

Università degli Studi di Napoli Federico II



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

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

TESI DI LAUREA MAGISTRALE (*ABSTRACT*)

Upgrade di biogas a biometano
mediante adsorbimento di CO₂
su solidi porosi carboniosi

Relatori:

Prof. Amedeo Lancia

Ing. Alessandro Erto

Dott. Marco Balsamo

Studentessa:

Ottavia D'Agostino

M67/482

Il crescente fabbisogno energetico mondiale e l'esaurimento delle risorse fossili hanno determinato la necessità di sviluppare politiche energetiche volte a ridurre i consumi, ottimizzare le risorse e utilizzare tecnologie alternative che impieghino risorse rinnovabili. La produzione di bio-energia, cioè energia derivante da trattamenti termici, chimici o biologici di biomasse, rappresenta una delle pratiche più promettenti nell'ambito del recupero e della valorizzazione di biomasse, scarti agricoli e rifiuti organici, nonché una valida forma di integrazione energetica alternativa. La produzione di biogas si colloca in primo piano tra le tecnologie emergenti in tema di eco-sostenibilità ed integrazione energetica, affermandosi come un valido strumento per il raggiungimento degli obiettivi fissati dai protocolli internazionali di intesa in materia ambientale. Inoltre, nell'ottica di una riduzione delle emissioni di globali di CO₂, il biometano rappresenta una delle fonti energetiche d'elezione, sia in quanto bio e quindi ad impatto pressoché zero sulle emissioni di CO₂, sia in quanto caratterizzato dalle emissioni più basse di inquinanti tra i combustibili fossili (a parità di energia prodotta).

Il biogas, composto principalmente da metano, è il risultato di complessi processi di fermentazione batterica di sostanza organica in assenza di ossigeno (condizioni anaerobiche). La composizione della corrente gassosa in uscita dal processo di digestione anaerobica varia a seconda della composizione della biomassa utilizzata, ma anche dalle particolari condizioni del processo. Le matrici più idonee da un punto di vista biochimico ed economico sono: FORSU, effluenti di allevamenti zootecnici, residui agroindustriali, acque reflue e colture agricole dedicate.

Dal momento che lo stoccaggio ed il trasporto del biogas richiedono una compressione significativa e quindi costi non trascurabili, si cerca in genere di utilizzarlo per la produzione di una forma di energia direttamente fruibile sul sito di produzione o con costi di trasporto ridotti. Parte del biogas prodotto viene utilizzato per gli autoconsumi dell'impianto, mentre la restante parte può essere utilizzata per la produzione di energia da cedere all'esterno. La soluzione più comunemente adottata è rappresentata dalla produzione combinata di calore e di elettricità. Esistono anche altre filiere emergenti e la trasformazione in biometano appare quella più interessante, in quanto recentemente sostenuta da un nuovo sistema di incentivi statali in Italia. Il biogas viene convertito in biometano mediante un processo di rimozione dell'anidride carbonica denominato *upgrading*, preceduto da un trattamento di purificazione suddiviso in diverse fasi (deidratazione, desolfurazione, rimozione di componenti indesiderate). Tra le varie tecniche di *upgrading*, l'adsorbimento rappresenta una tecnologia di rimozione consolidata, grazie al suo alto potenziale di efficienza e flessibilità operativa, ai costi generalmente bassi e, se abbinato a un processo di rigenerazione ad alta efficienza, all'assenza di sottoprodotti.

Nel presente lavoro di Tesi è stata approfondita quest'ultima tecnologia. Sono state descritte le diverse metodologie di rigenerazione dei sorbenti esausti, principalmente rappresentate da processi con variazione di temperatura (*Temperature Swing Adsorption*, TSA) o con variazione di pressione (*Pressure Swing Adsorption*, PSA). Sono state quindi presentate le diverse classi di solidi adsorbenti ed è stata condotta un'estesa analisi di letteratura sui carboni attivi e in generale sui solidi di natura carboniosa, che ne hanno evidenziato l'economicità, la rigenerabilità e le buone capacità di separazione di CO₂ da CH₄, nel caso dell'impiego di miscele dalla composizione simile a quella di un tipico biogas. In questa specifica applicazione si distinguono le prestazioni dei setacci molecolari (*Carbon Molecular Sieve*), che presentano un'elevata selettività cinetica grazie al diametro medio dei micropori più piccolo rispetto ai carboni attivi tradizionali, garantendo così capacità di cattura e quindi perdite di metano trascurabili e incrementando l'efficienza economica del processo.

Al fine di approfondire le potenzialità applicative di materiali carboniosi in qualità di sorbenti per l'*upgrading* di biogas, è stata condotta una campagna sperimentale su un carbone attivo, di marchio Desotec, e su due setacci molecolari, prodotti da Carbotech e Xintao. Le prove dinamiche di adsorbimento di CO₂ sono state condotte in una colonna a letto fisso integrata in un impianto su scala di laboratorio, valutando le performance di cattura e la dinamica del processo (concentrazione di CO₂ variabili nel range 5–60% vol. in N₂ o CH₄, a una temperatura di 30°C). Nel caso della miscela di CO₂ e CH₄ sono stati registrati anche i profili di desorbimento a 30 e 80°C, per valutare la quantità di metano adsorbita e verificare l'effetto della temperatura sulla velocità del processo di rigenerazione. Per il miglior sorbente sono stati effettuati anche test di rigenerazione attraverso cicli di adsorbimento/desorbimento a 30°C, in miscela di biogas modello (40% CO₂ in CH₄).

Le prove sperimentali in miscela CO₂/N₂ hanno evidenziato la superiorità, nelle prestazioni di cattura di CO₂, del carbone Desotec rispetto ai setacci molecolari Carbotech e Xintao: per il primo si riportano sia maggiori capacità di adsorbimento di CO₂ all'equilibrio, sia migliori performance cinetiche, che corrispondono a una maggiore capacità di cattura fino al tempo di *breakpoint* e, di conseguenza, a una minore frazione di letto inutilizzato. La maggiore velocità di adsorbimento del carbone Carbotech è ascrivibile ad un diametro medio dei pori (1,2 nm) pari a circa il triplo di quello ricavato per i setacci molecolari, il che garantirebbe maggiore velocità di trasporto intraparticellare dell'adsorbato.

In miscela CO₂/CH₄ il *ranking* cinetico è rimasto inalterato, ma i setacci molecolari sono risultati migliori nella separazione effettuata, grazie a capacità di adsorbimento del metano estremamente basse, che si traducono in una maggiore selettività di cattura rispetto a CO₂, uno dei parametri operativi di maggiore interesse nell'ambito dell'*upgrading* del biogas. Tale risultato è nuovamente

ascrivibile al minore diametro dei pori dei setacci molecolari, in grado di garantire una cattura selettiva di CO₂ rispetto al CH₄ sulla base di un principio di esclusione dimensionale.

Il confronto tra le prestazioni dei sorbenti nelle miscele CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ ha ulteriormente evidenziato queste differenze, mettendo in luce la maggiore efficienza dei setacci molecolari quando impiegati in separazioni tra molecole stericamente differenti, come nel caso di anidride carbonica e metano.

I risultati dei test di desorbimento hanno confermato il *ranking* cinetico Desotec>Xintao>Carbotech, sia a 30 che a 80°C. Come previsto, l'incremento di temperatura è risultato positivo per la velocità di rigenerazione dei sorbenti, con tempi di desorbimento di CO₂ ridotti del 65-80%, a riprova della rigenerabilità dei solidi di natura carboniosa mediante processi TSA.

I test di rigenerazione sono stati condotti sul campione Xintao, che, oltre ad un'elevata selettività, presentava una cinetica migliore sia di adsorbimento che, soprattutto, di desorbimento rispetto all'altro setaccio molecolare investigato; i cicli di adsorbimento/desorbimento hanno evidenziato una capacità di adsorbimento di CO₂ costante e, quindi, la piena rigenerabilità del sorbente.

In definitiva, i risultati del presente lavoro di Tesi incoraggiano ulteriori ricerche riguardo all'applicazione dei processi di adsorbimento per l'*upgrading* del biogas; in particolare, i setacci molecolari carboniosi sono particolarmente adatti allo scopo, poiché uniscono l'economicità e la rigenerabilità tipiche dei carboni attivi a un'elevata selettività cinetica, grazie alla quale vengono evitate le perdite di metano che determinano uno svantaggio del processo in termini economici.