevi, la quantità adsorbita varia linearmente con \sqrt{t} .

¹⁸per semplicità è omissa l'indice del componente

La (33) può essere utilizzata sia per descrivere il trasporto all'interno del singolo grano che per descrivere all'interno di pellet composti da una molteplicità di grani nel caso in cui la resistenza al trasporto all'interno dei grani sia la resistenza controllante. In questo caso, infatti, la concentrazione all'interno del pellet è uniforme e la velocità di adsorbimento è indipendente dalle dimensioni dei pellets.

E' interessante notare che considerando l'adsorbimento simultaneo di CO_2 e CH_4 , a tempi brevi si ha

$$\frac{\bar{q}_{\text{CO}_2}}{\bar{q}_{\text{CH}_4}} = \frac{\bar{q}_{\text{CO}_2,\infty}}{\bar{q}_{\text{CH}_4,\infty}} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{c,\text{CO}_2}}{\mathcal{D}_{c,\text{CH}_4}}} \quad (37)$$

e, di conseguenza, nel caso in cui sia controllante la resistenza nei grani, la selettività è data da

$$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{q_{\text{CO}_2}/q_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CH}_4}} = S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{termo}} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_{c,\text{CO}_2}}{\mathcal{D}_{c,\text{CH}_4}}} \quad (38)$$

Trasporto nei macropori

Se la resistenza al trasporto nei macropori tra i grani è la resistenza controllante, la concentrazione del componente adsorbito nei grani è praticamente uniforme e si può assumere che sia quella corrispondente all'equilibrio termodinamico con la fase gassosa presente nei macropori e variabile, da punto a punto, all'interno del pellet.

Considerando una macro-porosità del pellet ε_P , l'equazione di diffusione all'interno del pellet viene scritta come

$$\varepsilon_P \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon_P) \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_P \mathcal{D}_P \nabla^2 c \quad (39)$$

dove ε_P è la porosità dei pellets e \mathcal{D}_P la diffusività nei macropori, considerata costante; c è la concentrazione locale del gas nei macropori ($c(r, t)$) e q la quantità adsorbita corrispondente alle condizioni di equilibrio termodinamico con c . In particolare, nel caso di equilibrio lineare ($q = Kc$), si ottiene

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\varepsilon_P \mathcal{D}_P}{\varepsilon_P + (1 - \varepsilon_P) K} \nabla^2 c \quad (40)$$

La (40) è formalmente identica alla (33) e fornisce, in pratica, una "diffusività effettiva" nei macropori, che tiene conto dell'adsorbimento. Dalla (40) si ricava il tempo caratteristico per la diffusione nei macropori

$$\tau_P = \frac{R_P^2}{\mathcal{D}_P} \left[1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_P}{\varepsilon_P} \right) K \right] \quad (41)$$

La (40) è valida anche se l'isoterma non è lineare, sostituendo a K il valore locale della dq/dc ; in questo caso però la diffusività effettiva risulta funzione della concentrazione.

La diffusività nei macropori, \mathcal{D}_P , è, a sua volta, il risultato della diffusione molecolare e della diffusione di Knudsen; tenendo conto della tortuosità dei macropori, si pone

$$\frac{1}{\mathcal{D}_P} = \tau \left(\frac{1}{\mathcal{D}_m} + \frac{1}{\mathcal{D}_K} \right) \quad (42)$$

Poiché la diffusività molecolare è inversamente proporzionale alla pressione

$$\mathcal{D}_m \propto \frac{T^{3/2}}{P} \quad (43)$$

Tabella 26: Modello generale per la cinetica di adsorbimento nei pellet, in presenza di resistenze significative sia nei macropori che nei micropori.

Trasporto nei grani

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\mathcal{D}_c}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (45)$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad q(r_c, t) = f(c(R, t)) \quad (46)$$

$$\bar{q} = \frac{3}{r_c^2} \int_0^{r_c} q r^2 dr \quad (47)$$

Trasporto nei macropori

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\mathcal{D}_P}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial c}{\partial R} \right) \quad (48)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial R} \right|_{R=0} = 0 \quad c(R_P, t) = c_0 \quad (49)$$

Condizioni iniziali (adsorbimento)

$$q(r, 0) = c(R, 0) = 0 \quad (50)$$

e la diffusività di Knudsen è indipendente dalla pressione e inversamente proporzionale alla radice quadrata del peso molecolare

$$\mathcal{D}_K \propto \frac{T^{1/2}}{M} \quad (44)$$

ne deriva che a pressioni elevate $\mathcal{D}_P \rightarrow \mathcal{D}_m$, mentre a pressioni basse $\mathcal{D}_P \rightarrow \mathcal{D}_K$. Inoltre, per l'adsorbimento di una miscela binaria, se è controllante la diffusione molecolare, non si ha selettività cinetica, mentre, anche se è controllante la diffusione nei macropori, si può avere un effetto di selettività cinetica in regime di Knudsen, se ci sono significative differenze di pesi molecolari.

Cinetica di adsorbimento in presenza di resistenza nei macropori e nei micropori

Nei due paragrafi precedenti sono stati considerati i due casi limite di resistenza controllante nei micropori ($\tau_c \gg \tau_P$) o nei macropori ($\tau_P \gg \tau_c$).

L'estensione del modello al caso generale in cui sia la resistenza al trasporto nei macropori che la resistenza al trasporto all'interno dei grani sia significativa non presenta particolari problemi concettuali. Le equazioni del modello nel caso generale sono riassunte nella Tabella 26

Si noti che il flusso del componente generico entrante nei pellet è dato da

$$J_{R=R_p} = \varepsilon_P \mathcal{D}_P \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{R=R_p} \quad (51)$$

E - Approssimazione LDF

L'approssimazione della forza motrice lineare - Linear Driving Force (LDF) - introdotta per la prima volta da Glueckauf e Coates [25] pone il flusso del componente che viene adsorbito nella particella solida come funzione lineare di una forza motrice espressa come differenza tra la concentrazione in fase adsorbita in corrispondenza della superficie della particella, q_s , e la concentrazione media in fase adsorbita \bar{q} :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K_{LDF} (q_s - \bar{q}) \quad (52)$$

In assenza di resistenze al trasporto di materia nello strato limite adiacente alla superficie del solido, q_s è la concentrazione in fase adsorbita corrispondente alle condizioni di equilibrio con la fase fluida a concentrazione c_0 .

Si nota che con l'approssimazione LDF, la selettività dell'adsorbimento da una miscela CO_2/CH_4 risulta data da:

$$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{q_{\text{CO}_2}/q_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CH}_4}} = S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{\text{termo}} \frac{K_{LDF,\text{CO}_2}}{K_{LDF,\text{CH}_4}} \quad (53)$$

E' generalmente riconosciuto che l'approssimazione LDF conduce a ottimi risultati nella simulazione di colonne di adsorbimento [23, 58] e, vista la sua semplicità, questo approccio è molto usato. Evidentemente l'approssimazione della forza motrice lineare alla simulazione della dinamica di una colonna operante in modalità PSA può essere utilizzata in due modi:

- considerando i coefficienti K_{LDF} come parametri empirici, ricavati da un fitting di dati sperimentali - p.e. ci curve di rottura per l'adsorbimento in colonna - relativi all'adsorbimento della miscela gassosa in esame sul materiale adsorbente scelto;
- valutando i K_{LDF} sulla base di informazioni sulle proprietà del materiale (dimensioni, diffusività dei diversi componenti) e le condizioni operative.

Il primo approccio ha il limite di essere limitato strettamente al sistema sperimentato; modifiche delle dimensioni o della struttura del materiale adsorbente o delle condizioni operative, infatti, possono dar luogo a valori anche significativamente diversi dei K_{LDF} (il che influisce su parametri globali come la selettività e in generale sulle performance del processo); il secondo approccio supera questo limite, individuando, almeno a livello qualitativo, la dipendenza dei K_{LDF} dalle proprietà del materiale e le condizioni operative. E' stato inoltre dimostrato che, in un solido omogeneo, assumendo che il profilo di concentrazione all'interno della particella sia parabolico¹⁹ e che $\mathcal{D}_e t/R^2 > 0.1$, si può esprimere il K_{LDF} in funzione della diffusività effettiva all'interno del solido con le espressioni riassunte nella tabella 27

Nei due paragrafi successivi si riportano quindi alcuni elementi utili per la valutazione dei K_{LDF} , per solidi eterogenei e per adsorbimento ciclico.

I solidi adsorbenti utilizzati per l'upgrading del biogas sono in genere costituiti da una struttura eterogenea, con pellet di dimensioni millimetriche ottenuti dall'aggregazione di grani più piccoli;

¹⁹questa ipotesi è considerata accettabile sulla base di simulazioni numeriche che indicano che effettivamente il profilo di concentrazione è quasi sempre pressoché parabolico)

Tabella 27: Espressioni teoriche del K_{LDF} nelle diverse geometrie [47]

sfera	$K_{LDF} = \frac{15}{R^2} \mathcal{D}_e$
cilindro	$K_{LDF} = \frac{8}{R^2} \mathcal{D}_e$
lastra piana	$K_{LDF} = \frac{3}{\ell^2} \mathcal{D}_e$

nel caso generale, quindi, la cinetica di adsorbimento è il risultato del trasporto dei componenti nei macropori - nello spazio tra i grani - e all'interno dei grani stessi.

Nel caso di condizioni di equilibrio lineari (o in condizioni di equilibrio non molto lontane dalla linearità) l'approssimazione di forza motrice lineare può essere estesa anche a questi sistemi, esprimendo il K_{LDF} come:

$$\frac{1}{K_{eq}K_{LDF}} = \frac{1}{\varepsilon_P K_P} + \frac{1}{K_c K_{eq}} \quad (54)$$

dove K_{eq} è la costante di equilibrio ($p = K_{eq}c$) e K_P e K_c sono i K_{LDF} relativi al trasporto nei macropori e nei micropori, dati da

$$K_c = \frac{15\mathcal{D}_c}{r_c^2} \quad (55)$$

$$K_P = \frac{15\mathcal{D}_P}{R_P^2} \quad (\text{sfere}) \quad K_P = \frac{8\mathcal{D}_P}{R_P^2} \quad (\text{cilindri}) \quad (56)$$

Per altro, la stessa relazione può essere ottenuta anche dall'analisi dei momenti della risposta della colonna di adsorbimento a un segnale a impulso [55].

Si osserva che il peso delle due resistenze al trasporto è definito dal rapporto γ dato da

$$\gamma = \frac{K_c K_{eq}}{\varepsilon_P K_P} \ll 1 \quad (57)$$

Si possono quindi verificare due situazioni limite:

- se $\gamma \ll 1$, l'unica resistenza significativa al trasporto è quella nei micropori all'interno dei grani, mentre non si osservano gradienti di concentrazione all'interno dei macropori. In questo caso

$$K_{LDF} = K_c \quad (58)$$

Se i valori di K_c sono significativamente diversi per i gas presenti nella miscela, si ha una selettività cinetica che si combina (eventualmente rafforzando) con la selettività termodinamica (vedi eq. (53))

- se $\gamma \gg 1$, la resistenza controllante è quella nei macropori, mentre si realizzano localmente condizioni di equilibrio tra il gas presente nei macropori e il gas adsorbito all'interno dei grani. In questo caso

$$K_{LDF} = \frac{\varepsilon_P K_P}{K_{eq}} \quad (59)$$

Considerando che K_p dipende dalle dimensioni dei pellet, ne deriva che le elevate selettività determinate in laboratorio con il materiale adsorbente in grani non pellettizzati o in pellets molto piccoli possono non essere riottenute in colonne di adsorbimento in piena scala, in cui le esigenze di contenere le perdite di carico impongono l'uso i pellets più grandi.

Infine, è da notare come la resistenza controllante sia determinata non solo dalle caratteristiche di diffusione nei macropori e nei grani, ma anche dalla distribuzione dei componenti tra fase gassosa e solido adsorbente in condizioni di equilibrio.

Le espressioni per il K_{LDF} riportate nella tabella 27 o le espressioni generalizzate che tengono conto della eterogeneità della matrice solida sono teoricamente derivate per una particella di solido immersa in un fluido a composizione costante e la loro applicazione a processi ciclici dà luogo a risultati accettabili solo se il periodo del ciclo è lungo rispetto al tempo caratteristico dell'adsorbimento. Per i processi di Pressure Swing Adsorption (PSA) con tempi del ciclo brevi (Rapid pressure swing adsorption) la frequenza del ciclo può essere molto elevata e le approssimazioni introdotte per ricavare il K_{LDF} possono non essere più valide; è stato quindi proposto di calcolare il K_{LDF} genericamente come

$$K_{LDF} = \Omega \frac{D_e}{R^2} \quad (60)$$

dove Ω è un fattore che tiene conto della frequenza del ciclo. Diversi autori [45, 33, 54, 32] hanno proposto correlazioni di Ω in funzione del periodo adimensionale del ciclo (rapporto θ tra il periodo del ciclo e il tempo caratteristico di adsorbimento). In particolare, Kapoor e Yang [32] hanno studiato la separazione CO_2/CH_4 con carbon molecular sieve, determinando dal fitting di dati sperimentali l'andamento di Ω in funzione di θ ; i risultati ottenuti mostrano che per $\theta > 10^{-1}$ si riottiene per Ω il valore teorico di 15, mentre al decrescere di θ , Ω aumenta tendendo, per $\theta < 10^{-3}$ a un valore limite di circa 110.

F - Equilibrio di adsorbimento e influenza sulle performance di un ciclo di PSA

Nel quadro della termodinamica classica, l'adsorbimento è considerato come la distribuzione dei componenti tra il bulk di una fase fluida (nel caso in esame, fase gassosa) e una fase bidimensionale (fase adsorbita) sulla superficie del solido [1, 55]. Il problema fondamentale per la modellizzazione delle apparecchiature di separazione basate sull'adsorbimento è, dal punto di vista termodinamico, quello della determinazione della composizione della fase adsorbita nota la composizione della fase fluida e la temperatura del sistema. Normalmente, la composizione della fase adsorbita viene espressa come concentrazione del componente in fase adsorbita (quantità di soluto per unità di volume di adsorbente, q) o come quantità in fase adsorbita per unità di massa di solido adsorbente. Se ci si limita a considerare l'adsorbimento di un gas puro, la condizione di equilibrio può essere formulata come isoterma di adsorbimento

$$q = f(p) \quad \text{ovvero} \quad q = f(c) \quad [T] \quad (61)$$

Mentre nel limite per $p \rightarrow 0$ la consistenza termodinamica richiede che l'isoterma assuma una forma lineare, all'aumentare della pressione l'isoterma di adsorbimento in genere assume

un andamento non lineare con concavità rivolta verso il basso (isoterma “favorevole”²⁰). Per descrivere questo andamento vengono utilizzate diverse espressioni; per l’adsorbimento della CO₂ e del CH₄ su materiali microporosi, vengono spesso utilizzate:

- l’isoterma di Langmuir

$$\frac{q}{q_{max}} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (62)$$

che può essere derivata assumendo la presenza sul solido di siti di adsorbimento ognuno dei quali può legare una molecola di gas, con la costante b che assume il significato di costante di equilibrio della reazione di binding. Per $q/q_{max} \ll 1$ l’isoterma di Langmuir si riduce all’espressione lineare

$$q = q_{max}bp \quad (63)$$

come richiesto dalla consistenza termodinamica;

- l’isoterma di Langmuir-multisite [46]

$$\frac{q}{q_{max_i}} = bp \left(1 - \frac{q}{q_{max}} \right)^a \quad (64)$$

dove a il numero di siti vicini occupati dal componente che viene adsorbito e b è anche in questo caso esprimibile in termini di costante di equilibrio della reazione di binding. Anche in questo caso per bassi valori di q/q_{max} si riottiene l’isoterma lineare.

La dipendenza delle isoterme di adsorbimento dalla temperatura è usualmente descritto dalle isoterma di Van’t Hoff, ponendo

$$b = b^0 e^{-\Delta H/RT} \quad (65)$$

In presenza di più componenti, si osserva in generale una competizione dei diversi componenti e l’isoterma di adsorbimento deve essere formulata come :

$$q_i = f(\mathbf{c}) \quad [T] \quad (66)$$

dove con \mathbf{c} si è indicato tutto il vettore delle concentrazioni dei diversi componenti in fase gassosa. Una previsione delle isoterme di adsorbimento in miscela sulla base delle isoterme di adsorbimento dei componenti puri può essere ricavata termodinamicamente assumendo un comportamento ideale della fase adsorbita (teoria della Ideal Adsorbed Solution [44]); in alternativa, si possono estendere empiricamente le espressioni di Langmuir e Langmuir-Multisite. In particolare, per l’isoterma di Langmuir si assume

$$\frac{q_i}{q_{max,i}} = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_j b_j p_j} \quad (67)$$

mentre per l’isoterma di Langmuir-Multisite, si pone

$$\frac{q_i}{q_{max_i}} = b_i p_i \left(1 - \sum_j \frac{q_j}{q_{max,j}} \right)^{a_i} \quad (68)$$

²⁰In un processo di adsorbimento in colonna, si crea un fronte di adsorbimento che si muove nel tempo lungo la colonna. Se l’isoterma di adsorbimento è lineare o ha la concavità verso il basso il fronte di adsorbimento mantiene una forma costante (constant-pattern) mentre si sposta lungo la colonna; se l’isoterma ha la concavità diretta verso l’alto, il fronte di adsorbimento tende ad allargarsi mentre si sposta lungo la colonna.

E' importante notare che le espressioni precedenti sono termodinamicamente consistenti se, rispettivamente, $q_{max,i} = q_{max,j}$ e $q_{max,i}a_i = q_{max,j}a_j$; in pratica, queste espressioni possono essere utilizzate, anche se con cautela, come semplici espressioni empiriche anche se queste condizioni non sono soddisfatte.

Per utilizzare la PSA come processo per l'upgrading del biogas, adsorbendo la CO_2 e ottenendo come prodotto una corrente arricchita in metano, due parametri legati alle condizioni di equilibrio termodinamico sono particolarmente rilevanti, la selettività termodinamica (o fattore di separazione) e la capacità di adsorbimento della CO_2

La selettività è definita come

$$S_{CO_2/CH_4}^{termo} = \frac{q_{CO_2}/q_{CH_4}}{p_{CO_2}/p_{CH_4}} \quad (69)$$

Se le condizioni di equilibrio sono descritte dall'equazione di Langmuir o dall'equazione di Langmuir-Multisite, la selettività è data da

$$S = \frac{b_{CO_2}q_{max,CO_2}}{b_{CH_4}q_{max,CH_4}} \quad (70)$$

ed è indipendente dalla composizione del gas e dalla pressione operativa.

Relativamente alla capacità di adsorbimento della CO_2 è da notare che quello che interessa nel dimensionamento dell'apparecchiatura è la capacità di adsorbimento in un ciclo (capacità operativa), data dalla differenza tra la quantità di CO_2 adsorbita nella fase di produzione e la quantità di CO_2 adsorbita nella fase di rigenerazione. In altri termini, è importante che la quantità di CO_2 adsorbita ad alta pressione sia elevata, ma è anche importante che sia efficace la rigenerazione dell'adsorbente ottenuta con la riduzione della pressione, ovvero è necessario che la capacità di adsorbimento vari significativamente al variare della pressione. Una stima qualitativa della capacità di adsorbimento per ciclo e un'indicazione sulle condizioni operative da scegliere per la PSA può essere ottenuta da un'analisi della forma dell' isoterma di adsorbimento della CO_2 [28]. Nel caso di isoterma lineare, la capacità di adsorbimento è proporzionale alla differenza di pressione parziale di CO_2 tra la fase di adsorbimento e la fase di rigenerazione. Nel caso di isoterme concave, la capacità di adsorbimento dipende anche dal range di pressione utilizzato e dal valore della costante di equilibrio b . Per chiarire il concetto, nella figura 36 sono riportate le isoterme di adsorbimento di due ipotetico adsorbenti che hanno la stessa isoterma di adsorbimento per il metano, ma diverse isoterme di adsorbimento per la CO_2 ; in particolare, si considerano due adsorbenti che hanno la stessa q_{max} (stesso numero di siti di adsorbimento per unità di massa) ma diversi valori di b : poiché $b_1 > b_2$ la situazione descritta corrisponde a un adsorbente 1 con una più elevata costante di equilibrio di binding per la CO_2 dell'adsorbente 2; di conseguenza, in tutto il range di pressioni, l'adsorbente 1 è capace di adsorbire una maggiore quantità di CO_2 e ha una maggiore selettività per la CO_2 . Tuttavia, come risulta evidente dalla figura, se la PSA opera con una pressione di CO_2 in fase di produzione p_H e con una pressione p_L in fase di rigenerazione (cioè tra i punti A1 e B1, per il materiale 1, e tra i punti A2 e B2, per il materiale 2), la differenza di quantità di CO_2 adsorbita nelle due fasi, corrispondente alla capacità di adsorbimento in un ciclo, è maggiore per il materiale 2 che per il materiale 1 ($\Delta q_2 > \Delta q_1$); in pratica, il materiale 1 ha una così forte tendenza a adsorbire la CO_2 che difficilmente la rilascia, anche riducendo la pressione. In questa situazione ipotetica, sarebbe quindi necessario effettuare una scelta tra un materiala a più elevata selettività e un materiale

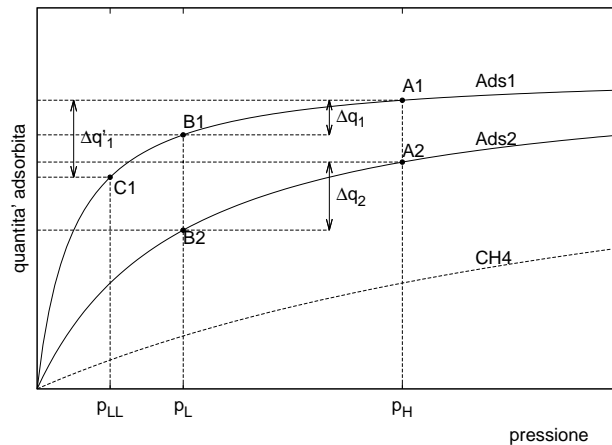


Figura 36: Confronto di due ipotetici materiali, con diverse isoterme di adsorbimento della CO_2 . Nella figura si ipotizzano due materiali con lo stesso q_{max} , sia per la CO_2 che per il CH_4 ; si ipotizza, inoltre, $b_1 = 4b_2$, $p_H = 10/b_1$, $p_L = 4/b_1$ e $p_{LL} = 2/b_1$

con maggiore capacità. In realtà, la capacità operativa può essere aumentata con la riduzione della pressione di rigenerazione: nel caso illustrato in figura, il materiale 1 può essere utilizzato ottenendo una buona capacità operativa se si opera la rigenerazione a pressione p_{LL} (punto C1), il che, però, può voler dire la necessità di operare la rigenerazione sottovuoto.

G - Carbon Molecular Sieve

I carbon molecular sieve (CMS) sono i materiali più usati per le separazioni basati sulle differenti velocità di diffusione. I leader mondiali nella produzione di questi materiali sono la Takeda Chemical Company (Giappone) e la Bergbau Forschung (Germania).

I CMS sono carboni adsorbenti ottenuti da diversi materiali con particolari procedure di attivazione e trattamenti successivi che consentono di ottenere una distribuzione molto stretta delle dimensioni dei micropori (tra 4 e 9 Å); il materiale ottenuto ha quindi le caratteristiche di un setaccio molecolare, con una buona selettività cinetica, anche se non si raggiungono le capacità di separazioni ottenibili con le zeoliti.

I CMS adsorbono preferenzialmente la CO_2 e, in misura minore, il CH_4 , come risulta dai dati di letteratura riassunti nella Tabella 28. Dai dati riportati, si ricava una selettività termodinamica dell'ordine di alcune unità. Inoltre se si considera la forma delle isoterme di adsorbimento, si evidenzia la non linearità dell'isoterma di adsorbimento della CO_2 nel range di pressione che può interessare un'operazione di upgrading mediante PSA: in pratica, le condizioni di equilibrio sono tali da vincolare a operare la rigenerazione della colonna di adsorbimento sotto vuoto, realizzando quindi una Vacuum PSA (VPSA).

Anche se la selettività termodinamica dei CMS verso la CO_2 non è molto elevata, la cinetica di adsorbimento della CO_2 è molto più veloce della cinetica di adsorbimento del CH_4 , con tempi caratteristici di adsorbimento rispettivamente dell'ordine di qualche minuto (CO_2) e di alcune ore (CH_4). E' generalmente riconosciuto che in questi materiali il rapporto γ è sempre molto

Tabella 28: Isoterme di adsorbimento della CO₂ e del CH₄ su CMS

CMS Bergabau Forschung (BF) [32]				
	T, °C	q _m , mol/kg	b, atm ⁻¹	S _{CO₂/CH₄}
$\frac{q}{q_{max}} = \frac{bp}{1 + bp}$	CO ₂	25	2.88	5.25
	CH ₄	25	1.76	
CMS Takeda 3A [31]				
	T, °C	q _m , mol/kg	b, atm ⁻¹	S _{CO₂/CO₂}
$\frac{q}{q_{max}} = \frac{bp}{1 + bp}$	CO ₂	30	4.13	2.35(70°C)
		70	3.05-3.16	
	CH ₄	0	3.23	
		50	2.01	
		70	1.32	
		70	1.32	
CMS Takeda 3K [12, 26]				
	T, °C	q _m , mol/kg	b, atm ⁻¹	a
$\frac{q}{q_{max_i}} = bp \left(1 - \frac{q}{q_{max}}\right)^a$	CO ₂	25	8.98	8.287
	CH ₄	25	11.8	6.303

minore di 1; ne consegue che la cinetica di adsorbimento è controllata dalla cinetica di trasporto all'interno dei micropori e in termini di approssimazione LDF, si può porre:

$$K_{LDF} = 15 \frac{D_c}{r_c^2} \quad (71)$$

Nella tabella 29 sono riportati i dati relativi ai tempi di diffusione e ai K_{LDF} per la CO₂ e il CH₄ su diversi CMS; si evidenzia come le selettività cinetiche siano dell'ordine di 10².

H - Altri materiali adsorbenti utilizzati per l'upgrading del biogas

Zeoliti 13-X

Le zeoliti 13-X sono zeoliti con un'apertura dei pori di 10Å; in questi materiali la diffusione di entrambi i gas CH₄ e CO₂ può essere molto rapida e la selettività è determinata dalla differenza nella isoterme di adsorbimento dei due gas.

Le isoterme di equilibrio su questo materiale sono state descritte con il modello Langmuir multisite, con i parametri riportati nella tabella 30. L'andamento dell'isoterma della CO₂ riportato nella figura 37 evidenzia come anche utilizzando questo adsorbente sia necessario rigenerare la colonna operando sotto vuoto. Inoltre, la capacità ciclica della CO₂ aumenta all'aumentare della temperatura, il che può essere conveniente se la PSA viene condotta a temperatura più alta.

Tabella 29: Tempi di diffusione di CO₂ e CH₄ in CMS

	T, °C	$\mathcal{D}_c/r_c^2, s^{-1}$		K_{LDF}, s^{-1}		$\frac{K_{LDF,CO_2}}{K_{LDF,CH_4}}$	Riferimenti
		CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄		
BF	25	$9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	180	[32]
Takeda 3A	20	$4 \cdot 10^{-4}$		$6.0 \cdot 10^{-3}$			[53]
Takeda 3A	25	$3.46 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$ (a)	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$2.25 \cdot 10^{-5}$	230	[31]
	30	$6.52 \cdot 10^{-4}$		$9.8 \cdot 10^3$			
	70	$3.60 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	540	
Takeda 3K	35	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$2.33 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$ (b)	580	[12, 26]

(a) valore ottenuto dal dato a 70°C sulla base dell'energia di attivazione di diffusione riportata in [31]

(b) il K_{LDF} del metano include un termine di resistenza alla bocca dei pori e risulta quindi valutato come

$$\frac{1}{K_{LDF}} = \frac{1}{k_b} + \frac{1}{15\mathcal{D}_c} \frac{1}{r_c^2}$$

Tabella 30: Parametri del modello Langmuir Multisite e parametri cinetici per l'adsorbimento di CO_2 e CH_4 su zeoliti 13,X (dati da [11] e [26])

gas	q_{max} (mol/kg)	b_0 (MPa ⁻¹)	$-\Delta H$ (kJ/mol)	a	\mathcal{D}_p/R_p^2 s ⁻¹	\mathcal{D}_c cm ² /s
CH_4	28.871	$4.34 \cdot 10^{-4}$	15.675	8.136	$1.47 \cdot 10^{-2}$	$3.00 \cdot 10^{-8}$
CO_2	17.901	$3.20 \cdot 10^{-8}$	54.729	13.12	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$3.92 \cdot 10^{-9}$

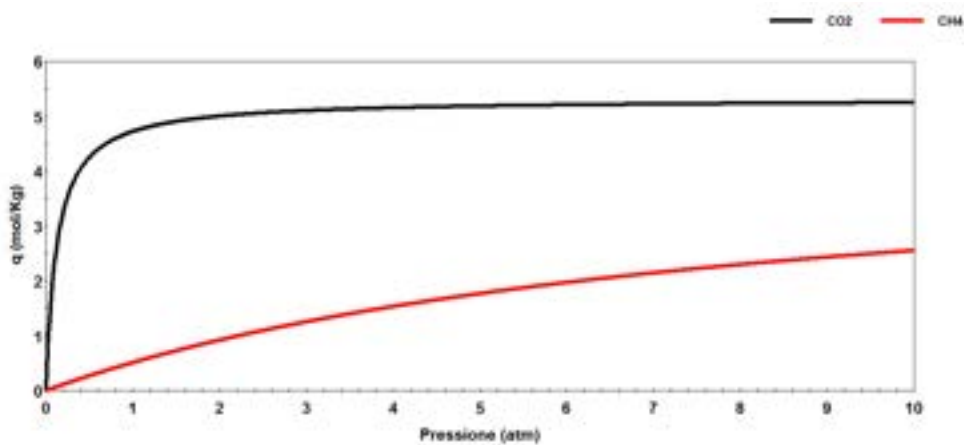


Figura 37: Isotherme di adsorbimento di CO_2 e CH_4 a 298.15 K per Zeoliti 13X

Tabella 31: Parametri delle isoterme di adsorbimento e tempo di diffusione di CO₂e CH₄ su Cu-MOF a 25°C [5]

Componente	q_{max} (mol/kg)	b (atm ⁻¹)	\mathcal{D}_c/r_c^2 (s ⁻¹)
CO ₂	0.794	4.21	$2.97 \cdot 10^{-3}$
CH ₄	0.731	0.937	$1.14 \cdot 10^{-4}$

Relativamente alla cinetica di adsorbimento, è stato riportato che questa è controllata dalla resistenza dei macropori; i valori dei parametri cinetici sono riportati nella Tabella 30.

Rispetto ai CMS, le zeoliti 13X hanno il vantaggio di avere una maggiore capacità di adsorbimento della CO₂; questo, associato all'elevata velocità di diffusione dei due gas, dovrebbe determinare una produttività elevata; in realtà i risultati ottenuti da Grande e Rodrigues [26] non sembrano evidenziare una convenienza nell'uso delle zeoliti. Si è visto, invece, che potrebbe essere conveniente utilizzare colonne di adsorbimento con un primo strato di CMS e da uno strato di zeolite 13X, ottenendo un notevole aumento della produttività e quindi consentendo una significativa riduzione dell'investimento richiesto per la realizzazione dell'impianto di upgrading [27].

Metal–Organic Frameworks (MOFs)

I Metal–Organic Framework (MOF) sono stati proposti recentemente come materiali adsorbenti nanoporosi, con potenziali vantaggi rispetto agli adsorbenti tradizionali anche per la separazione CO₂/CH₄ [4, 29, 5]

In particolare, Bao et al [5] hanno testato un MOF a base di rame con un'apertura dei micropori di ~ 3.5 Å, confrontabile con le dimensioni delle molecole di CO₂ (3.3 Å) e di CH₄ (3.8 Å): i risultati sperimentali hanno evidenziato che questi Cu-MOF adsorbono preferenzialmente la CO₂ con una modesta selettività termodinamica (~5) e una buona selettività cinetica (~25), almeno quando l'adsorbente è usato in polvere (dimensione 200 μm). I parametri dell'isoterma di Langmuir e i tempi di diffusione della CO₂e del CH₄ su questo materiale sono riportati nella Tabella 31

Titano silicati (ETS-4)

I titanosilicati ETS-4, brevettati dalla Engelhard Corporation (attualmente BASF) e usati nella tecnologia Molecular Gate, possono essere ottenuti con pori di dimensione decrescenti in relazione alla presenza di metalli alcalini e della temperatura di attivazione; la dimensione dei pori può essere controllata in modo da ottenere un materiale molto selettivo; in particolare negli ETS-4 preparati in modo da avere pori di 3.7 Å le molecole di metano (3.8 Å) non riescono a penetrare, mentre vengono adsorbiti la CO₂ (3.3 Å) e l'azoto (3.6 Å).

Trattandosi di materiali coperti da brevetto, non sono disponibili molte informazioni in letteratura sulle isoterme e la cinetica di adsorbimento.

Dati di equilibrio di adsorbimento di CO₂ e CH₄ su Na-ETS-4, Ca-ETS-4 e Sr-ETS-4 attivati a diverse temperatura sono riportati da Cavenati et al [10] (vedi Tabella , mentre dati di equilibrio e cinetica di adsorbimento su Na-ETS-4 e Sr-ETS-4 sono riportati in [16] (vedi Tabella 33)

Tabella 32: Parametri dell'isoterma di Langmuir per l'adsorbimento a 50°C di CO₂ e CH₄ su ETS-4 attivati a 100°C

	CO ₂		CH ₄	
	q_{max} , mol/kg	b , kPa ⁻¹	q_{max} , mol/kg	b , kPa ⁻¹
Na-ETS-4	1.7	$4.22 \cdot 10^{-2}$	0.15	$4.22 \cdot 10^{-2}$
Sr-ETS-4	3.98	$1.03 \cdot 10^{-3}$	4.18	$6.52 \cdot 10^{-4}$
Ca-ETS-4	0.92	$3.73 \cdot 10^{-2}$	1.72	$1.46 \cdot 10^{-3}$

Tabella 33: Equilibrio e cinetica di adsorbimento di CH₄ e CO₂ su ETS-4 ($T = 25^\circ\text{C}$, $K_H = q/p$, isoterma di adsorbimento lineare) [16]

	CO ₂		CH ₄	
	K_H	\mathcal{D}_c/r^2	K_H	\mathcal{D}_c/r^2
	(mol/kg)/Pa	s ⁻¹	(mole/kg)/Pa	s ⁻¹
Na - ETS - 4	9.2	$42.8 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
Sr - ETS - 4	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$50 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$

I - Descrizione del funzionamento della colonna di adsorbimento (Ciclo A)

Pressurizzazione La fase di pressurizzazione inizia con la colonna piena di gas ricco di CO₂ a bassa pressione; la frazione molare di CO₂ è prossima a 1 nella zona alta della colonna (vicino alla sezione da cui è stato estratto il gas), mentre in prossimità del fondo il gas è ricco di CH₄ (la fase di spurgo è stata condotta immettendo in colonna una parte del gas ricco di CH₄ prodotto nella fase di alimentazione, dalla sezione a $z = L$).

Si considera in questa sede una fase di pressurizzazione utilizzando la stessa corrente di biogas costituito dal 50% di CH₄ e il 50% di CO₂, immesso nella sezione a $z = 0$ (pressurizzazione in equicorrente) mentre la sezione a $z = L$ è chiusa. Per ottenere una variazione lineare nel tempo della pressione in colonna, la portata di gas da immettere deve inizialmente aumentare progressivamente per poi stabilizzarsi a 20 mol/m²s. Quando si immette il gas si forma un fronte a monte del quale il gas ha praticamente la composizione dell'alimentazione mentre immediatamente a valle il gas è ricco in CO₂; il gas inizialmente presente in colonna viene progressivamente spinto verso il fondo della colonna dove si forma una sacca ricca in CO₂ (vedi figura 38a). Parallelamente all'aumento della pressione in colonna aumenta anche la quantità di CO₂ che viene adsorbita sul solido: ne deriva prima la progressiva scomparsa della sacca di gas ricca di CO₂ poi l'aumento della frazione molare di CH₄ nel gas. Al termine della fase di pressurizzazione il gas nella metà inferiore della colonna contiene circa il 90% di CH₄.

Fase di alimentazione (adsorbimento) Alla fase di pressurizzazione segue la fase di alimentazione in cui si continua ad alimentare il biogas dalla sezione a $z = 0$ e contemporaneamente si estrae il prodotto (arricchito in CH₄) dalla sezione a $z = L$, mantenendo costante la pressione

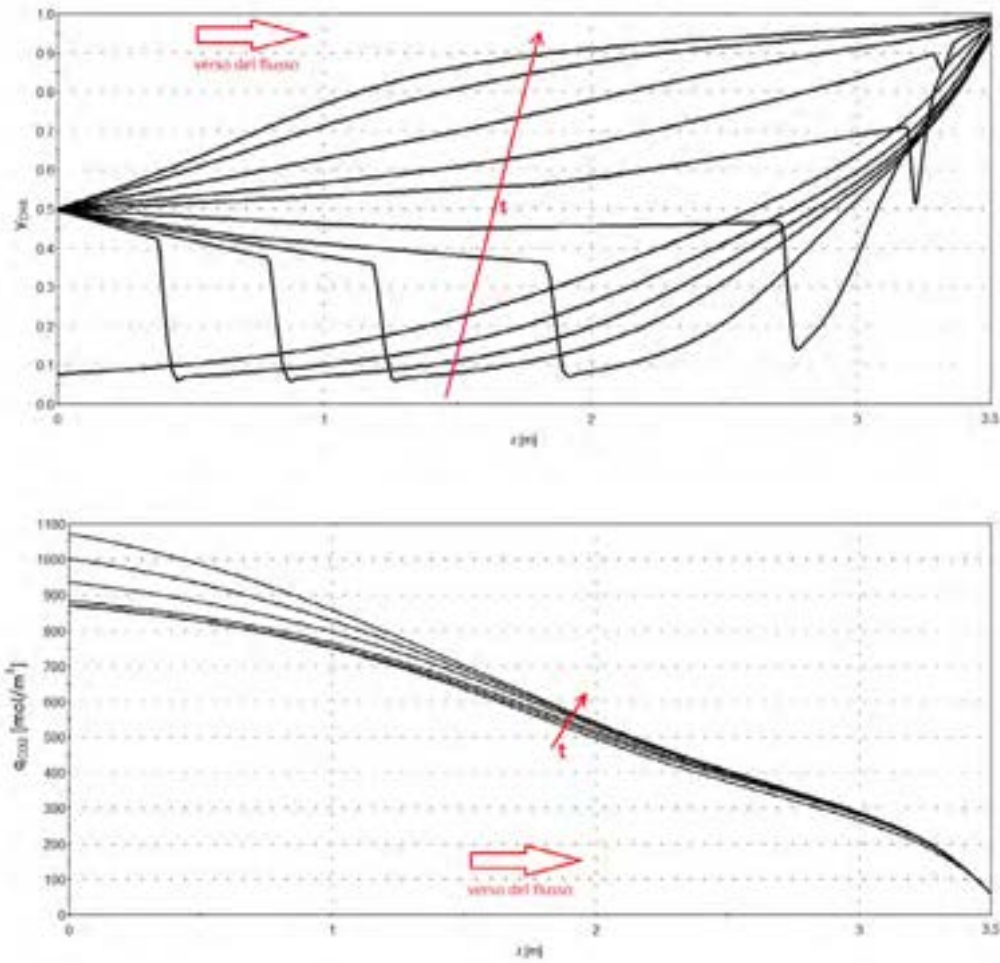


Figura 38: Fase di pressurizzazione

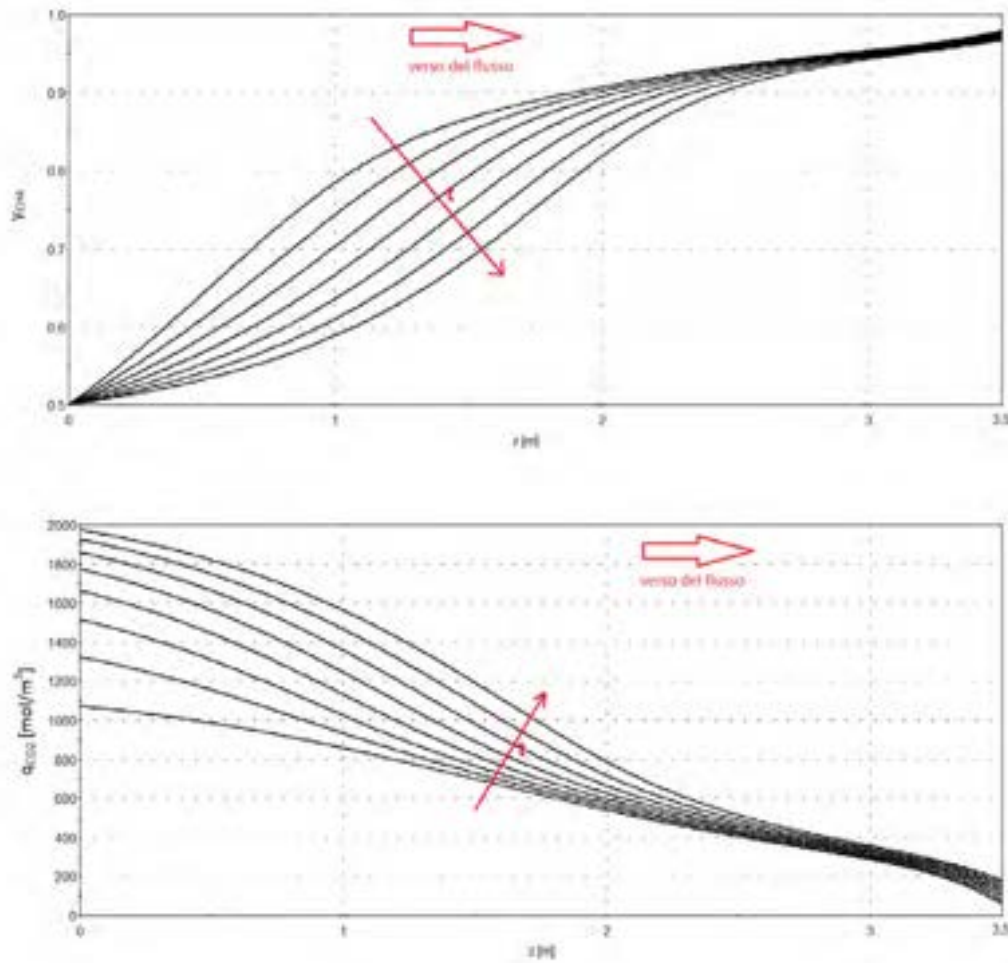


Figura 39: Fase di alimentazione

in colonna. Il flusso di gas alimentato è costante come definito in fase di progetto; per effetto dell'adsorbimento della CO_2 il flusso uscente è inferiore a quello alimentato e varia nel tempo da circa 5 a circa 7 mole/ m^2s .

In questa fase, la composizione del gas in colonna è prossima alla composizione dell'alimentazione nella zona alta della colonna, mentre in prossimità del fondo il gas rimane ricco in CH_4 ; progressivamente il fronte che separa la zona "ricca in CO_2 " dalla zona "ricca in CH_4 " si muove verso il fondo della colonna (vedi figura 39). Il fronte che si determina nella composizione del gas trova una corrispondenza nel profilo di concentrazione di CO_2 in fase adsorbita: ovviamente, la quantità di CO_2 adsorbita è maggiore dove più elevata è la concentrazione di CO_2 nel gas e va progressivamente aumentando nel tempo.

Dal profilo di composizione del gas e della quantità di CO_2 in fase adsorbita si nota che la zona in cui ha luogo il trasferimento di materia è molto ampia e, in pratica, coinvolge tutta la lunghezza della colonna. Questo comportamento è determinato dal fatto che l'adsorbimento della CO_2 non è molto veloce. L'adsorbimento del metano è, ovviamente, molto più lento come richiesto per avere una buona selettività: per questo in pratica non si determina nessun adsorbimento del metano nella fase di alimentazione (vedi figura 40) anche se la quantità di CH_4 in fase adsorbita è nettamente inferiore a quella corrispondente alle condizioni di equilibrio

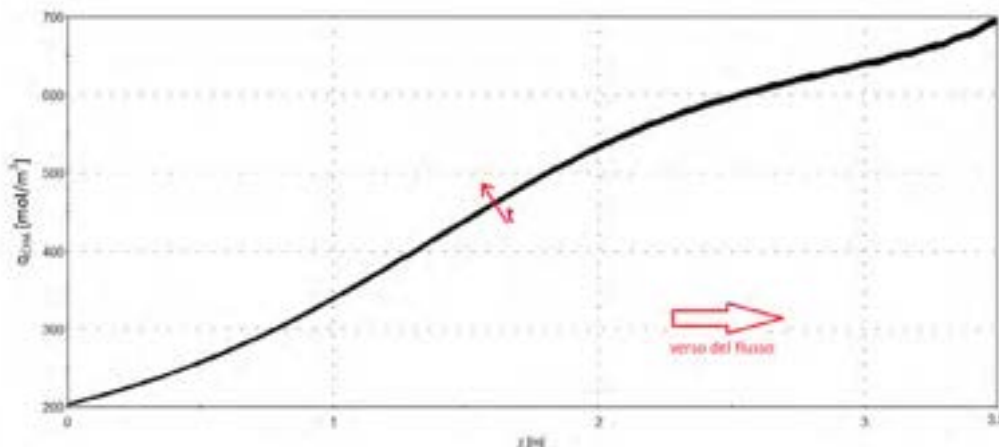


Figura 40: Profili della concentrazione di CH_4 in fase adsorbita: le curve ottenute dalla simulazione a diversi tempi sono praticamente indistinguibili

termodinamico alla pressione di esercizio.

Per la durata considerata della fase di alimentazione, la frazione di CH_4 nel gas prodotto va decrescendo molto lentamente nel tempo, da un valore superiore al 99% a un minimo del 96.7% (le condizioni operative sono state selezionate in modo da garantire una frazione molare del CH_4 nel gas prodotto almeno del 97%). E' evidente che se la fase di alimentazione fosse protratta più a lungo, diminuirebbe la purezza del biometano prodotto; per contro si osserva che con le condizioni operative selezionate, la fase di alimentazione deve essere interrotta prima che la capacità del materiale adsorbente di adsorbire la CO_2 sia esaurita, il che riduce la produttività del processo. Questo è un limite generale degli adsorbenti cinetici, citato più volte in letteratura [54, 13].

Fase di blow down Nel ciclo considerato il blow-down viene effettuato in controcorrente, estraendo il gas dalla sezione a $z = 0$ e mantenendo la sezione a $z = L$ chiusa, in modo da ridurre progressivamente la pressione in colonna da 4 a 1 atm. Nella figura 41 sono riportati i profili di composizione del gas in colonna e di concentrazione di CO_2 in fase adsorbita a diversi tempi nella fase di blow-down. Inizialmente quello che si osserva è essenzialmente il risultato dello svuotamento della fase gassosa presente in colonna con una composizione del gas uscente che va leggermente arricchendosi in metano per il flusso verso l'alto del gas, ricco in metano, presente al fondo della colonna, mentre la quantità di CO_2 rilasciata dal solido è minima; infatti fino a che la pressione non scende a valori molto bassi non si determinano le condizioni termodinamiche per il desorbimento della CO_2 . Solo verso la fine della fase di blow down ha inizio il desorbimento della CO_2 e la frazione molare di CH_4 nel gas in colonna decresce significativamente. In ogni caso, nel ciclo considerato la fase di blow-down è breve e in queste condizioni la quantità totale di CO_2 desorbita è bassa; in questo ciclo, infatti, la rigenerazione del solido ha luogo prevalentemente nella fase di spurgo.

Fase di spurgo Nella fase di spurgo, una parte del biometano prodotto, che in questo ciclo contiene il 97.4 % di metano ($0.4 \text{ mole/m}^2\text{s}$) viene alimentato a bassa pressione alla sezione a

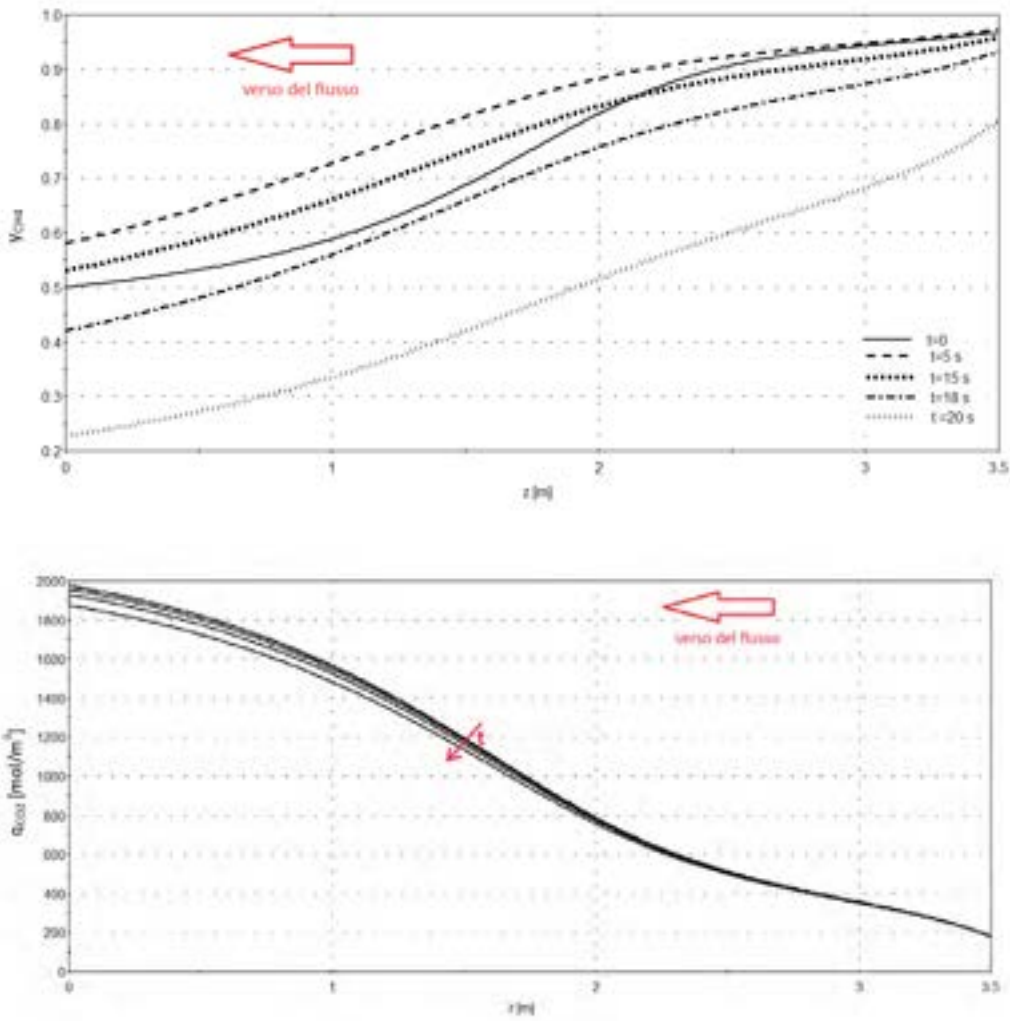


Figura 41: Fase di blow-down

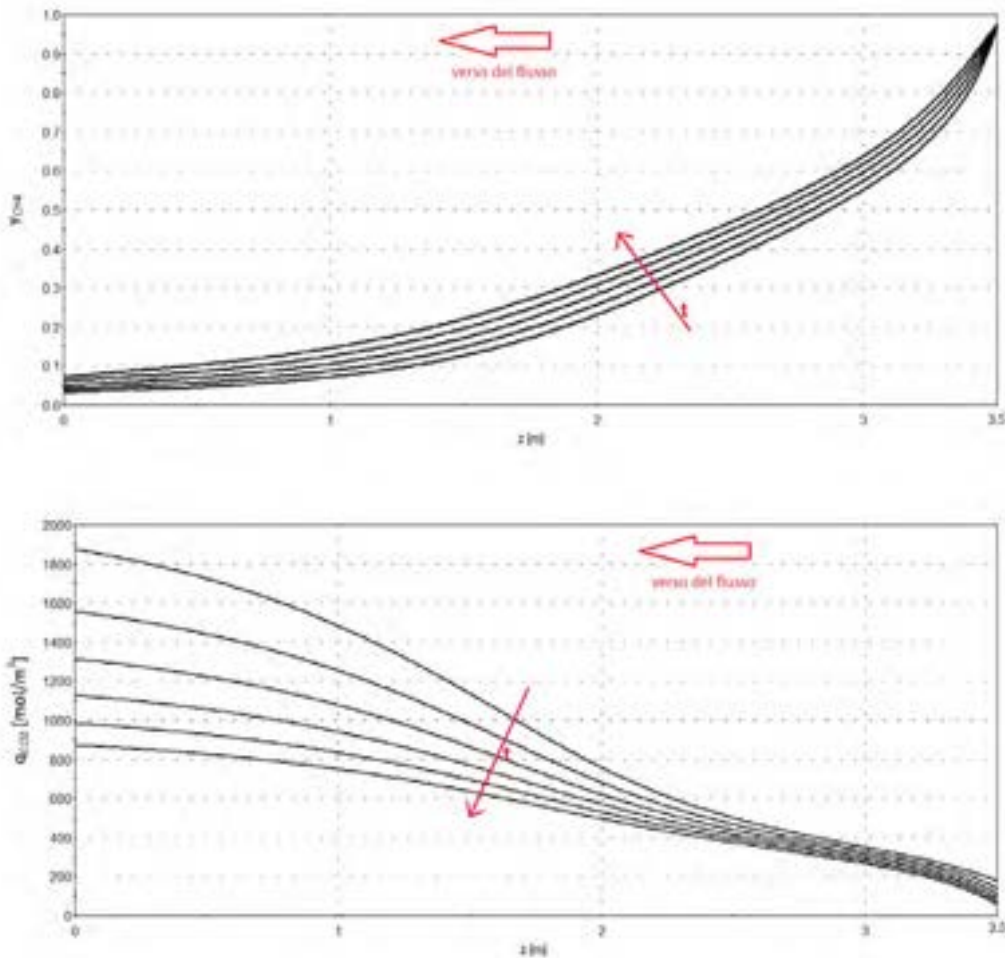


Figura 42: Fase di spurgo

$z = L$. L'immissione del gas ricco in metano e il funzionamento prolungato a bassa pressione concorrono a creare le condizioni per realizzare il desorbimento della CO_2 e la rigenerazione dell'adsorbente (vedi 42). Nel tempo, il profilo di concentrazione di CO_2 in fase adsorbita va progressivamente appiattendosi e, se lo spurgo fosse ulteriormente prolungato, tenderebbe al profilo corrispondente alle condizioni di equilibrio termodinamico con il gas utilizzato per lo spurgo. Più lunga è la fase di spurgo, più spinta è la rigenerazione del materiale adsorbente e maggiore è la capacità operativa del solido; per contro, si deve ricordare che la fase di spurgo richiede il consumo di una parte del gas prodotto, riducendo il recupero di metano ottenibile.

L - Valutazione dei costi di capitale

I costi di capitale per l'impianto di upgrading sono stati valutati utilizzando la metodologia dei fattori per modulo. La metodologia adottata [62] è sintetizzata nella Tabella 35

Le correlazioni utilizzate per la valutazione del costo F.O.B. sono nella forma

$$FOB = FOB_0 \left(\frac{C}{C_0} \right)^n \tag{72}$$

dove C è un parametro dimensionale a cui è correlato il costo di acquisto dell'apparecchiatura, mentre C_0 e FOB_0 sono le dimensioni e il costo di acquisto dell'apparecchiatura di riferimento.

Nella Tabella 34 sono riportati i valori utilizzati in questo lavoro per la stima dei costi di acquisto e i coefficienti introdotti per la stima dei costi dei moduli. Per gli altri coefficienti è stato assunto $a_2 = 0.2$, $\alpha_3 = 0.3$ e $\alpha_4 = 0.25$, considerate le piccole dimensioni e la ridotta complessità dell'impianto.

Tabella 34: Correlazioni per la stima dei costi di acquisto

	C	Riferimento				
		C_0	FOB_0 \$ ^a	n	α_1	I \$ ^a
colonna	Massa adsorbente	2200 kg	235000	0.32	0.3 ^b	
compressore ^c	potenza	300 kW	475000	0.77	1.0	7000
sistema da vuoto	portata/pressione	10 (kg/h)/kPa	50000	0.64	0.7	7000

^a costo in US\$, riferito a un CEPCI pari a 1000; i valori sono riportati ai costi 2011 considerando un CEPCI pari 585.7

^b include il controllo

^c compressore a vite

Tabella 35: Metodologia per la valutazione dei costi di capitale per modulo

voce di costo	simbolo	valutazione	calcolo
costo dell'apparecchiatura F.O.B	FOB	offerte, correlazioni	FOB
mano d'opera e materiali per l'installazione	$L + M^*$	$\alpha_1 (FOB)$	
strumentazioni	I	I	
$L+M$ cost			$L + M = FOB(1 + \alpha_1) + I$
trasporto, tasse, assicurazioni		$\alpha_2 FOB$	
costi indiretti		$\alpha_3 (L + M)$	
Bare module cost			$BM = FOB(1 + \alpha_1 + \alpha_2) + I + \alpha_3(FOB(1 + \alpha_1) + I)$
contractors, imprevisi, modifiche		$\alpha_4 BM$	
Costo totale del modulo			$TM = (1 + \alpha_4) \{FOB[(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_3) + \alpha_2] + I(1 + \alpha_3)\}$

Breve Curriculum del Gruppo di Ricerca

Maria Cristina Annesini, responsabile dell'Accordo di Collaborazione, è professore ordinario del settore disciplinare Principi di Ingegneria Chimica all'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", dove attualmente tiene i corsi di Fenomeni di Trasporto e di reattori Chimici. La sua attività di ricerca, documentata da oltre 100 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, riguarda la termodinamica degli equilibri di fase (con particolare riferimento alle applicazioni a processi di separazione non convenzionali e, tra questi, all'adsorbimento), la cinetica e la reattoristica chimica e biochimica, i processi biologici di trattamento degli effluenti liquidi. Recentemente ha partecipato a due progetti FISR per la produzione di idrogeno rispettivamente mediante steam reforming del metano in reattori a membrana e mediante cicli termochimici; attualmente partecipa al progetto Metisol per la realizzazione di un prototipo tecnologico – innovativo per la produzione di miscele metano-idrogeno (idrometano), alimentato da energia solare ed è responsabile del gruppo di lavoro dell'Università di Roma La Sapienza del progetto CoMETHy per lo sviluppo di un reformer alimentato a energia solare per produzione di idrogeno da divesi combustibili riformabili.

Maria Anna Murmura sta svolgendo il dottorato di ricerca in Ingegneria Chimica e dei Processi presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Roma La Sapienza; la sua attività di ricerca è focalizzata sulla produzione di idrogeno utilizzando fonti di energia rinnovabili e, in questo ambito, si occupa anche della separazione idrogeno - metano - anidride carbonica.

Rosaria Augelletti e Ilaria Fabriani sono laureate in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Roma La Sapienza

Luca Turchetti ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Processi Chimici Industriali e, successivamente ha collaborato con il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente come assegnista di ricerca. La sua attività di ricerca è orientata allo studio e alla modellizzazione dei fenomeni di trasporto, con particolare attenzione ai processi di separazione per adsorbimento e con membrane e ai processi di steam reforming. Attualmente è Ricercatore Universitario presso l'Università Campus Biomedico di Roma ed ha collaborato alla modellizzazione del processo di Pressure Swing Adsorption per l'upgrading del biogas in continuità con l'attività svolta nel 2011.