

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale
In Ingegneria Energetica e Nucleare
Indirizzo Innovazione nella produzione di energia
A.a. 2020/2021
Sessione di Laurea Ottobre 2021

**Analisi tecnico-economica di un
polygeneration plant che combina
il processo di upgrading del biogas
con la metanazione della CO₂ e la
valorizzazione dell'H₂ rinnovabile
per la mobilità**

Relatore:

Prof. Massimo Santarelli

Correlatori

Ing. Simelys Pris Hernandez Ribullen

Ing. Domenico Ferrero

Ing. Paolo Marocco

Candidato:

Enrico Riccardo

Abstract

Su scala mondiale, il gas naturale costituisce ancora un elemento fondamentale del mercato energetico e questa realtà persisterà a lungo nel tempo. Al fine di conseguire gli obiettivi mondiali rivolti alla riduzione di emissioni di gas climalteranti, la produzione di metano da fonti rinnovabili costituisce una soluzione in grado di essere implementata nell'attuale sistema energetico senza comportare impatti (e investimenti) a livello delle infrastrutture di trasporto/distribuzione e per gli utenti finali. Lo scenario appare particolarmente conveniente se vengono sfruttate fonti da cui la produzione di gas risulta inevitabile; mentre, l'utilizzo di altri materiali rinnovabili, come i residui delle produzioni cerealicole, potrebbero svolgere facilmente il ruolo di sequestro di CO₂ nel terreno. A tal proposito, i liquami dei sistemi di trattamento delle acque, essendo prodotti di difficile smaltimento e produttori spontanei di CH₄ e CO₂ a causa dei processi anaerobici intrinseci, rappresentano una valida fonte di energia rinnovabile. Si evita così il dispendio di energia potenziale, sotto forma di materiale non digerito dai batteri, contenuto nella loro matrice. La prospettiva vantaggiosa riduce al minimo il quantitativo di materiale di scarto e sensibilmente la quantità di gas che verrebbero rilasciati in atmosfera senza generare vantaggi dal punto di vista ambientale. La produzione di biogas però presenta alcuni svantaggi generati dalla presenza di CO₂ nella miscela oltre al metano. Ciò ne determina una densità di energia relativamente bassa che non permette l'utilizzo di questo vettore energetico con relativa efficacia. Al fine di arginare tali problematiche, si ricorre a processi basati su tecnologie di upgrading per la separazione della miscela in metano e CO₂. La valorizzazione migliore per questo gas risulta la produzione di ulteriore metano generato a partire dalla CO₂ separata tramite un processo di metanazione. Tuttavia, lo svolgimento di tale reazione richiede una portata di idrogeno, il quale, a differenza dei combustibili fossili, estratti da giacimenti naturali, non è una risorsa primaria; ciò significa che per generare idrogeno dall'acqua sarà necessario spendere energia. Le fonti energetiche utilizzate per produrre questo vettore rivestono un ruolo fondamentale siccome l'utilizzo di un gas sintetico derivante da fonti non rinnovabili non sarebbe ecologicamente sostenibile. Perciò, la scelta ricade su un sistema di elettrolizzatori alimentati da fonti rinnovabili come l'energia fotovoltaica prodotta da un impianto dedicato. Essendo non in fase la domanda di idrogeno e la produzione di energia fotovoltaica, oltre all'installazione di un serbatoio per l'accumulo, nasce la possibilità di rivendita del vettore come carburante per la mobilità. La progettazione di tale sistema richiede però un'analisi economica complessiva al fine di

definirne la fattibilità e di fornire un modello economico che consenta di effettuare una stima realistica della profittabilità attraverso diverse configurazioni. Si aprono quindi diversi scenari legati alla minimizzazione dei costi e alla conseguente valutazione di immissione di energia elettrica dalla rete nell'impianto per sopperire all'indisponibilità di energia solare. Lo studio ha l'obiettivo di delineare la configurazione calcolandone l'effettiva efficacia e fattibilità, in attesa che un sistema di produzione di energia così promettente possa essere realizzato su larga scala.

Sommario

Abstract.....	1
Introduzione	5
Elettrolisi.....	7
Introduzione all'elettrolisi.....	7
Tecnologie.....	8
Metanazione	16
Tecnologie di metanazione	21
Sistema di separazione CO ₂ -CH ₄	30
Panoramica.....	30
Tecnologie.....	31
Layout di impianto.....	35
Requisiti di rete	35
Specifiche di impianto	36
Analisi economica.....	41
CAPEX	41
OPEX	47
Capital Costs	51
Valorizzazione	57
Costo Medio Ponderato del Capitale	62
Dati impianti	64
Risultati.....	65
Conclusione.....	68
Lista delle Figure	70
Lista delle Tabelle.....	71
Fonti	72
Ringraziamenti.....	78

Introduzione

Oggi la condizione climatica del nostro pianeta rappresenta un tema cruciale per lo sviluppo di nuove politiche e tecnologie volte alla promozione delle energie rinnovabili.

Il riscaldamento globale sta raggiungendo livelli irreversibili danneggiando l'ambiente in cui viviamo. Al fine di mitigare l'impatto che questo fenomeno genera, vari istituti governativi internazionali hanno dovuto intraprendere numerose iniziative per favorire il passaggio dell'utilizzo di fonti fossili a rinnovabili. Tra queste, il piano d'azione del Green Deal, patto col quale l'Unione Europea si è impegnata ad azzerare le proprie emissioni nette di gas a effetto serra entro il 2050, prevede la promozione di un uso efficiente delle risorse energetiche per un'economia pulita e circolare.

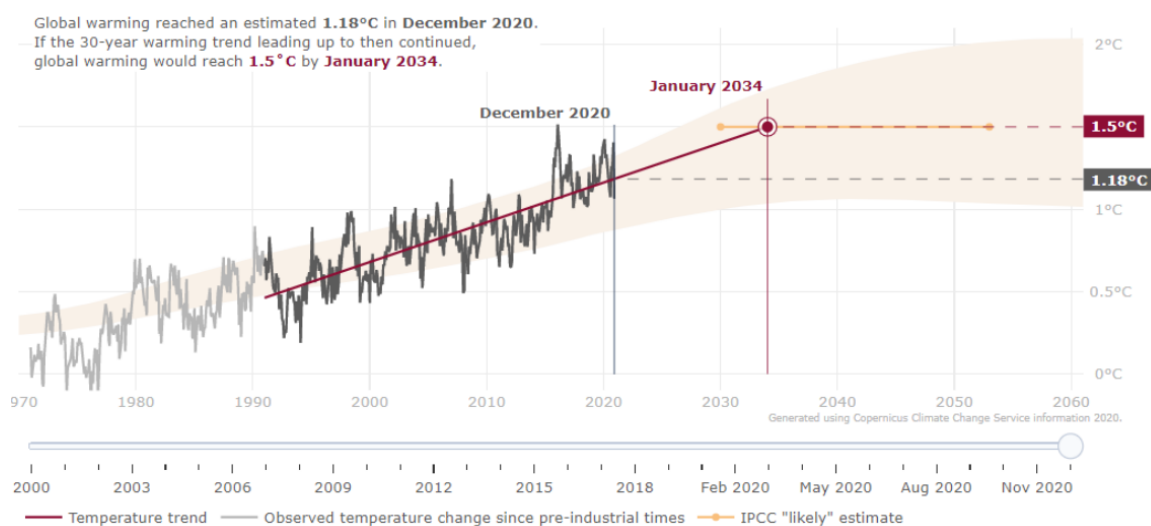


Figura 1 - Global temperature trend monitor[57]

Questo fenomeno prende il nome di transizione energetica. Quest'ultima, come il termine stesso giustifica, è un processo che necessita la conversione di ogni singolo elemento della filiera energetica alle nuove tecnologie. In questo contesto, il biometano assume ruolo da protagonista. A differenza di altre fonti rinnovabili, richiede limitati investimenti sul fronte delle infrastrutture e, per quanto riguarda le emissioni, è considerato neutrale essendo prodotto attraverso la digestione di biomasse derivanti da sottoprodotti, scarti da lavorazioni industriali e materiale organico. Tuttavia, questo combustibile gassoso, non rappresenta l'unico rimedio alle problematiche analizzate. A tal proposito, uno sguardo di particolare interesse va dato all'idrogeno il quale sta ricevendo particolare interesse da numerosi stati per permettere l'integrazione del vettore nei loro mercati energetici. All'inizio del 2021, oltre 30 paesi hanno pubblicato tabelle di marcia per l'idrogeno,

l'industria ha annunciato più di 200 progetti sull'idrogeno con piani di investimento ambiziosi, ed i governi di tutto il mondo hanno impegnato più di 70 miliardi di dollari in finanziamenti pubblici. [1]

Uno dei principali campi in cui la decarbonizzazione sta riscontrando particolare interesse è la mobilità. In questo settore i veicoli con motore endotermico stanno subendo strette sempre più forti e bandi di circolazione in aree sempre più grandi. In questi termini l'idrogeno risulta essere il carburante del futuro in quanto non risente delle problematiche dei veicoli elettrici legati alla ricarica ed alla autonomia.

Per queste ragioni, è stato preso in analisi un impianto atto alla cogenerazione di biometano ed idrogeno verde, basato su un impianto di trattamento delle acque. Il biometano si sarà immesso in rete mentre l'idrogeno generato sarà destinato al mercato della mobilità.

Al fine di individuare la migliore configurazione impiantistica è stata svolta un'analisi approfondita delle tecnologie sviluppate per ogni sezione di impianto:

- Elettrolisi
- Metanazione
- Separazione del metano dalla CO₂.

Elettrolisi

Introduzione all'elettrolisi

I primi esperimenti di elettrolisi dell'acqua furono eseguiti e riportati da Jan Rudolph Deiman e Adriaan Paets van Troostwijk nel 1789 [2]. L'elettricità usata in questi esperimenti era prodotta da una macchina elettrostatica e scaricata su elettrodi d'oro in acqua. Nel 1800, Alessandro Volta applicò la sua pila voltaica, di recente invenzione, all'elettrolisi dell'acqua, ma non fu prestata molta attenzione ai risultati. Nello stesso anno, W. Nicholson e A. Carlisle realizzarono esperimenti di elettrolisi dell'acqua usando elettrodi di rame (con formazione di ossido all'anodo) e una pila voltaica. Un mese dopo, J. Ritter eseguì una "vera" elettrolisi dell'acqua e fu in grado di raccogliere separatamente i gas ossigeno e idrogeno (come riportato da Wetzels e Ritter [3]). Nonostante questi primi promettenti sviluppi, l'applicazione industriale dell'elettrolisi dell'acqua iniziò solo alla fine del diciannovesimo secolo. Nel 1902, più di 400 unità di elettrolisi (usando elettroliti alcalini) erano in funzione [4]. C'erano molte ragioni tecniche e ingegneristiche per questo ritardo di un secolo, incluso il tempo necessario per lo sviluppo di fonti di energia adeguate in corrente continua (DC). Tuttavia, lo sviluppo di diaframmi efficienti per la separazione delle camere anodica e catodica era probabilmente un compito ancora più impegnativo. Questo è il motivo per cui, durante il ventesimo secolo, la maggior parte dei miglioramenti tecnologici erano strettamente legati alla R&D sui materiali delle membrane a diaframma. Il processo di elettrolisi è alla base dei sistemi per la produzione di vettori energetici secondari come avviene nei processi di Power-to-Gas (PtG) e Power-to-Liquids (PtL). Questi sono spesso discussi come elementi importanti in un futuro sistema di energia rinnovabile (ad esempio [4]–[6]). La conversione dell'elettricità attraverso l'elettrolisi dell'acqua e la successiva sintesi opzionale insieme a CO o CO₂, in un vettore energetico gassoso o liquido consente un accoppiamento dei settori elettrico, chimico, del riscaldamento e, come nel nostro caso, della mobilità. Questo apre enormi capacità di stoccaggio o di assorbimento dell'energia in eccesso con un'elevata generazione di elettricità da energie rinnovabili in eccesso rispetto alla domanda. Supporta anche l'uso di energia di bilanciamento della rete o, come nel nostro caso, l'integrazione di energie rinnovabili irregolari come l'energia eolica e solare nel sistema energetico. Sostituendo i combustibili fossili, questo può aiutare a ridurre le emissioni di gas serra nei settori della mobilità, della chimica e del riscaldamento. La futura domanda di stoccaggio di energia Power-to-Liquids e Power-to-Gas rappresenta un mercato emergente per i sistemi di

elettrolisi. Sono possibili strategie operative come l'assorbimento dell'energia in eccesso in periodi operativi limitati all'anno, la fornitura di servizi di rete o "Arbitrage Trading" (sfruttamento di prezzi dell'elettricità altamente fluttuanti), che potrebbero anche essere combinati [7]. Questo pone nuovi requisiti per quanto riguarda l'efficienza, la flessibilità, le prestazioni a carico parziale e in stand-by, la capacità degli elettrolizzatori (impianti da diversi MW a GW) e costi di capitale destinati ad abbassarsi. [8]

Tecnologie

Questi dispositivi sono caratterizzati da due elettrodi (anodo e catodo) in cui avvengono due semi reazioni elettrochimiche (riduzione sul lato catodo e ossidazione sul lato anodo) e un elettrolita che permette il trasferimento ionico generando così due ambienti separati. Una cella di elettrolisi può dissociare l'acqua e l'anidride carbonica usando l'elettricità, in un solo passo senza bisogno di parti mobili. I prodotti generati vengono rilasciati separatamente nel anodo e catodo della cella, perciò non necessitano di sistemi di separazione a valle. Le tecnologie di elettrolisi sono solitamente raggruppate in due grandi categorie a seconda della temperatura di funzionamento:

- Sistemi a bassa temperatura;
- Sistemi ad alta temperatura ;

Elettrolisi alcalina

La produzione di idrogeno da elettrolizzatori alcalini AWE (dall'inglese "Alkaline Water electrolysis") è ora una tecnologia consolidata e sono disponibili in commercio impianti di elettrolisi fino alla scala dei megawatt di potenza elettrica. Questa tipologia di celle fa parte della categoria che lavora a bassa temperatura, e sono caratterizzate da una scarsa dinamicità dovuta alla conformazione che le caratterizza. Le semi reazioni che si realizzano sui due elettrodi sono le seguenti:

- Catodo: $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
- Anodo: $2OH^-(aq) \rightarrow 2e^- + \frac{1}{2}O_2(g) + H_2O(l)$

Le celle AWE usano una soluzione acquosa di KOH come elettrolita liquido ed in genere operano con temperature comprese tra i 70 e i 100°C [10]. Come è possibile osservare in Figura 2, in questa tipologia di celle elettrochimiche, viene trasportato lo ione OH⁻.

Uno dei componenti chiave di una cella di elettrolisi alcalina è il diaframma separatore. I diaframmi porosi a base di amianto sono stati usati per molti decenni, fino alla metà degli anni '70, prima di essere vietati a causa dei rischi per la salute. Poiché l'amianto è un

materiale tossico e anche perché è permeabile ai gas dissolti, sono stati sviluppati vari materiali alternativi per i diaframmi. Per esempio, le membrane inorganiche a scambio ionico fumasep® o IMET. Alcune membrane a scambio anionico sono termicamente molto stabili (in particolare, quelle a base di poli (alcol vinilico)) e possono potenzialmente essere utilizzate per l'elettrolisi del vapore acqueo, al di sopra della temperatura di vaporizzazione dell'acqua [11]. La maggior parte dell'attività di ricerca nel campo si concentra sull'ottimizzazione dei catalizzatori/elettrodi. Per quanto riguarda i dati e le prestazioni, ma progressi significativi sono già stati fatti negli ultimi anni e il concetto sta guadagnando slancio, mentre per quanto riguarda la durata la tipica durata operativa si attesta fra i 10-20 anni [12]. Tuttavia, sarà difficile ottenere miglioramenti significativi in questo settore, poiché la modifica o la sostituzione di materiali per l'elettrolisi alcalina, che risultano piuttosto economici ed efficienti (ad esempio, Ni, Fe), con altri più costosi, non è un'opzione attraente.

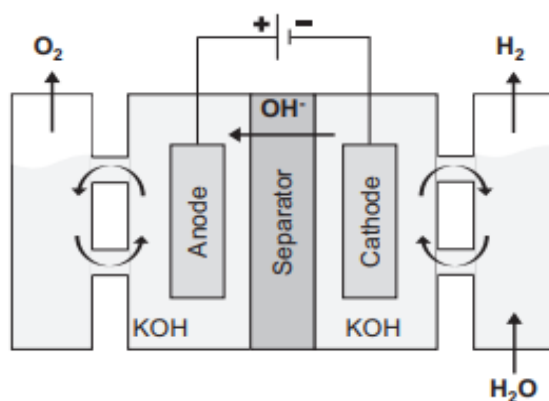


Figura 2 – Schema di funzionamento cella alcalina [58]

Le celle alcaline sono classificate in celle di elettrolisi unipolari e bipolari. Un diagramma schematico di una cella unipolare è mostrato nella Figura 3. Diverse coppie di anodo e catodo sono collocate in un serbatoio di elettrolita. Quest'ultimo può trasferirsi attraverso i diaframmi porosi che separano le vasche che contengono gli elettrodi. La tensione totale in un elettrolizzatore è la stessa della singola coppia di elettrodi poiché tutti gli elettrodi sono collegati in parallelo. Obbligatoriamente, la corrente sarà molto elevata in quanto si deve distribuire fra tutte le coppie di elettrodi. Per generare i grandi impianti, con questa tipologia, le celle vengono collegate tutte in serie. Questa tipologia risulta vantaggiosa grazie alla sua semplicità e alla bassa dispersione di corrente che la caratterizza. Tuttavia, richiede spazio tra le celle e per generare un grande impianto si ha la necessità di molto spazio.

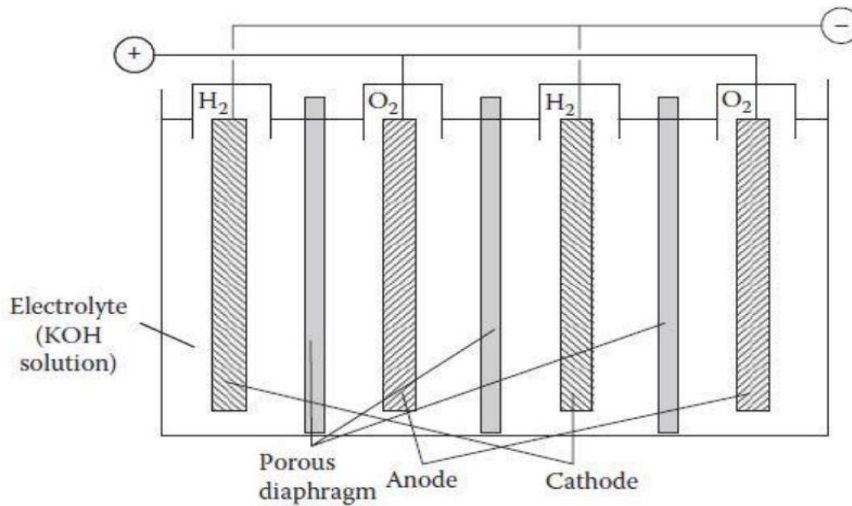


Figura 3 – Schematizzazione di una cella alcalina unipolare

La Figura 4 illustra lo schema di una cella di elettrolisi bipolare. L'elettrolita circola attraverso la cella per rilasciare il calore prodotto nell'elettrolisi. L'elettrolita viene alimentato dal basso e la miscela di elettrolita e gas prodotto esce dall'alto. Il gas e l'elettrolita sono separati in separatori gravimetrici nella parte superiore. Questa tipologia risulta più compatta e grazie al ricircolo dell'elettrolita è possibile un maggior controllo della temperatura.

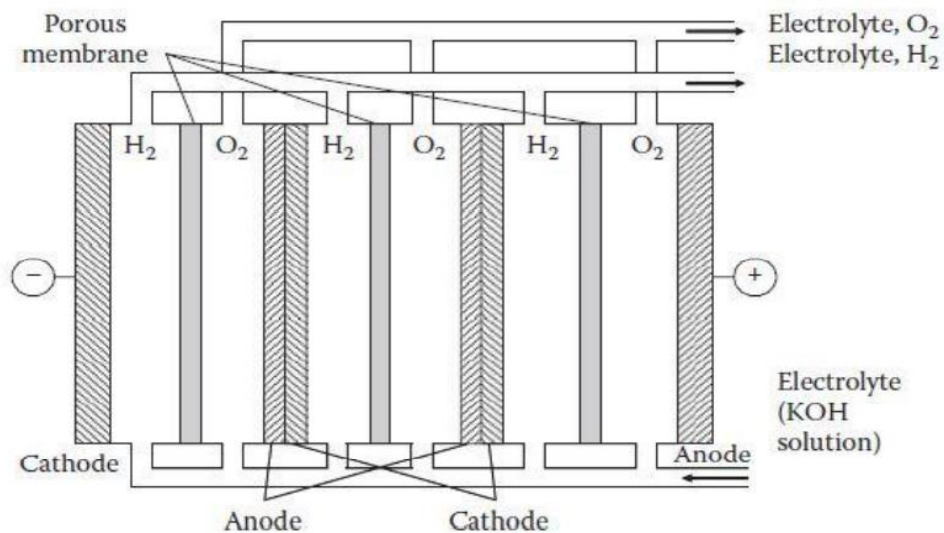


Figura 4 - Schematizzazione di una cella alcalina bipolare

Una AWE convenzionale (elettrolita liquido) ha alcune limitazioni operative, in particolare per quanto riguarda la densità di corrente massima. Questo perché a densità di corrente elevate le bolle di gas generate che tendono a fluire verso l'alto lungo la superficie dell'elettrodo, a causa della gravità, possono formare un film continuo e non conduttivo di gas su tutta la superficie dell'elettrodo. L'effetto di schermatura risultante aumenta il

consumo di energia e favorisce anche il trasporto di gas in entrambe le direzioni attraverso il diaframma. Nelle moderne celle AWE, gli elettrodi sono costituiti da trame porose che vengono premute contro il diaframma per minimizzare la distanza e ridurre le resistenze ohmiche parassite. Nei sistemi AWE, usando concetti avanzati, possono essere raggiunte densità di corrente fino a 2 A/cm^2 [13] e pressioni fino a 350 bar [14].

PEM

Con l'acronimo PEM si sotto intende i dispositivi che generano il processo di elettrolisi tramite membrane con scambio protonico (dall'inglese "Proton exchange membrane electrolysis"), questi fanno parte della categoria a bassa temperatura. La membrana è caratterizzata da una conducibilità selettiva e, come è possibile osservare in Figura 5, permette il trasferimento dei cationi H^+ .

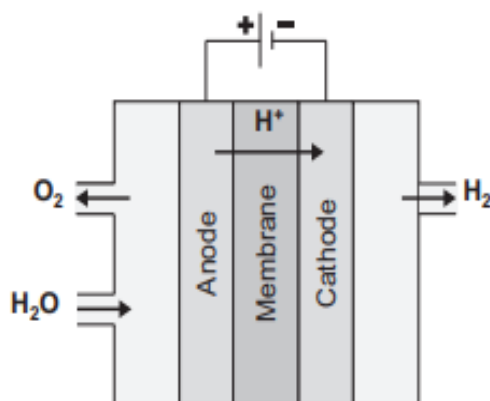


Figura 5 - Schematizzazione di una cella PEM

Le reazioni che si sviluppano sui due elettrodi risultano le seguenti:

- Catodo: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$
- Anodo: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

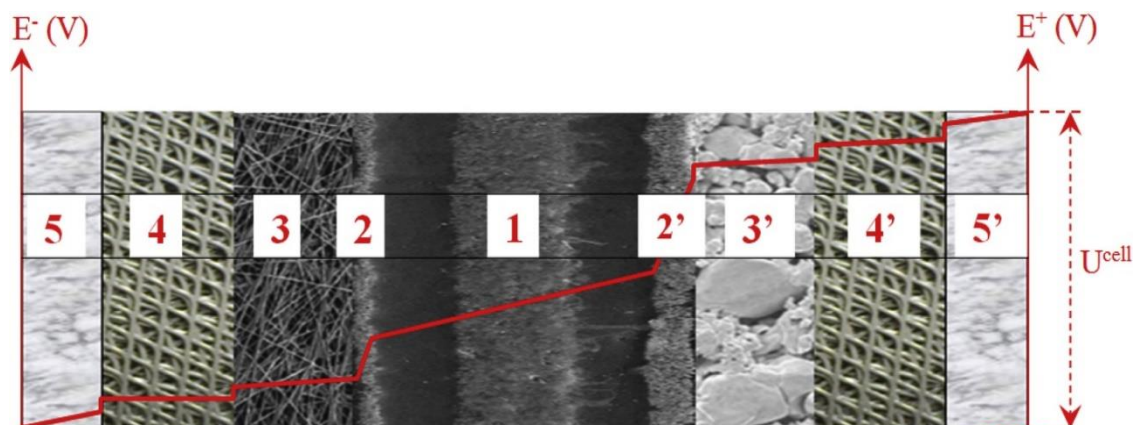


Figura 6 - Rappresentazione schematica (in sezione) di una cella di elettrolisi dell'acqua PEM: 1 - membrana rinforzata in PTFE, 2/2' - strati catalitici, 3/3' - strati porosi di trasporto, 4/4' - distanziatori e distruttori di flusso, 5/5' piastre finali [15]

In Figura 6 vi è riportato la stratigrafia tipica di una cella elementare di tipo PEM. Questa cella unitaria è abbastanza compatta (dai 5 a 7 mm di spessore nella maggior parte dei casi), e delimitata da due piastre terminali (5- 5'), solitamente in titanio. L'elettrodo a membrana (MEA) posto al centro è il componente centrale della cella dove avviene la scissione dell'acqua. Di solito è fatto di una sottile (tra i 90 e 200 μm di spessore) membrana polimerica conduttrice di protoni di acido perfluorosulfonico (PFSA) (1). Uno strato catalitico poroso è posto su ogni lato (2-2'). Gli strati catalizzatori possono essere rivestiti direttamente sulla membrana o, in alternativa, su ciascuno dei due strati porosi di trasporto (3-3') posti contro la MEA per favorire una distribuzione omogenea delle linee di corrente. L'acqua liquida viene pompata attraverso entrambi i compartimenti della cella catodica e anodica (4-4') per alimentare la reazione sul lato anodico, e anche per estrarre il calore in eccesso prodotto all'interno della cella durante il funzionamento. C'è una relazione quantitativa tra il flusso d'acqua, la densità di corrente operativa e il ΔT massimo della cella (differenza di temperatura tra l'ingresso e lo scarico della cella) [15]. L' H_2 e l' O_2 prodotti dalle reazioni sono raccolti sul retro degli strati porosi di trasporto, come si vede in Figura 5, e le miscele bifasiche di gas liquido sono pompate ai separatori per la separazione gravimetrica.

Storicamente, il primo elettrolizzatore d'acqua PEM è stato sviluppato nel 1966 da General Electric Co. nell'ambito del programma spaziale degli Stati Uniti. È stato associato all'invenzione di una membrana elettrolitica a scambio ionico in polistirene solfonato da parte di W. Thomas Grubb nei primi anni '50 [16]. Il PFSA più usato e le membrane commercialmente disponibili sono vendute sotto vari nomi registrati: Nafion®, Fumapem®, Flemion®, e Aciplex®. A causa del loro costo, sono state usate principalmente per la generazione di ossigeno in condizioni anaerobiche, soprattutto per

applicazioni subacquee e spaziali. Nell'ultimo decennio, le applicazioni civili legate alla produzione di idrogeno come vettore di energia pulita hanno portato allo sviluppo di sistemi su scala MW. Gli elettrolizzatori ad acqua PEM hanno dimostrato diversi vantaggi chiave rispetto ad altre tecnologie di elettrolisi dell'acqua: un'alta flessibilità di carico e la capacità di fornire servizi di bilanciamento della rete [14].

Gli elettrolizzatori PEM ci permettono di raggiungere densità di corrente piuttosto elevate (fino a 10 A/cm^2 [18]) e purezza dell'idrogeno (fino al 99,9999%), e possono essere integrati in modo ottimale nei paradigmi di e-mobility ed e-fuel attraverso le tecnologie Power-to-X.

Inoltre, grazie alla loro elevata manovrabilità, del rapido avvio/arresto e delle capacità di risposta del controllo [14] gli elettrolizzatori ad acqua PEM sono adatti anche per le tecnologie Smart Home [16] e Internet of Energy [17]. L'energia richiesta per la scissione dell'acqua in tali celle è nell'intervallo di $3,9\text{-}4,5 \text{ kWh/Nm}^3$. L'elettrolisi PEM può produrre gas H_2/O_2 pressurizzati a pressioni fino a 350 bar direttamente in stack di elettrolisi auto-pressurizzati, una tecnica che esclude un'ulteriore compressione per lo stoccaggio o il trasporto, con una diminuzione del capitale e dei costi operativi. È da notare che il funzionamento degli stack PEM a pressioni fino a solo alcune decine di bar ci permette di ridurre il consumo di energia per l'elettrolisi [18]. Questo è utile per escludere il primo stadio di compressione (da 0 a circa 30-50 bar) dei compressori meccanici multistadio di idrogeno, che richiede molta energia. Rispetto ai compressori a pistone, si ottiene un risparmio della potenza elettrica di 600 kWh/t di idrogeno, aumentando la pressione operativa da 20 a 60 bar [15].

La tecnologia è già disponibile in commercio su scala multi-MW, ma diversi miglioramenti sono ancora necessari per portare il costo dell'idrogeno elettrolitico alla gamma di 5 €/kg di interesse per le applicazioni di mobilità nei paesi europei. Per raggiungere questo obiettivo, una sfida esistente che deve essere superata è la sostituzione degli elettrocatalizzatori contenenti metalli del gruppo del platino (PGM) con elettrocatalizzatori non nobili (ad esempio utilizzando metalli di transizione o loro ossidi).

SOEC

Questa tecnologia è facente parte del gruppo dei sistemi che lavorano ad alta temperatura. Infatti, queste sfruttano la peculiarità termodinamica della reazione della scissione dell'acqua. Analizzando questa reazione, è possibile notare che l'energia libera Gibbs della reazione, e perciò anche il voltaggio di equilibrio della cella, diminuiscono quando la

temperatura della cella cresce [22]. Tipicamente questi sistemi lavorano con temperature dell'intervallo dei 800-1000°C [23] e questo ne determina un grosso vantaggio rispetto alle tecnologie precedentemente descritte. Per questo motivo la tensione di equilibrio necessaria per far avvenire la reazione ad una temperatura di 800°C, con una pressione di 1 bar, scende a 0.85V [24]. Con queste condizioni al contorno, è necessario un certo apporto di energia termica, la quale può essere fornito dall'esterno o facendo lavorare la cella in una condizione tale che si auto genera il calore necessario in autonomia. Questo però è accompagnato da una riduzione sostanziale dell'energia elettrica richiesta, fino ad un terzo in meno [25], questo fenomeno si può osservare in Figura 7.

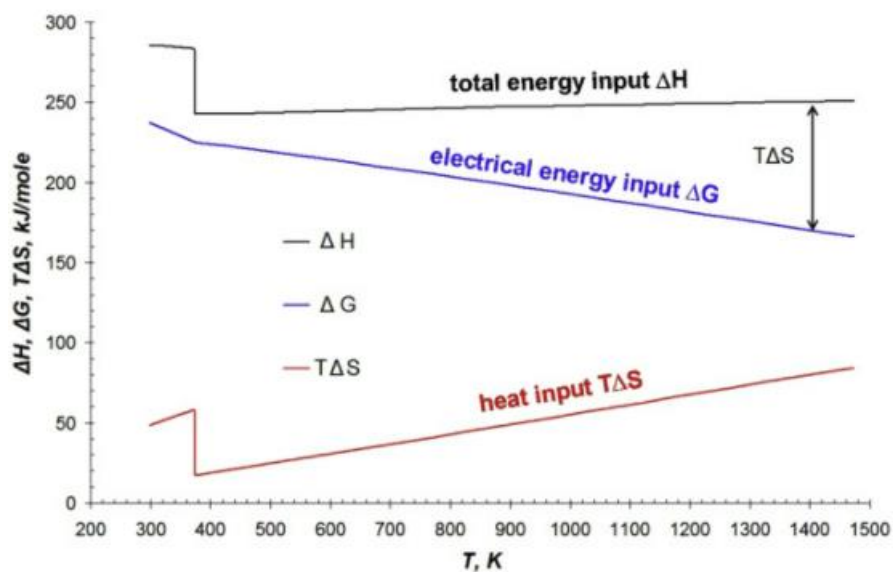


Figura 7 - Dipendenza della reazione di elettrolisi dell'acqua dalla temperatura

Oltre a questo vantaggio anche la cinetica della reazione ne porta giovamento, in quanto le limitazioni, che è possibile riscontrare nelle tecnologie precedentemente descritte, legate al trasporto di prodotti e reagenti diminuiscono considerevolmente e di conseguenza l'efficienza del processo risulta molto elevato.

In questa tecnologia denominata SOEC (dall'inglese "Solid oxide electrolysis cells"), nel caso di elettrolisi dell'acqua, le reazioni che si generano sugli elettrodi sono le seguenti:

- Catodo: $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + O^{2-}$
- Anodo: $O^{2-} \rightarrow 2e^- + \frac{1}{2}O_2$

Come anche per le altre celle a bassa temperatura, anche questa tipologia può essere utilizzata con ciclo inverso, quindi come fuel cell, ma è preferibile in ogni caso partire da progetti nati già con questo intento, in quanto le diverse condizioni operative richiedono accorgimenti differenti.

Storicamente, la prima dimostrazione di questo progetto fu fatta dalla NASA negli anni '60, ma il primo progetto di ricerca fu svolto in Germania per il progetto HOT ELLY nel 1975. Il materiale comunemente utilizzato come elettrolita per queste applicazioni è il biossido di zirconio stabilizzato [25], il quale ha il compito di trasferire gli ioni O^{2-} come si può vedere in Figura 8.

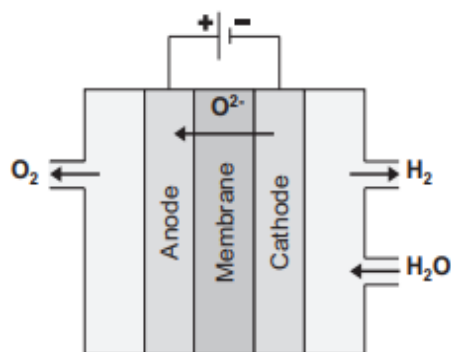


Figura 8 - Schema di funzionamento SOEC [58]

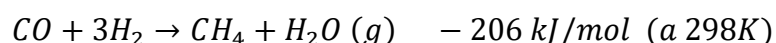
Purtroppo la tecnologia SOEC è ancora in fase di sviluppo in quanto, nell'ultimo decennio sono stati fatti molti progressi ma ci sono ancora sfide significative:

- (i) le celle non supportano bene i cicli termici e l'equilibrio termico non può essere raggiunto rapidamente;
- (ii) il funzionamento sotto pressione è un problema perché le guarnizioni delle celle fatte di materiali vetrosi a causa delle altissime temperature di funzionamento, non possono sostenere pressioni elevate;
- (iii) l'ossigeno caldo e puro prodotto all'anodo è molto corrosivo e deve essere diluito per proteggere i componenti metallici; questo aggiunge complessità e problemi di scambio termico. [25]

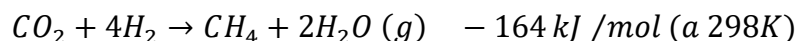
Metanazione

Il metano è un vettore energetico di grande importanza nei settori dell'industria, della produzione di energia e dei trasporti di tutto il mondo. La sua infrastruttura di distribuzione esistente in molti paesi lo rende un elemento costitutivo delle economie moderne. La maggior parte del metano usato industrialmente proviene da risorse fossili di gas naturale. Tuttavia, il dibattito sulla scarsità delle risorse fossili e sul cambiamento climatico ha fatto aumentare negli ultimi anni le spese di ricerca relative alla produzione di metano da fonti alternative tramite processi di metanazione.

I processi di metanazione mirano a produrre metano da idrogeno e ossidi di carbonio. La conversione del monossido di carbonio è indicata come la metanazione di CO

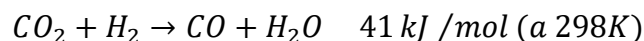


Mentre la conversione dell'anidride carbonica è indicata come la metanazione di CO₂



Come si evince entrambe le reazioni sono fortemente esotermiche. La metanazione stechiometrica del monossido di carbonio rilascia 206 kJ di calore per ogni mole processata, mentre la conversione dell'anidride carbonica rilascia 164 kJ per mole. Per ogni standard metrocubo di metano prodotto questo corrisponde rispettivamente a 2.3 e 1.8 kW di calore prodotto. Inoltre, la reazione è caratterizzata da una forte contrazione del volume dei gas reagenti, che risulta più significativa per la reazione di metanazione di CO, riduzione del volume del 50%, che per la metanazione della CO₂, dove si verifica una riduzione del volume del 40%.

La metanazione di CO₂ è una combinazione lineare della metanazione di CO e della reazione inversa di water-gas shift che viene riportata sottostante:



Tuttavia la conversione di CO₂ risulta inibita se la concentrazione di CO supera una certa soglia come mostrato nell'immagine sottostante

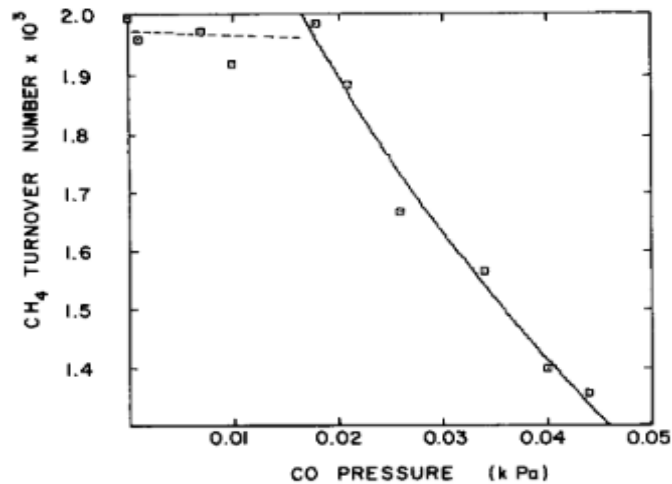


Figura 9 - Conversione del metano vs pressione parziale del CO nei reagenti; 525 K, GHSV = 30000 h⁻¹, 140 kPa pressione totale, 5,6 kPa H₂, 1,4 kPa CO₂, bilanciato con N₂[26]

La conversione decrescente all'aumentare della pressione parziale del monossido di carbonio, suggerisce una forte inibizione della produzione di metano da parte del CO assorbito se presente nei reagenti con concentrazioni superiori a 0.017 kPa (0.012%) [26]. Ad ogni temperatura è possibile individuare una concentrazione "di equilibrio" di CO nei prodotti indipendentemente dal livello di CO presente nella miscela reagente e dalla conversione di CO₂ o dalla velocità della reazione.

Temperatura [K]	% CO all'equilibrio
500	0.003
525	0.012
550	0.028
575	0.078
600	0.120

Tabella 1 - Equilibrio del CO nella metanazione della CO₂, 140-175 kPa, 4% H₂, 1%CO₂, 30000-90000 h⁻¹[26]

Se la concentrazione di monossido di carbonio nel flusso reagente supera questo livello di equilibrio, il CO reagisce con più facilità rispetto alla CO₂ per formare metano con conseguente inibizione della metanazione della CO₂. Allo stesso tempo diminuisce la concentrazione di CO nella direzione del livello di equilibrio. Al disotto di quest'ultimo, la concentrazione di monossido di carbonio, ha un'influenza veramente bassa riguardo alla reazione di metanazione della CO₂.

Oltre alla dipendenza della concentrazione del monossido di carbonio, l'equilibrio delle reazioni di metanazione è influenzato dalla temperatura e dalla pressione. Per quanto

riguarda la metanazione del CO, la dipendenza da questi due parametri è rappresentata in Figura 10.

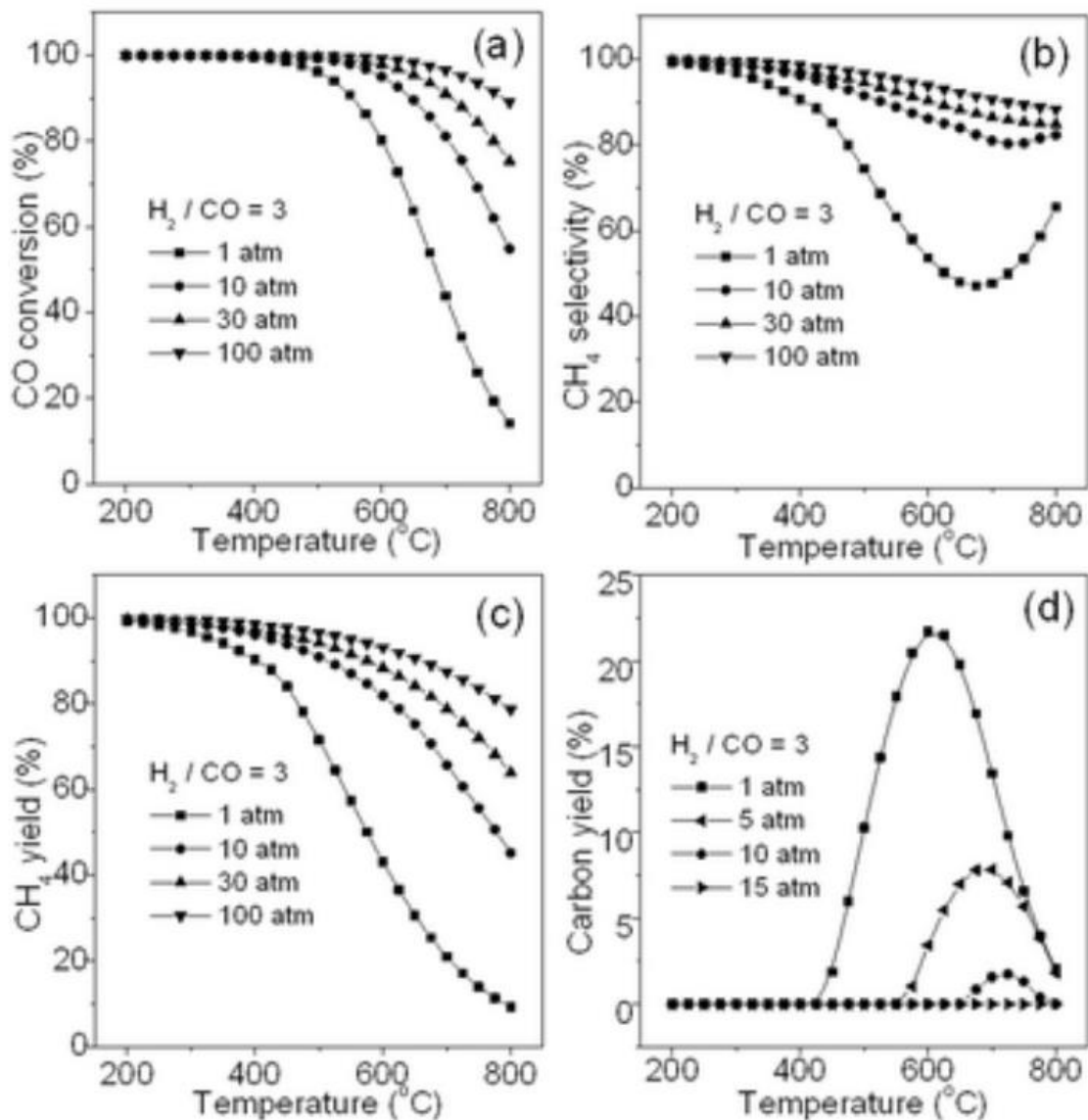
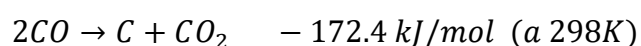


Figura 10 - influenza di pressione e temperatura sulla metanazione del CO (a), dalla sua selettività del CH₄ (b), della resa di CH₄ (c) e della resa di carbonio solido (d) [59]

Si può vedere che nella Figura 10a, un'alta pressione porta ad una conversione di CO più alta alla stessa temperatura di reazione poiché la metanazione di CO è una reazione di riduzione del volume. D'altra parte, una pressione molto più alta (100 atm) non porta ad una conversione di CO molto più alta sotto i 700 °C rispetto a quella a 30 atm. Ne determina che, pressione e temperatura elevate non sono economicamente raccomandabili. A parità di pressione di reazione, una temperatura più bassa porta a una maggiore conversione di CO a causa della reazione esotermica di metanazione del CO. Tuttavia, questo richiede

catalizzatori sufficientemente attivi alla temperatura inferiore, che è la sfida per lo sviluppo dei catalizzatori.

La Figura 10b mostra il cambiamento della selettività CH₄ con la temperatura a diverse pressioni. Si vede che un'alta selettività metano può essere ottenuta ad una pressione superiore a 1 atm e ad una temperatura relativamente bassa. Questo perché il CO è parzialmente convertito in sottoprodotti come la CO₂ e il carbonio solido attraverso una reazione inversa di reforming della CO₂ dal metano e la reazione di Boudouard rispettivamente a bassa pressione e alta temperatura.



Perciò, la selettività CH₄ può essere migliorata notevolmente aumentando la pressione da 1 a 30 atm, e un ulteriore aumento della pressione (100 atm) non porterebbe a un miglioramento cospicuo. Questo può essere il motivo per cui la pressione di funzionamento inferiore a 100 atm (normalmente 20-30 atm) è stata selezionata per la tecnologia TREMP™ citate in seguito. Figura 10c mostra la variazione della resa di CH₄ con la temperatura a diverse pressioni. Le curve sono ottenute integrando i dati della Figura 10c con quelli della Figura 10b. Un rendimento di conversione di metano vicino al 100% è possibile osservarlo a temperature inferiori a 250 °C ad 1 atm o a pressioni superiori. Quindi, si può concludere che l'alta pressione e la bassa temperatura promuovono la metanazione del CO.

Figura 10d esplica il problema della deposizione di carbonio solido durante la reazione. Questa deposizione, come spiegato precedentemente, ha origine da reazioni multiple, e questo ne determina il motivo per cui questo evento si genera in particolari condizioni. Si vede che ad 1 atm, il carbonio viene generato nell'intervallo di temperatura 400-800 °C e raggiunge un massimo (22 mol% di rendimento) a circa 600 °C. Aumentando ulteriormente la pressione fino a 10 atm, la quantità di carbonio depositata si trova solo più nell'intervallo di temperatura 650-800 °C ed il massimo (1,8 mol% di rendimento) viene raggiunto a circa 725 °C. Tuttavia, quando la pressione è superiore a 15 atm, il carbonio depositato non viene più osservato. Altro metodo per contrastare il fenomeno della deposizione è l'immissione di acqua che tramite la reazione di water-gas shift promuove la formazione di anidride carbonica e idrogeno. Concludendo, si può evincere che, nella metanazione del CO, i valori di bassa temperatura e alta pressione sono altamente raccomandati.

Per quanto riguarda la metanazione della CO₂ è possibile riscontrare anche qua delle forti dipendenze riguardo l'influenza di pressione e temperatura sulla reazione, il quale è possibile riscontrare in Figura 11.

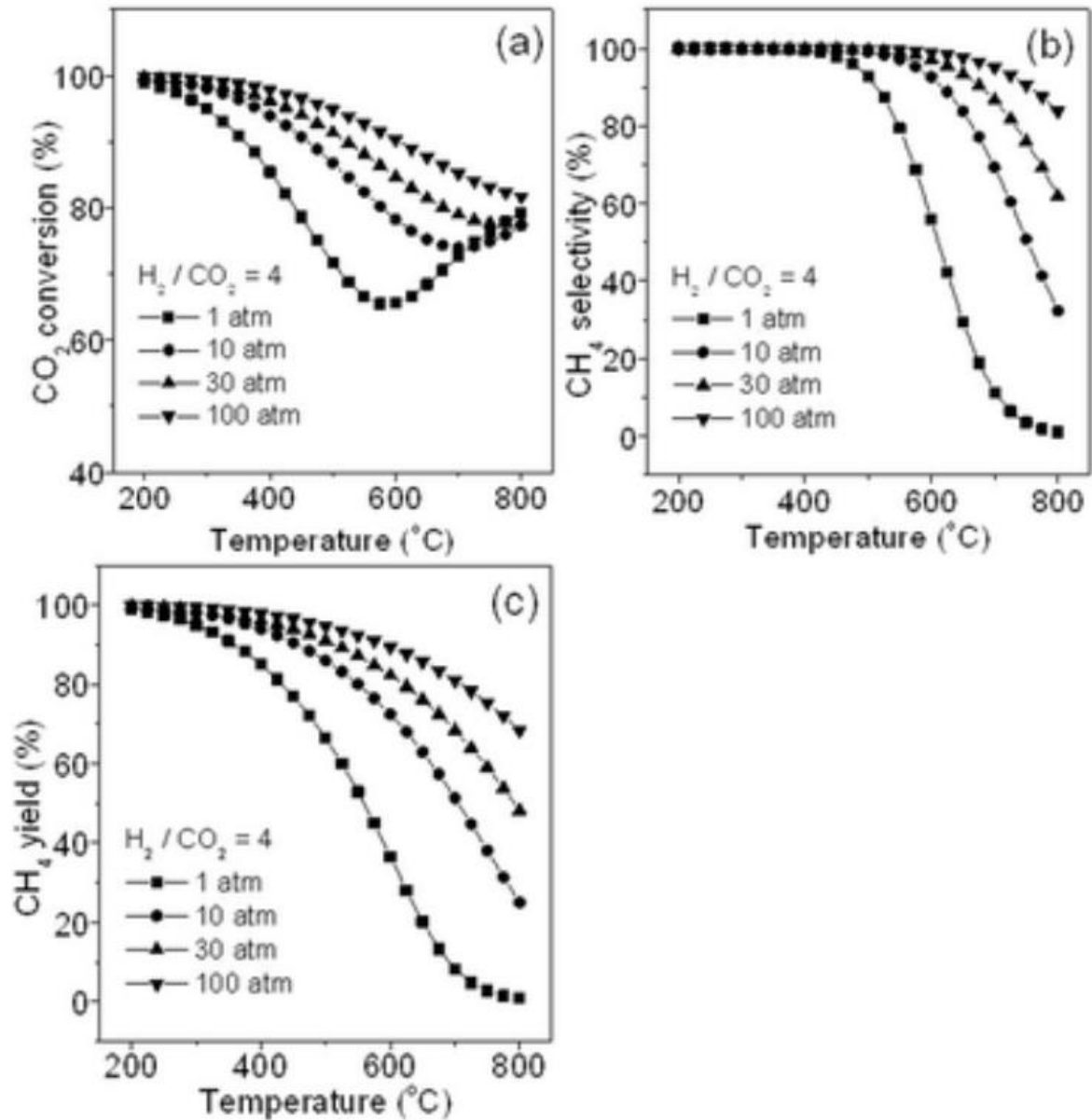


Figura 11 - effetto della temperatura e pressione sulla metanazione della CO₂: (a) conversione della CO₂, (b) selettività del CH₄, e (c) resa del CH₄ [59]

Nella Figura 11a viene mostrata la conversione della CO₂ a diversi livelli di pressioni ed al variare della temperatura. È possibile notare che all'aumentare della temperatura, la conversione diminuisce, ma aumenta con l'innalzamento della pressione grazie alla caratteristica di essere una reazione esotermica e con riduzione di volume. Quando la metanazione della CO₂ avviene a pressione di 1 atm e con temperature superiori ai 600°C, la conversione aumenta con quest'ultime, a differenza di quanto avviene per la metanazione

del CO. Ciò è dovuto principalmente al fatto che la reazione inversa di Water-gas shift, a queste temperature, consuma parte della CO₂ prodotta. La Figura 11b permette di indagare la selettività della metano, questa si rivela essere caratterizzata da una tendenza simile alla metanazione del CO (vedi Figura 10b). Confrontando la conversione di anidride carbonica e di monossido di carbonio, è possibile riscontrare che, alla stessa temperatura e pressione, la metanazione della CO₂ è più difficile rispetto al CO nonostante che la selettività del metano al disotto i 500°C, per la metanazione della CO₂, sia relativamente più alta di quella della metanazione del CO. Nella Figura 11c viene mostrato la dipendenza della resa di metano al variare di temperatura e pressione. Anche qui, come per la metanazione del CO, la bassa temperatura e l'alta pressione promuovono la metanazione della CO₂. Oltre ciò è molto importante sottolineare, che nel range di valori che sono stati riportati, a differenza della metanazione del CO, la metanazione dell'anidride carbonica non è soggetta alla deposizione di carbonio solido. Questo perché durante la metanazione della CO₂, viene formata acqua, la quale può sopprimere la deposizione di carbonio.

Tecnologie di metanazione

I processi di metanazione di CO e CO₂ sono stati scoperti per la prima volta da Sabatier e Senderens nel 1902 [27] e sono stati studiati e sviluppati per più di 100 anni. Nel corso del secolo, sull'onda di diverse esigenze create da fattori esterni, la tecnologia è stata approfondita e studiata sempre più nello specifico fino ad arrivare ai giorni nostri. Oggi giorno sono presenti nel mercato varie tecnologie a livello più o meno commerciale, ma principalmente si basano sulla tipologia di reattore che le caratterizza, e sono generalmente divise in:

- Metanazioni a letto fisso ed adiabatico
- Metanazioni a letto fisso raffreddato
- Metanatori a letto fluido
- Metanatori trifase

Di queste categorie ne esistono di diverse interpretazioni e relativi sistemi di impianto. Per quanto riguarda i metanatori a letto fisso adiabatico è possibile citare tra i processi il sistema Lurgi (o Air Liquide), TREMP (Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation), British Gas and Conoco o HICOM (High Combined Shift Methanation), Ralph M. Parsons (RMP), Imperial Chemical Industries (ICI) and Koppers, Clariant and Foster Wheeler e Johnson Matthey (Davy Technologies). Per quanto riguarda gli altri sistema è possibile citare il metanatore Linde, il quale si configura come un letto fisso al quale è stato accoppiato uno

scambiatore per controllare la temperatura, perciò ricade nella seconda categoria; per le ultime due categorie è possibile citare rispettivamente il metanatore Thyssengas e il sistema Liquid-Phase Methanation (LPM) sviluppato da Chem Systems Inc. Nella sezione seguente ci si focalizzerà sulla tecnologia TREMP, la quale rappresenta il sistema su cui è sviluppata la modellazione impiantistica di questo lavoro.

Haldor Topsøe (TREMP)

Concetto di metanazione disponibile commercialmente, sviluppato dalla società danese di Haldor Topsøe. E' caratterizzato da un layout simile al metanatore sviluppato da Lurgi, composto da 3 o 4 reattori adiabatici a letto fisso (vedi Figura 12) e si concentra sulla metanazione ad alta temperatura (fino a 700°C) [28].

Oggi, questa tecnologia risulta tra le tipologie allo stato dell'arte grazie alla sua competitività economica e alla flessibilità di cui dispone, che permette di adattarla a

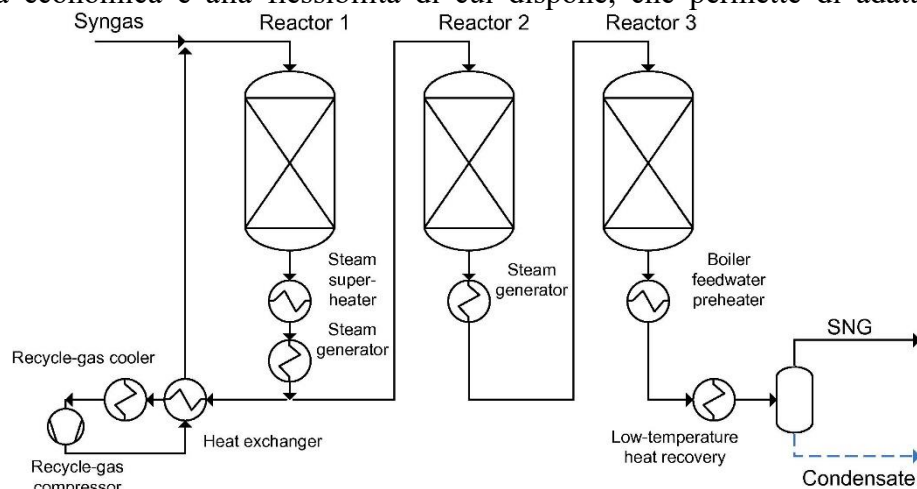


Figura 12 - Esempio di configurazione di un metanatore TREMP [28]

qualsiasi realtà [29]. Sviluppata negli anni '70 [30], come molti altri concetti impiantistici sopracitati, spinta dalla necessità di fonti alternative a causa dell'allora crisi energetica, è ancora oggi oggetto di sviluppo ed ottimizzazione nell'ambito dei catalizzatori e nella gestione della temperatura. La ragione del continuo sviluppo e ricerca in questo campo è guidato dalla esigenza di contenere l'energia sprigionata dalla reazione di metanazione. In quanto, se inserissimo direttamente in un reattore una miscela stechiometrica di H_2 e CO_2 , la reazione genererebbe abbastanza energia da portare la temperatura ben oltre i 900°C andando così incontro a problemi sulla conversione della CO_2 ed avendo serie conseguenze sui materiali di cui è composto il metanatore, in primo luogo sui catalizzatori. Per ovviare a questo inconveniente, oltre ad inserire più reattori adiabatici in cascata, intervallati da refrigeramenti, viene applicato un sistema di ricircolo (come si può vedere in Figura 12), il quale permette ad una frazione di metano prodotto nel primo reattore di miscelarsi con il

fluido in entrata a quest'ultimo. L'immissione di syngas in parte già trattato fa sì che l'equilibrio della reazione di metanazione sia spostato verso i reagenti, ciò permette una regolazione della temperatura nei reattori; questo processo viene illustrato in Figura 13. Lo svantaggio di ricircolare parte del flusso porta con sé la necessità di sistemi atti alla movimentazione, quale i compressori; tali componenti richiedono un apporto energetico non indifferente, costi di investimento elevati e manutenzioni regolari. Al fine di minimizzare l'impatto economico di questi, è necessario minimizzare il flusso di ricircolo e/o ridurre il rapporto di compressione richiesto. Per far ciò è necessario accettare temperature più elevate all'uscita del primo reattore, inserire il fluido nello stesso ad una temperatura più bassa o entrambi, pur mantenendo le temperature su valori inferiori ai 700°C. Riassumendo, la configurazione ed il numero dei reattori e interrefrigerazioni dipenderà dalla qualità del prodotto che si vuole ottenere e dalle caratteristiche della miscela che alimenta il sistema.

I catalizzatori normalmente utilizzati in questi impianti sono a base di nichel Ni, in quanto

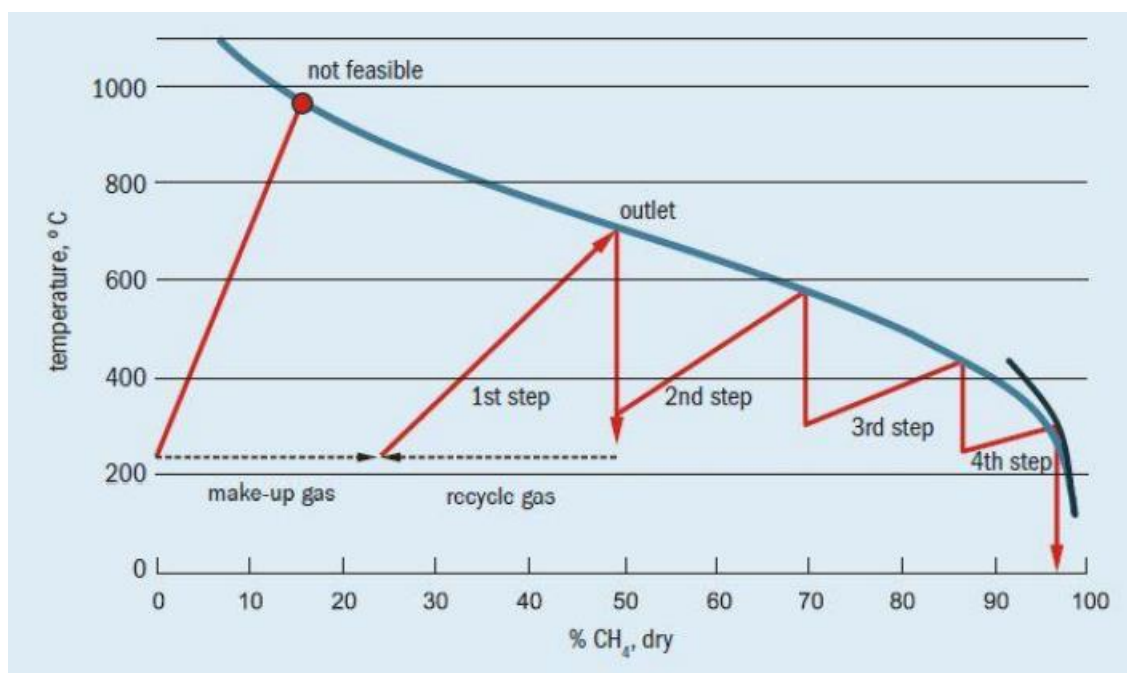


Figura 13 - Curva di equilibrio della metanazione in un reattore a TREMP [32]

i metalli collocati nelle colonne da 8 a 10 della tavola periodica possono catalizzare la reazione di metanazione. In particolare sono caratterizzati dal seguente grado di attività $Ru > Fe > Ni > Co > Mo$ mentre la capacità di selettività è caratterizzata da quest'ordine: $Ni > Co > Fe > Ru$ [31]. La relativamente alta attività, l'eccellente selettività e il prezzo relativamente basso, spiegano la scelta commerciale di utilizzare catalizzatori a base Ni.

TREMP tecnologia di metanazione

Nella Figura 12 è riportato uno schema del sistema di metanazione TREMP. Questa Tecnologia porta con se il limite legato alle alte temperature, il quale però può essere valorizzato tramite recuperi energetici anche piuttosto importanti. Ciò si configura come una sfida per trovare il giusto equilibrio tra il costo di investimento e l'eventuale guadagno generato dal recupero di calore. In generale un sistema TREMP segue questo funzionamento. Il gas entrante viene fatto passare in primo luogo in un filtraggio, il quale ha il compito di rimuovere le tracce di zolfo che non sono state rimosse dal sistema di rimozione dei gas acidi a monte dell'impianto. L'alimentazione desolforata viene poi mescolata con il gas di ricircolo e passa nel primo reattore. La reazione esotermica di metanazione ne determina l'innalzamento della temperatura che permette, negli scambiatori a valle, di recuperare calore a tal punto da generare vapore surriscaldato ad alta pressione. Dopodiché, il syngas parzialmente metanizzato viene in parte ricircolato mentre la restante quota viene inviata a reattori a valle. Come spiegato nella sezione precedente, il numero dei reattori dipende dal fluido entrante, dal prodotto che vogliamo ottenere e anche dalle condizioni termodinamiche al quale lo vogliamo generare (temperature e pressioni). Se il numero di reattori è elevato, è possibile interporre nella sezioni di raffreddamento precedente l'ultimo reattore, un sistema di rimozione dell'acqua generata dalla reazione al fine di spingere l'equilibrio verso la produzione di metano [32]. A seguito del passaggio nell'ultimo reattore il gas prodotto viene ancora raffrettato, essiccato, compresso ed infine, se tale gas deve inserito nella rete di distribuzione del gas naturale viene anche "corretto" per rispettare i requisiti richiesti dalla rete, aggiungendo anche le sostanze odorose che lo contraddistinguono.

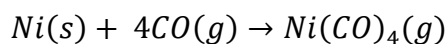
Condizioni operative e catalizzatori

Come spiegato precedentemente, i catalizzatori limitano il range di temperature in cui è possibile lavorare con questi tipi di impianto e di conseguenza influiscono sul sistema di ricircolo da applicare. Nell'ipotesi di sviluppare catalizzatori migliori, in particolare caratterizzati da una resilienza migliore ai contaminanti a bassa temperatura e una stabilità migliore ad alte temperature, si potrebbe eliminare completamente il ricircolo.

Basse temperature e catalizzatori

Le basse temperature all'ingresso dei metanatori sono particolarmente critiche per i catalizzatori a base Nichel, in quanto in presenza di CO e con temperature inferiori ai 230°C circa, avviene la formazione di carbonili di nichel seguendo la una reazione vapore-solido

[28]. A causa della bassa attività di metanazione dei catalizzatori commerciali sotto i 250°C, queste temperature sono generalmente evitate. Le eccezioni, naturalmente, sono le fasi di avvio e di arresto dell'impianto di metanazione, dove qualsiasi contatto tra catalizzatore e monossido di carbonio deve essere impedito. La reazione vapore-solido che porta ai carbonili di nichel può essere descritta sottostante.



Secondo questa equazione, il nichel solido entra nella fase di vapore formando il tetracarbonile di nichel. Negli impianti di metanazione che funzionano in modo dinamico o anche intermittente, le reazioni vapore-solido possono verificarsi durante il funzionamento in stand-by.

Inoltre, la combinazione di bassa temperatura e alta pressione parziale di CO può causare una disattivazione relativamente veloce, nota anche come β -disattivazione. Invece di essere idrogenato a metano, l'intermedio α -carbonio adsorbito reagisce formando un intermedio inattivo incapsulando il cristallo di Ni, causando la perdita dell'attività. [30]

In sintesi, un catalizzatore a base di Ni, per le prime fasi di metanazione, ha una vita breve inaccettabile a temperature dell'ordine di 200-300°C. Al fine di massimizzare il salto di temperatura che caratterizza il primo reattore del processo TREMP™, viene utilizzato un catalizzatore a base mista di materiale a base non-Ni e Ni, consentendo alla temperatura d'ingresso di scendere fino a 220°C contro i 320°C normalmente usati.

L'influenza delle alte temperature

Anche alle temperature, la sinterizzazione dei cristalli di Ni deve essere limitata per assicurare maggior longevità nel tempo dello stesso. Questo richiede un supporto stabile e la limitazione della crescita dei cristalli di Ni. Il processo di sinterizzazione di questi cristalli segue due percorsi diversi in base alla temperatura a cui avviene.

Alle basse temperature, la sinterizzazione segue il meccanismo di migrazione delle particelle (le particelle migrano sulla superficie del supporto e si fondono) ed a temperature più elevate gli atomi o i piccoli agglomerati, migrano da una particella all'altra. Il meccanismo di migrazione che si innesca determina una perdita di attività del catalizzatore che va oltre l'effetto della semplice perdita di superficie attiva, in quanto interessa anche la struttura superficiale del componente. Questo effetto ha luogo fino ad arrivare a temperature intorno i 500-600°C [33] in cui viene surclassato dall'effetto di formazione del "whisker carbon". Questo risulta come una deposizione superficiale e non di carbonio sul catalizzatore il quale si forma con la decomposizione della metano, dalla decomposizione

delle tracce di idrocarburi C₂₊ contenuti nella miscela e, in presenza di CO, tramite la reazione di Boudouard descritta precedentemente. La formazione del carbonio whisker inizia con la diffusione del carbonio adsorbito attraverso il cristallo di nichel. Gli atomi di carbonio formano una fibra grafitea che solleva la particella di nichel dalla superficie del catalizzatore. Il whisker può anche distruggere la struttura del materiale di supporto che porta alla rottura dell'intera particella di catalizzatore. L'esperienza accumulata con gli impianti di reforming però ci suggerisce che questo effetto è influenzato dalla dimensione dei cristalli di Ni il quale ne determina il tasso di crescita. Grazie a questa conoscenza pregressa, ha permesso di ridurre sensibilmente l'incidenza di questo effetto, anche grazie a processi produttivi dei catalizzatori maturati per i sistemi di reforming.

L'attività di ricerca e sviluppo interno alla Haldor Topsøe hanno portato allo sviluppo di un sistema catalitico chiamato MCR. Questo è basato su un supporto ceramico il quale ha subito un processo di stabilizzazione dei micropori che previene efficacemente la sinterizzazione dei cristalli di nichel. L'alta area superficiale di nichel che ne risulta porta all'alta attività di metanazione desiderata anche a temperature relativamente basse.

Rapporto stechiometrico di immissione

Per ottenere un gas di qualità caratterizzato dal più alto contenuto di metano possibile, risulta necessario l'immissione nell'impianto della miscela gassosa con le giuste proporzioni. La composizione di reagenti, cioè del CO, della CO₂ e dell'H₂, deve essere tale da tener conto che normalmente la reazione predominante è la reazione di metanazione del CO. Per far ciò, e tenendo conto del contributo della CO₂, è possibile definire il "modulo del gas di alimentazione" FEED (dall'inglese "feed gas module").

$$FEED = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} = 3$$

Nel quale [H₂] rappresenta la portata volumetrica inserita o le moli in ingresso dello specifico componente ed il rapporto rappresenta la composizione ideale del gas di alimentazione. Poiché il rapporto è definito dai rapporti stechiometrici delle reazioni di metanazione della CO₂ e del CO, il rapporto definito dal modulo del gas di alimentazione rimarrà costante lungo tutto il sistema di metanazione. Ciò determina la rigidità del processo in quanto, se il rapporto in ingresso non fosse esattamente il valore richiesto, il gas prodotto non potrebbe mai essere di alta qualità, in quanto il processo di metanazione ne amplificherebbe lo sfasamento del modulo. Riassumendo, è possibile notare che una

piccola variazione nel rapporto dei reagenti nel gas di alimentazione si traduce in una grande variazione nella composizione del syngas prodotto.

Controllo del modulo

Il modulo del gas all'unità di metanazione è controllato regolando il by-pass che si trova tra il sistema di gassificazione che normalmente è accoppiato a questi impianti, ed il sistema di metanazione dell'impianto. Aumentando il by-pass, meno CO e acqua vengono convertiti in H₂ e CO₂ attraverso la reazione di water gas shift dell'acqua. Questo non influisce sul modulo ma, poiché la CO₂ viene rimossa a valle nell'AGR (Acid gas removal), normalmente presente, ad un livello quasi costante, il modulo diminuirà quando il by-pass è aumentato. Poiché il contenuto di CO, CO₂ e H₂ viene consumato nell'unità di metanazione e a causa del fatto che il volume del gas si riduce man mano che avvengono le reazioni di metanazione, anche piccole variazioni nella composizione del gas di alimentazione durante il normale funzionamento disturbano la qualità del gas prodotto. In alcuni casi, può essere difficile controllare il modulo di alimentazione entro i limiti necessari per ottenere la qualità del gas naturale.

Una soluzione può essere quella di effettuare la regolazione finale del modulo nell'unità TREMP™ aggiungendo un flusso meno ricco di uno dei reagenti (CO₂ o H₂) negli ultimi reattori di metanazione. In questo modo, la qualità del gas prodotto può essere mantenuta entro requisiti rigorosi, ad es. in relazione alla produzione di gas da inserire in rete.

Integrazione del calore

Come discusso in precedenza, le reazioni di metanazione sono esotermiche, cioè il calore si sviluppa mentre le reazioni avvengono. Per una composizione tipica del gas di alimentazione, il calore evoluto nella sezione TREMP corrisponde a circa 2.560 kcal/Nm³ di gas metano prodotto o, teoricamente, 3,2 kg di vapore surriscaldato ad alta pressione (10 MPa, 540°C) per Nm³ di gas metano prodotto. Per utilizzare il calore sviluppato in modo ottimale, è preferibile produrre vapore surriscaldato. Avere un'alta temperatura in uscita dai reattori di metanazione permette di produrre e surriscaldare il vapore ad alta pressione e soprattutto ad alta temperatura utilizzando una grande frazione del calore di scarto delle reazioni di metanazione. L'alta pressione e l'alta temperatura di surriscaldamento del vapore permettono maggiore efficienza delle turbine che utilizzano il vapore.

A parte gli stessi problemi relativi alle alte temperature e all'alta pressione sul lato del vapore che sono già noti nelle centrali elettriche, gli scambiatori di calore usati per la produzione di vapore e il surriscaldamento del vapore nella sezione di metanazione sono

anche esposti ad un'alta pressione sul lato del processo e ad una composizione chimica che dà problemi per quanto riguarda il metal dusting. Il metal dusting è un fenomeno di corrosione che avviene in atmosfere con una significativa pressione parziale di CO e temperature del metallo tipicamente nell'intervallo di 450-650°C (l'intervallo dipende dalla composizione del gas) [32]. Negli evaporatori e nei surriscaldatori di vapore, parti delle superfici metalliche passano attraverso questo intervallo di temperatura, ed è importante che i progettisti e i costruttori di queste apparecchiature abbiano conoscenze sul metal dusting. In particolare negli evaporatori, le aree metalliche esposte a temperature nell'intervallo critico saranno limitate a causa del fatto che l'acqua di ebollizione è caratterizzata da un alto coefficiente di trasferimento di calore che assicura che la maggior parte delle parti dello scambiatore funzionino vicino al punto di ebollizione, cioè tipicamente sotto i 350°C. Per il surriscaldatore di vapore, una parte significativa della superficie metallica esposta al gas di processo sarà nell'intervallo critico e quindi in un'area con potenziale di polverizzazione del metallo. Per quanto riguarda la polvere di metallo, il surriscaldatore a vapore ha molte somiglianze con i reformer riscaldati a gas, ed utilizzando la lunga esperienza dei reformer a gas in relazione alla progettazione critica dei surriscaldatori a vapore per l'alta temperatura di surriscaldamento, è possibile avere un vantaggio significativo.

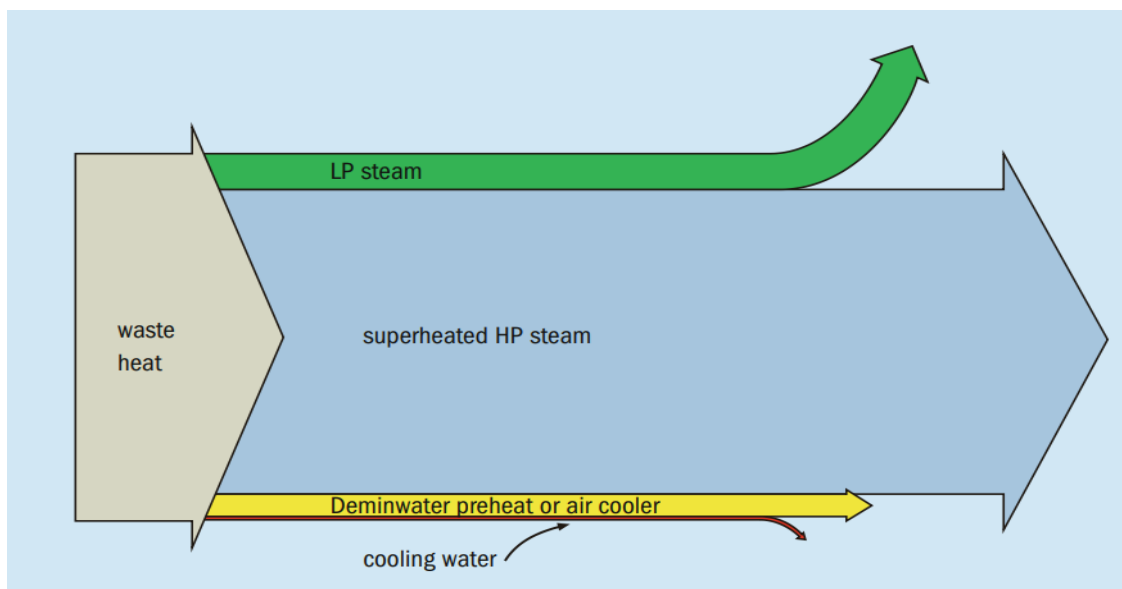


Figura 14 - Tipico recupero di calore dagli impianti di metanazione

Qualità del prodotto

In base al tipo di materia prima da cui ricaviamo il syngas grezzo, come anche il metodo con cui lo otteniamo e la configurazione di impianto che utilizziamo, la produzione e i

consumi di gas prodotto possono cambiare significativamente. Azoto ed argon che è possibile trovare nell'aria utilizzata per la produzione di syngas, passano nell'impianto come inerti e possono essere ritrovati nel gas naturale prodotto. A causa dell'effetto di riduzione del flusso di gas causato dalle reazioni di metanazione, le concentrazioni in ingresso vengono quadruplicate quando arriviamo al termine del processo.

Ciò nonostante, questa tecnologia permette di produrre un gas naturale il quale risulta compatibile con le specifiche richieste per l'immissione in rete, assicurandone una facile distribuzione del prodotto.

Sistema di separazione CO₂-CH₄

Il biogas che proviene dalla digestione anaerobica è una miscela di due componenti principali - metano e anidride carbonica. Inoltre il biogas consiste di porzioni minori di altri componenti come i silossani o l'idrogeno solforato (H₂S). La presenza e la frazione delle impurità è variabile e dipende principalmente dai tipi di materiali con cui si alimenta l'intero processo. Qualsiasi impianto di biogas può utilizzare varie combinazioni di substrati.

Nella regione europea nell'anno 2013, i substrati come il letame o le colture energetiche erano impiegati in quasi il 50% di tutti gli impianti di biometano. Un quarto di tutti gli impianti trattava i fanghi di depurazione e circa un terzo si riferisce al trattamento dei fanghi di depurazione. Il numero più basso appartiene al gas di discarica che veniva trattato nel 4% degli impianti di biometano [34].

Panoramica

Nel processo classico di upgrading del biogas in biometano è necessaria la separazione delle impurità minori (silossani, H₂S, ecc.) e soprattutto di CO₂ è un'operazione necessaria e cruciale. I metodi usati principalmente per la separazione della CO₂ sono in grado di rimuovere in una certa misura anche i composti minori, ma in alcuni casi sono installate speciali unità di pretrattamento per la rimozione dei composti minori. Quindi la configurazione e la presenza di operazioni di pretrattamento deriva dal metodo adottato per la separazione della CO₂.

Nella pratica industriale ci sono diversi metodi per la separazione della CO₂ basati su queste operazioni unitarie:

- assorbimento (fisico, tra cui lo scrubbing con acqua, o chimico, tramite solventi)
- adsorbimento (PSA)
- permeazione (membrane ad alta e bassa pressione)
- altri (approccio criogenico e biologico)

Per quanto riguarda il biometano, le tecnologie più significative nella regione europea sono attualmente:

- water scrubbing (WATS)
- pressure swing adsorption (PSA)
- scrubbing chimico (CHEMS)
- scrubbing fisico (PHYS)

- separazione a membrana (MEMS).

A livello mondiale, per quanto riguarda i paesi facenti parte del gruppo internazionale di lavoro sottoscritto con l'IEA per il "Task 37", nell'anno 2018, c'erano più di 600 impianti di biometano negli stati interessati dal progetto [35]. Basandoci sui dati dal 2018, la tecnologia più prevalente è il WATS, che è impiegato in quasi il 30% di tutti gli impianti di biometano, seguita dalla tecnologia MEM con il 28.5% . PSA e CHEMS hanno rispettivamente circa il 13% e il 17% di quota. PHYS è una delle tecnologie meno utilizzate con 3% di quota. Tutte e cinque le tecnologie significative saranno discusse successivamente [35].

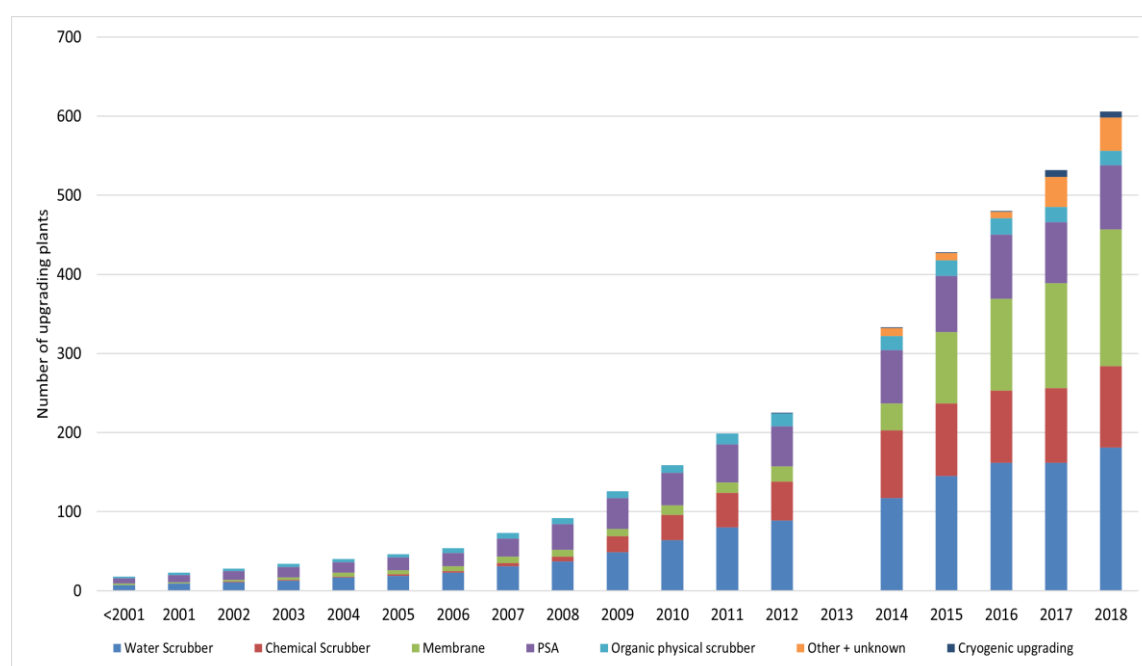


Figura 15 - Impianti europei di upgrading del biogas e la loro tecnologia adottata[35]

Tecnologie

Scrubbing ad acqua

WATS rappresenta un processo basato sull'assorbimento fisico utilizzando l'acqua come solvente per dissolvere la CO₂. La ragione per cui viene impiegato l'assorbimento in acqua è che la solubilità del CO₂ in acqua è molte volte più alta della solubilità del metano in acqua.

Lo stesso scrubbing in acqua viene elaborato di solito in una colonna di assorbimento sigillata. Il biogas viene introdotto sul fondo della colonna e scorre verso l'alto. L'acqua entra nella colonna nella parte superiore e scorre verso il basso, in modo che il trasferimento

di massa trasferimento di massa avviene in controcorrente. Il biogas purificato (biometano) lascia la colonna in cima e l'acqua satura di CO₂ viene fatta uscire sul fondo. Il flusso di acqua può essere rigenerato in una colonna di desorbimento e riutilizzata per l'assorbimento, oppure può essere usata solo per una volta in un sistema a passaggio singolo. Nel caso di sistema con ricircolo dell'acqua, la CO₂ viene normalmente rilasciata nell'atmosfera come gas di scarico, mentre nel caso di un sistema a passaggio singolo, rimane nell'acqua. Il sistema senza ricircolo può essere adatto per impianti con acqua a basso costo dell'acqua (per esempio impianto di trattamento delle acque reflue). Qualsiasi particelle di metano dissolto in acqua viene catturato e riciclato in una colonna di assorbimento per alleviare le perdite di metano.

Il WATS permette anche di rimuovere simultaneamente l'H₂S, quindi il pretrattamento per l'H₂S non è necessario. Il range della pressione operativa è di 6-12 bar con un valore tipico della purezza del CH₄ che è intorno al 98%, con una resa massima del 94%. Il sistema WATS è utilizzato per una vasta gamma di portate di biogas, anche se la categoria in cui è più utilizzato è tra i 500-2.000 Nm³/h [34].

Scrubbing chimico

CHEMS come WATS si basa sulla dissoluzione di CO₂ dal biogas in un solvente. Tuttavia, l'assorbimento è associato alla reazione chimica (tra CO₂ e solvente), quindi questo processo è chiamato assorbimento chimico (o scrubbing chimico) per questo motivo. I solventi più utilizzati sono la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA) o la diglicolamina (DEA), che in confronto all'acqua possono dissolvere considerevolmente molta più CO₂ per unità di volume.

La disposizione tecnologica del CHEMS è simile al WATS con rigenerazione. Tuttavia, la rigenerazione del solvente viene elaborata con una temperatura ed una richiesta di energia significativamente maggiori e il pretrattamento di rimozione del H₂S risulta necessario.

La pressione operativa è di circa 1 atm e il valore tipico della purezza del CH₄ è del 99%, con una resa massima del 90%. Il sistema WATS è utilizzato per una vasta gamma di portate di biogas, anche se la categoria in cui è più utilizzato è tra i 500 - 1.000 Nm³/h [34].

Scrubbing fisico

PHYS è un'altra variante della tecnologia basata sul processo di assorbimento ma senza reazione chimica. I solventi più utilizzati sono per esempio selexol, rectisol e genosorb.

La disposizione tecnologica di PHYS è simile a quella di CHEMS. Tuttavia, la rigenerazione del solvente viene elaborata a una temperatura più elevata e con una richiesta di energia maggiore rispetto al WATS, ma inferiore al CHEMS ed il pretrattamento di H₂S non è richiesto.

La pressione operativa è di 7-8 bar mentre la resa massima di CH₄ è del 90%. Il valore della purezza del metano è del 93 - 98 % e questo sistema risulta usato principalmente per categorie di portate relativamente elevate alte di 500-2.000 Nm³/h.[34]

Pressure swing adsorption

Il PSA si basa sull'adsorbimento. I materiali adsorbenti sono in grado di trattenere selettivamente alcuni composti di una miscela in base alla dimensione molecolare. Le molecole di CO₂ hanno dimensioni più piccole delle molecole di CH₄, quindi nel caso del biogas solo le molecole di anidride vengono catturate in un materiale adsorbente adeguato e quindi separate dalle molecole di metano. L'efficienza del processo di adsorbimento dipende principalmente dalla temperatura, dalla pressione e dall'adsorbente. Nel caso del PSA la temperatura è costante e la pressione è variabile. Per le applicazioni commerciali vengono principalmente impiegati adsorbenti come setacci molecolari, zeoliti e carbone attivo.

Il PSA convenzionale viene elaborato in una serie di colonne di adsorbimento (di solito quattro) riempite con adsorbenti.

La pressione cambia nelle colonne ciclicamente. Un ciclo ha di solito quattro fasi fondamentali: aumento della pressione, adsorbimento, depressurizzazione e rigenerazione. La CO₂ dal biogas grezzo è catturata nell'adsorbente e in seguito, normalmente, rilasciata nell'atmosfera. Il metano d'altro canto, lascia la colonna come biometano concentrato.

Un'innovazione un po' nuova del PSA classico è il PSA rapido, che esegue i cicli in modo più rapido. Questo permette di progettare attrezzature più piccole e di più facile manutenzione.

Il PSA permette anche di rimuovere N₂ e O₂. Poiché l'adsorbimento di H₂S è difficilmente reversibile (l'adsorbente è difficilmente rigenerato), è necessario un pretrattamento per la sua rimozione.

La gamma di pressione operativa è di 4 - 10 bar con una resa massima di CH₄ del 91%. Il valore tipico della purezza del metano è del 98%. Il sistema PSA viene utilizzato per un'ampia gamma di portate di biogas, ad eccezione di portate molto elevate, superiori a 2.000 Nm³/h [34].

Separazione a membrana

La MEMS si basa sulla selettività di una membrana che permette il passaggio di diversi composti in modo diverso. Come per il biogas: la miscela è divisa in due flussi, la frazione permeata (composti che passano attraverso la membrana) è rappresentata principalmente da CO₂ e la frazione trattenuta (composti che non passano attraverso la membrana) è composta principalmente da metano. Esistono due tipi di sistemi a membrana:

- ad alta pressione, che impiega il flusso di gas sia nel permeato che nel trattenuto;
- a bassa pressione, che impiega il gas sul lato del trattenuto e il liquido sul lato del permeato.

Le membrane possono essere fatte di polimeri come la gomma di silicone o l'acetato di cellulosa. Un altro gruppo di materiali comprende la poliimmide o le membrane liquide mentre i materiali più utilizzati per le applicazioni commerciali sono le fibre cave.

Grazie alla ricerca significativa nello sviluppo delle membrane per la valorizzazione del biogas che è stata fatta negli ultimi anni, questo sistema è entrato con prepotenza nel mercato passando dall'appena 4% del 2013, all'odierno 28.5% del 2018, che risultano gli ultimi dati reperibili. Nel complesso ci sono di solito sistemi a membrana multistadio, che possono essere accompagnati da un'altra tecnologia come il PSA. Il pretrattamento appropriato è richiesto per qualsiasi composto indesiderato nel biogas e l'accuratezza richiesta del pretrattamento dipende dal materiale della membrana.

La gamma di pressione operativa per i sistemi ad alta pressione è di 20-36 bar, mentre per i sistemi a bassa pressione circa 1 bar, con una resa massima di CH₄ del 78%. Il valore della purezza del CH₄ è del 90 - 97 %. Le prestazioni inferiori della separazione a membrana (purezza e recupero del CH₄) si ottengono nei sistemi a singolo stadio, mentre i sistemi multistadio possono raggiungere risultati migliori (purezza CH₄ 99%, recupero 99,5%). I sistemi MEMS sono utilizzati per la categoria delle portate basse e medie, soprattutto inferiori a 300 Nm³/h. [34]

Layout di impianto

In questo lavoro, ci si vuole concentrare sulla produzione di biometano con un sistema impiantistico che permetta l'immissione dello stesso nella rete del gas metano. Questo impianto sfrutta il biogas prodotto da un impianto di trattamento delle acque di una grande città metropolitana. In tale progetto, ci si vuole spingere oltre il semplice upgrading fatto con la semplice separazione del metano dall'anidride carbonica. Si vuole valorizzare anche la CO₂ prodotta immettendola in un sotto impianto di metanazione per la produzione di ulteriore biometano, anch'esso da inserire in rete. Il metanatore richiede l'immissione di un flusso di idrogeno, il quale verrà prodotto con l'ausilio di uno o più elettrolizzatori. Quest'ultimi richiedono la fornitura di energia elettrica, la quale si propone di generarla tramite un impianto fotovoltaico per ottenere una produzione di combustibile rinnovabile al 100%. Affiancata alla produzione di biometano sarà accostata la produzione di idrogeno verde da immettere nel mercato della mobilità. Questo vettore sarà prodotto grazie al sistema di elettrolisi presente, perciò utilizzando anch'esso energia proveniente dal sole e producendo così anche in questo caso un combustibile rinnovabile al 100%.

Requisiti di rete

Per l'immissione in rete del gas prodotto, bisogna sottostare a delle specifiche tecniche ben definite. Le specifiche di qualità a cui fare riferimento per il biometano da immettere in rete, coerentemente con quanto previsto dalla Delibera 46/2015/R/GAS, e s.m.i. sono quelle previste dall'Articolo 8 - Comma 9 del Decreto 5 dicembre 2013, dalla Specifica UNI/TS 11537 e dal Decreto Ministeriale 18 maggio 2018 sulle caratteristiche chimico – fisiche del gas combustibile.

Le soglie di ammissibilità, pari al limite massimo entro cui devono attenersi le concentrazioni di tutti i composti/elementi contenuti nel biometano, sono riportate nella UNI EN 16723-1 "Gas naturale e biometano per l'utilizzo nei trasporti e per l'immissione nelle reti di gas naturale – Parte 1: Specifiche per il biometano da immettere nelle reti di gas naturale" (Dicembre 2016), espresse in condizioni standard (15°C e 101,325 kPa) e nell'UNI TS 11537 "Immissione di biometano nelle reti di trasporto e distribuzione di gas naturale" (Settembre 2016).

Parametri (u.m.)	D.M. 18/05/2018 rete	UNI EN 16726 rete	UNI EN 16723-1 bioCH ₄ rete	Bozza UNI TS 11537:2019 bioCH ₄ rete	UNI EN 16723-2 autotrazione
PCS (MJ/Sm ³)	34,95 ÷ 45,28	-	EN 16726	34,95 ÷ 45,28	-
Indice di Wobbe (MJ/Sm ³)	47,31 ÷ 52,33	-	EN 16726	47,31 ÷ 52,33	-
Densità rel.	0,555 ÷ 0,7	0,555 ÷ 0,7	EN 16726	0,555 ÷ 0,7	-
Numero di metano	-	≥65	EN 16726	-	EN 16726
Punto rugiada H ₂ O (°C)	≤ -5 (7 MPa)	≤ -8 (7 MPa)	EN 16726	≤ -5 (7 MPa)	≤ -10 (20 MPa) Classe A
CO ₂ (%mol)	≤ 2,5	≤ 2,5 o ≤ 4 ^(a)	EN 16726	≤ 2,5	
O ₂ (%mol)	≤ 0,6	≤ 1,0 o ≤ 0,001 (a)	EN 16726	≤ 0,6	≤ 1

(a) Se si può dimostrare che il gas non fluisce in installazioni sensibili (es. stoccaggi gas in sotterraneo) è permesso applicare i limiti superiori.

Tabella 2 - Qualità del biometano: limiti ammissibili a confronto

Specifiche di impianto

Il valore cardine a cui gira attorno l'impianto è sicuramente il flusso di biogas che entra nell'impianto. Per questo lavoro è stato assunto come riferimento un impianto che tratta le acque reflue di un grosso comune italiano di circa 500.000 abitanti; calcolando una produzione giornaliera di 220 litri a persona, l'impianto processa ogni giorno circa 110.000.000 l. Questa portata è possibile considerarla pressoché costante e permette di originare circa 250.000 m³ all'anno di fanghi di depurazione e circa 1.310.000 Nm³ di biogas all'anno. [36]

Biogas in ingresso

La composizione del biogas prodotto nell'impianto di digestione presente nell'impianto, essendo prodotto da soli fanghi di depurazione risulta come una miscela di metano ed anidride carbonica. Per il progetto si è assunto di essere in presenza di una gas composto dal 60% di CH₄ e dalla restante parte di CO₂. In questa miscela non è possibile non contare anche la presenza di componenti non desiderati che si producono dalla digestione dei componenti organici dei fanghi, quali l'acido solfidrico H₂S e i silossani, particolarmente dannosi per questi tipi di impianti.

Sistema di filtraggio dei contaminanti

Il filtraggio è un elemento necessario per questo progetto in quanto non avendo significativi scarti, come può essere per esempio negli impianti di upgrading classici, in cui la CO₂, con i contaminanti possono essere rilasciati in aria senza porsi troppi limiti, risulta

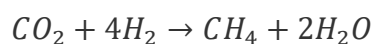
indispensabile la filtrazione dei componenti non desiderati. A valle di questa considerazione, risulta evidente che tutta la portata di biogas che entra nell'impianto, va sottoposta al trattamento di filtraggio. Con questo scopo un sistema di filtraggio in accordo con [37] si ipotizza di installare due serbatoi riempiti di spugna di ferro per la rimozione dell'inquinante. Con l'ipotesi di lasciare a contatto per un minuto il flusso con il sistema di filtraggio, viene scelto un volume di serbatoio pari a 7 m³. Per ottenere una migliore filtrazione, si adottano due serbatoi di questo genere in serie; il primo ha il compito di rimuovere la maggior parte del contaminante mentre il secondo ha il compito di raffinare il composto. [37]

Unità di separazione CH₄ e CO₂

Data l'esigenza di dividere il metano dall'anidride carbonica, per evitare di fare attraversare il metanatore da tutta la portata di biogas, è necessario inserire un sistema di separazione. Per lo scopo viene utilizzato un sistema di Pressure swing adsorption viene predisposto. Questo ovviamente deve avere la capacità di processare tutta la portata di biogas e di lavorare alla medesima pressione del metanatore. Questa tecnologia risulta particolarmente indicata in quanto permette di avere una purezza del metano separato particolarmente alta, la quale è necessariamente richiesta dato l'immissione in rete dello stesso.

Metanatore

Per la sezione di metanazione, elemento principale di questo studio, come anticipato nella sezione dedicata, viene utilizzato un metanatore basato sulla tecnologia TREMP. Il metanatore lavora ad una pressione di 19 bar ed una temperatura di 350°C [37]. Il dimensionamento richiesto per questo componente è fatto sulla base della disponibilità della CO₂ da convertire. Con l'ipotesi di essere in presenza di sola CO₂ e senza tracce di monossido di carbonio, la reazione che avviene nel metanatore corrisponde alla sola reazione di Sabatier



La potenza del metanatore calcolata come la portata di CO₂ moltiplicata per il potere calorifico del metano. La portata di CO₂ inserita nel calcolo è calcolata come la portata annua generata dal digestore funzionando 8760 ore annue e moltiplicata per il fattore di utilizzazione (FU) dell'impianto (8760*FU). In questo modo qualora si volesse riprogettare l'impianto ed FU variasse, la potenza del metanatore si aggiornerebbe per riuscire a processare sempre la stessa quantità di CO₂ che genera il digestore. La produzione di

metano tramite questo componente, si può considerare pressoché completa a valle dello stesso. [38]

Elettrolizzatore

Il sistema elettrolizzatore, risulta anch'esso fondamentale in questo genere di impianto. Trattandosi di un sistema volto alla produzione continua, dettata dall'esigenza di smaltire in modo perpetuo il flusso di biogas prodotto dall'impianto di trattamento delle acque, l'elettrolizzatore sarà soggetto allo stessa tipologia di carico. Oltre a questo fattore, risulta fondamentale tener conto dell'esigenza di minimizzare per quanto possibile i costi di investimento. Data la combinazione di questi due parametri fondamentali, la tecnologia maggiormente indicata risulta essere il sistema alcalino. Questo, grazie alla sua affermazione nel mercato risulta, avere un prezzo minore alle altre due tecnologie trattate. Data l'esigenza di funzionamento continuo, l'utilizzo di un sistema PEM sarebbe superfluo e non giustificato.

Per ridurre al minimo i consumi operativi è preferibile far lavorare l'elettrolizzatore in pressione permettendo così di pressurizzare l'acqua in ingresso e non l'idrogeno e l'ossigeno in uscita per inviarle alle proprie destinazione d'uso. Grazie a questo accorgimento è possibile risparmiare una gran quantità di energia.

La potenza minima richiesta a questo viene calcolata sulla base dell'idrogeno essenziale per far avvenire la reazione nel metanatore, perciò basandoci sulla reazione di metanazione dell'anidride carbonica, la portata di H_2 richiesta risulta essere 4 volte la portata volumetrica della CO_2 . Questo rapporto tra le due portate deve essere rispettato quanto più possibile in modo rigoroso, come spiegato nella sezione impostata a tal scopo. Siccome però l'elettrolizzatore ha il duplice compito di produrre sia l'idrogeno necessario alla metanazione che quello destinato alla mobilità, e volendo indagare con quale dimensione di elettrolizzatore si ottiene il costo più basso di produzione dell'idrogeno, si varierà la potenza dello stesso fino ad arrivare ad avere 1 MW di potenza di metanazione eccedente rispetto al quello strettamente necessario per la produzione di biometano. Gli elettrolizzatori essendo componenti preassemblati devono essere installati in modo modulare. Per il processo è stato adottato oil modulo da 118 kW proposto da [39]. Tale scelta risulta vantaggiosa grazie alla possibilità maggiore di modulare la potenza in previsione della sensitivity analysis del costo di produzione dell'idrogeno. Oltre a questo fattore è anche importante far notare che un sistema di questo genere permette anche una

grande affidabilità del complesso in quanto qualora un elettrolizzatore richiedesse di essere stoppato, la diminuzione di portata di idrogeno sarebbe relativamente piccola.

Stoccaggio dell'H₂

Per sopperire ad eventuali guasti e conseguenti fermi di produzione dell'idrogeno da parte degli elettrolizzatori, e per permetter di avere un sistema di accumulo destinato all'idrogeno per la mobilità, risulta necessario l'installazione di un sistema di stoccaggio del combustibile. Sulla base del livello di pressione a cui si stocca il gas, le tecnologie da utilizzare variano. Per i serbatoi a pressione inferiore (inferiori a 250 bar), i serbatoi dedicati allo stoccaggio di idrogeno possono essere costituiti di semplice metallo, in genere acciaio o alluminio, l'importante che siano senza saldature [40]. Per il nostro sistema lo stoccaggio è dimensionato per riuscire a contenere la quantità necessaria ad alimentare l'impianto, come le utenze della mobilità, per un giorno anche se l'elettrolizzatore non producesse alcunché. Perciò in base alla potenza dell'elettrolizzatore, nell'ipotesi di farlo lavorare sempre a regime, è possibile ricavare lo stoccaggio richiesto.

Affinché il gas possa essere immesso nel metanatore senza ulteriori strumenti, la pressione di stoccaggio viene fissata a 33 bar in accordo con [37]. Dalla stessa pressione dovrà essere tenuto conto di un compressore per poterlo immettere nei sistemi della mobilità. In accordo con [41] la pressione per la vendita sarà portata a 200 bar, e per far ciò il compressore avrà un consumo di 6.7 kWh/kgH₂ [41].

Valorizzazione dell'ossigeno

Data la disponibilità dell'ossigeno prodotto obbligatoriamente del processo di elettrolisi, si opta per valorizzarlo e venderlo piuttosto che utilizzarlo nel digestore o rilasciarlo in aria disperdendolo. Dato il grande utilizzo dell'ossigeno in vari settori industriale, come ad esempio nel settore della carta [42] la vendita viene ipotizzata tal quale la produzione.

Pompaggio

Il sistema di pompaggio risulta indispensabile in questo tipo di processo. I pompaggi necessari al funzionamento dell'impianto riguardano la movimentazione dei fanghi di depurazione per essere inviati al sistema di essiccamento e l'acqua da introdurre nel sistema di elettrolisi.

Essiccatore

I fanghi di depurazione degli impianti di trattamento delle acque, risultano essere un problema nel momento dello smaltimento. Questi vengono normalmente inviati agli

impianti di incenerimento termite mezzi di trasporto gommato o su rotaia. Nell'ottica della riduzione dei costi e dell'energia utilizzata risulta conveniente adottare un sistema di essiccamento che può essere alimentato dal calore in eccesso generato dal sistema di metanazione.

Impianto fotovoltaico

La tecnologia fotovoltaica è oggi giorno una tecnologia ben presente sul mercato, ma nonostante ciò in continuo sviluppo. Questa tecnologia viene sfruttata dal sistema per la produzione di energia da fonte rinnovabile, quale il sole. Data l'intermittenza di produzione che caratterizza i sistemi fotovoltaici, si ipotizza di realizzare lo scambio sul posto con la rete, a cui questo genere di impianto, deve essere collegato per necessità. Attuando lo scambio sul posto, l'impianto ha la possibilità di inviare la produzione eccedente il consumo dell'impianto in rete, mentre nel periodo notturno, quando il sistema fotovoltaico non avrebbe modo di produrre energia, si assorbe energia dalla rete. La progettazione di questo sistema si focalizza sulla copertura del fabbisogno di energia annuo tramite una produzione netta annua tale da equiparare il consumo annuo dell'impianto. Essendo, l'energia assorbita dall'impianto dipendente della potenza dei sistemi dell'impianto, la potenza dell'impianto fotovoltaico sarà anch'esso variabile.

Analisi economica

Lo scopo di questa sezione è fornire una procedura che permetta una stima del costo del Metano e dell'Idrogeno verde prodotto e verificarne l' economicità del progetto. L' approccio che verrà descritto è il metodo suggerito dalla “NETL methodology for power plants”[43].

CAPEX

Per la valutazione dei costi di investimento si è fatto riferimento al metodo utilizzato da Michailos, Walker, Moody, Poggio e Pourkashanian [44].

Il valore dei costi di investimento è stato inserito nell'anno 0 dell'impianto, cioè l'anno di costruzione, a differenza dei costi operativi OPEX che è stato inserito negli anni di funzionamento dell'impianto. Il tempo richiesto stimato per la costruzione di un impianto di simili dimensioni è di un anno.

Si ipotizza di avere un fermo impianto di 15 giorni all'anno e perciò di avere un fattore di utilizzo (FU) dell'impianto di 0.959. Questo si ricava con la seguente formula

$$FU = \frac{(365 - \text{Giorni di fermo impianto})}{365}$$

La durata di vita dell' impianto è stata ipotizzata di 20 anni.

Per la valutazione dei costi dei singoli componenti tramite ricerca di letteratura inerente alla materia, sono stati trovati i prezzi delle singole attrezzature senza i sistemi legati, ed a queste è poi stato aggiunto le componenti per completare il sistema (BoP). Queste cifre, avendo quantità di riferimento differenti rispetto a quelle di interesse, sono state correlate con il fattore di scala tramite la formula sottostante.

$$C = C_0 \cdot \left(\frac{S}{S_0}\right)^f$$

Dove C corrisponde al costo del componente riferito alla dimensione di interesse, C_0 al costo base riferito alla dimensione di riferimento, S la dimensione di interesse e S_0 la dimensione di riferimento. Con dimensione di intende la quantità, la potenza, il flusso per cui i vari componenti sono stati dimensionati, e grazie a questa equazione, è possibile mettere in relazione componenti di scale che altrimenti non sarebbero paragonabili; questo non risulta come un semplice relazione direttamente proporzionale con la quantità di riferimento, ma tramite l'esponente f che è appunto il fattore di scala. I fattori di scala variano fra le diverse tecnologie in quanto il livello di complessità ingegneristica dei singoli

componenti varia, come anche gli ingombri al variare delle dimensioni di interesse, e questo si rispecchia sulla variazione di prezzo unitario al variare delle taglie dei componenti.

Essiccatore del digestato

Questo componente ha il compito di rimuovere la componente acquosa dalla matrice del refluo che fuoriesce e va allo smaltimento dal digestore, cioè il componente che ha il compito di valorizzare i fanghi di depurazione e ricavarne il syngas. Questi fanghi vanno asciugati per igienizzarli e per permettere di ridurre la mole di materiale da inviare allo smaltimento, il quale essendo ricavato dal trattamento delle acque reflue di una città, vanno trattati come rifiuti speciali, a differenza di impianti che trattamento liquami di aziende zootecniche, i quali digestati possono essere distribuiti sui terreni come sostituti ai fertilizzanti, ovviamente seguendo le migliori tecniche adatti e rispettando i periodi adatti per evitare perdite di nitrati nelle acque ed emissioni di ammoniaca in atmosfera.[45]

Per questo componente la dimensione caratteristica è rappresentata dal flusso di digestato che è indicato in tonnellate all'anno (t/y), la capacità di riferimento è 10000 t/y con un costo di riferimento di 122500 € e un fattore di scala f pari a 0,7 [44].

Per valutare il flusso di digestato è stata assunta la percentuale del 10,5% w/v, perciò ha una densità di 10,5 kg ogni 100 l [46].

La portata di digestato annua si ricava con la formula:

$$Digestate\ flow\ \left[\frac{t}{y}\right] = sludge\ feed\ \left[\frac{m^3}{y}\right] * 10,5\% \frac{w}{v}$$

Cioè

$$Digestate\ flow\ \left[\frac{t}{y}\right] = sludge\ feed\ \left[\frac{m^3}{y}\right] * 1000\ \left[\frac{l}{m^3}\right] * \frac{10,5}{100}\ \left[\frac{kg}{l}\right]$$

Filtrazione

La filtrazione risulta necessaria in questi impianti, in particolare per i composti a base di zolfo, nello specifico per la rimozione dell'acido solfidrico H_2S , il quale se non fosse rimosso, creerebbe problemi di corrosione [47]. Per evitare questi problemi, va considerato un sistema di sorbenti a base di ferro con lo scopo indicato di desolfurare il composto. Il flusso di massa di questo contaminante non viene preso in considerazione in quanto il suo contributo in termini di massa risultano trascurabili.

La dimensione caratteristica di questo sistema di abbattimento di contaminati risulta essere l'intero flusso di biogas prodotto dal digestore; le dimensioni di riferimento risultano essere i 2300 Nm^3/day con un costo di 34000 € suggerito da [37] e fattore di scala pari ad uno

come suggerisce [48]. Questo perché questo sistema risulta avere un costo direttamente proporzionale alle dimensioni. La portata di biogas generato nell'impianto in progetto risulta pari a $3589 \text{ Nm}^3/\text{day}$, perciò il costo da attribuire a questo componente è di circa 53000 €.

Sistema di pompaggio

Questo sistema ha lo scopo di movimentare ed inviare ai vari componenti la frazione liquida dei flussi che sono presenti e vengono trattati nell'impianto.

Per questo sistema la dimensione caratteristica è il volume di liquido trasportato al secondo, indicato in m^3/s . Il costo di riferimento con cui confrontarsi è il valore che è proposto da [48], che corrisponde a circa 94 k€ per una portata di $10 \text{ m}^3/\text{s}$, ed essendo una tecnologia fortemente matura, il fattore di scala risulta pari a 0.36, perciò molto basso rispetto alla norma. Il valore esatto da inserire varia, anche se di poco, a seconda della configurazione di impianto in quanto, anche se la frazione liquida dei fanghi di depurazione rimane costante in tutte le configurazioni, la quantità di acqua da inviare all'elettrolizzatore varia. Ciò fa sì che il prezzo per il sistema di pompaggio passi da un valore minimo di 7220€ circa, nella condizione in cui si ha l'elettrolizzatore dimensionato solo per la copertura della domanda del metanatore, ad un massimo di 7240€ circa, nella circostanza in cui si ha la potenza dell'impianto di elettrolisi maggiore.

Metanazione

Il sistema di metanazione, come spiegato nella sezione dedicata, ha il compito di convertire la CO_2 e l'idrogeno in gas metano. Questo sistema è strettamente dipendente dal flusso di metano che viene prodotto al suo interno ed essendo questo un prodotto dalla CO_2 entrante, la capacità ed il prezzo rimangono costanti. Per questo componente non è stata adottata la variazione di prezzo secondo un fattore di scala, ma si è basati sul prezzo standard suggerito dal report redatto per il progetto STOREandGO, in cui si indica come prezzo standard, per i metanatori con potenza equivalente di metano prodotto inferiore ai 5 MW, un prezzo costante di 600 €/kW_{CH₄}[49]. Il sistema di metanazione nell'impianto in progetto è un metanatore di 620 kW perciò il costo di questo componente è di 372000 €.

Elettrolizzatore

L'elettrolizzatore, come spiegato nella sezione inerente, è il componente che trasferisce l'energia contenuta nell'elettricità al flusso di acqua entrante, splittando la molecola H_2O nelle molecole di idrogeno ed ossigeno. Questi componenti necessitano di sotto impianti, quali tubazioni, compressori e serbatoi, che permettano di trattare i prodotti che fuoriescono

dal componente principale, perciò i due gas (i.e. idrogeno e ossigeno). I costi di questa famiglia dipendono dalla tecnologia che sfruttano. A valle delle considerazioni fatte nella sezione dedicata, è stata presa in esame la sola tecnologia alcalina. Il costo di riferimento, che comprende anche il sistema di compressione e stoccaggio dell'ossigeno generato, risulta essere di 720 k€ per una potenza elettrica di assorbimento pari a 1 MW_{el} con un fattore di scala pari a 0.85 [44]. Per l'impianto, la potenza dell'elettrolizzatore viene fatta variare dal minimo indispensabile per alimentare il metanatore, quindi con una potenza minima di 1298 kW, fino ad un massimo di potenza calcolato come il minimo più un 1MW, quindi ad una potenza di 2298 kW.

Per quanto riguarda le specifiche dell'impianto di metanazione, in accordo con [39], le seguenti capacità di produzione e consumo:

MODULO	POTENZA	PRODUZIONE H2	CONSUMO ELETTRICO	CONSUMO H2O
ALCALINO	118kW	23 Nm ³ /h	5.1 kWh/Nm ³ _{H2}	11.2 l _{H2O} /kg _{H2}

Impianto fotovoltaico

L'impianto fotovoltaico, è volto a ridurre i costi di energia elettrica assorbiti dall'impianto, in particolare dagli elettrolizzatori. Essendo una tecnologia matura, i costi legati ad essa sono facilmente reperibili, anche su grosse scale; il prezzo di questo sistema per impianti di potenza simile al caso in oggetto, è di 950 €/kWp [39]. La potenza impiegata, è variabile in quanto, questo è pensato per coprire l'energia elettrica richiesta dall'impianto. Questa, dipende dai componenti che compongono l'impianto e si passa da una potenza minima richiesta di 8.29 MWp, ad un massimo di 15,13 MWp. Queste potenze sono ricavate nell'ipotesi di installare l'impianto nel nord Italia imponendo esposizione ed inclinazione del sistema fotovoltaico ideale, anche se installato senza l'ausilio di inseguitori, ma fissati a terra. Con questi parametri, utilizzando il programma di calcolo PVGIS (Photovoltaic Geographical Information System) si ottiene una produzione di 1.356MWh/kWp.

Storage di H₂

Lo storage di idrogeno risulta fondamentale in quegli impianti in cui la domanda e la produzione di idrogeno non sono in fase, o in quegli impianti, come quello in oggetto in cui si progetta di vendere l'idrogeno in eccesso, o appositamente generato per usi terzi esterni all'impianto.

Per questo componente il costo è direttamente proporzionale alla capacità di stoccaggio. Il valore dipende dalla pressione di stoccaggio, e viene quantificato un costo specifico di 500 €/kg_{H2} [40].

Compressore H₂

Questo componente risulta indispensabile per l'immissione dell'idrogeno nel mercato della mobilità. Questo mercato non è uniformato e la pressione da immettere nei veicoli varia molto [41]. Per ovviare a questo limite è preferibile aumentare la pressione in maniera tale da poter rendere disponibile al maggior numero di esigenze richieste, l'idrogeno prodotto. Per questo motivo si comprime il combustibile fino alla pressione di 200 bar, il quale sarà pronto per essere distribuito alle eventuali stazioni di rifornimento. Questo ne determina un alto costo di investimento il quale è direttamente proporzionale con la portata di idrogeno da comprimere e si attesta a 11.111 €/(kg_{H2}/h) con un consumo specifico di 1.05 kWh/kg_{H2} [50] [51]. Sebbene la compressione sia importante non superando il valore di 5 kg_{H2}/min, non risulta necessaria il pre-raffreddamento [51]. Il valore di questo componente dipende anch'esso dalla configurazione impiantistica e passa da un massimo di 201.700€ nel caso di utilizzare la potenza maggiore dell'elettrolizzatore, ad un valore nullo nel caso in cui l'elettrolizzatore sia dimensionato per la sola produzione di per il metanatore.

Balance of plant e costi accessori

I costi elencati si riferiscono all'attrezzatura nuda, tranne gli elettrolizzatori AEL e PEM, i quali comprendono anche la parte di impianto riferito all'ossigeno prodotto dagli stessi. Per calcolare i costi delle restanti attrezzature e componenti per completare il sistema, come anche i costi relativi indiretti che si vengono a creare dovuti alla complessità dell'impianto, si moltiplica i vari costi dei componenti con delle percentuali appositamente pesate.

Qui sotto vengo riportate le varie voci:

- Costi diretti (DC), che comprendono
 - o Costi dell'attrezzatura nuda, corrispondenti alla somma algebrica dei componenti sopracitati (PEC, Purchased Equipment Cost);
 - o Installazione dei componenti, che viene stimata come il 39% dei PEC;
 - o Strumentazione e controllo, stimata nel 26% dei PEC
 - o Sistema di tubazioni, stimata nel 31% dei PEC
 - o Sistema elettrico, il 10% dei PEC
- Costi indiretti (IC) calcolati come il 21,9% dei costi diretti DC; [44]

la somma di questi due compone il capitale di investimento FCI (Fixed Capital Investment)

$$FCI = DC + IC \text{ [€]}$$

Il capitale di investimento dovrà poi essere inserito nel calcolo economico indicato più avanti, più precisamente nel BEC.

OPEX

Le spese operative (OPEX) come per gli altri impianti, vengono anch'esse divise nelle sottoclassi: Variabili e Fisse. La parte variabile, che comprende anche i consumi energetici, è dipendente dalle ore operative del sistema mentre la parte fissa invece è direttamente collegata alla funzionalità dell'impianto.

Fixed OPEX

I costi operativi fissi sono la quota parte dei costi che sono indipendenti dal funzionamento o meno del sistema ma che sono necessari per il funzionamento del complesso.

In questa ricadono:

- i costi del personale, che indipendentemente se il sistema lavori o meno, devono essere presenti;
- i contratti di manutenzione;
- i costi assicurativi che richiede l'impianto.

In base alla complessità di questi impianti e alle parte mobili degli stessi, i costi varieranno.

Costo del personale

Il costo del personale ricade nella categoria dei costi operativi fissi in quanto, per far sì che l'impianto sia in grado di produrre, gli operatori devono essere presenti, sia che l'impianto produca, sia che fosse in fermo macchina.

Per il calcolo del costo del personale è stata considerata la necessità di 3 operatori per la gestione dell'impianto, in quanto i costi del personale della manutenzione vengono calcolati diversamente. Il costo da attribuire al singolo lavoratore è stimato in 80.000 €/y tenendo conto di calcolare 8 ore al giorno ed un costo orario di 27.4 €/h [52].

Per quanto riguarda la manutenzione dell'impianto, vengono conteggiate separatamente il costo del personale addetto e le spese per i materiali richiesti. Questi vengono valorizzati entrambi come l'1,5% delle spese del capitale di investimento dell'impianto FCI.

$$\textit{Personale per la manutenzione} = 0.015 \cdot FCI$$

$$\textit{Materiali per la manutenzione} = 0.015 \cdot FCI$$

Per quanto concerne le assicurazioni, vengono contabilizzate come l'1% del capitale di investimento FCI.

$$\textit{Assicurazioni} = 0.01 \cdot FCI$$

Come ultimo parametro da tenere in conto tra le spese operative fisse, compaiono le spese di sostituzione degli elettrolizzatori, in quanto questi hanno una vita media più corta rispetto

gli altri componenti, e normalmente il decimo anno di utilizzo vengono sostituiti. Nel caso studio, questo avviene esattamente il decimo anno ed il costo, il quale dipende dalla tecnologia dell'elettrolizzatore, è calcolato come il 26.7% [53] del costo del componente allo stato iniziale, questo perché parte 1 parte di impianto ad esso collegato non viene sostituito e la tecnologia avanzando fa sì che i prezzi si abbassino.

$$C_{sostituz_AEL_10y} = 0.267 \cdot C_{AEL}$$

Variable OPEX

Gli OPEX variabili dipendono dallo stato di funzionamento, dal prezzo e dal consumo di elettricità, energia termica e materie prime ed ausiliari. In particolare, include i costi per il funzionamento del balance of plant (BoP), vale a dire l'elettricità per il funzionamento di pompe, compressori, e per la regolazione del calore per il controllo della temperatura dei vari fluidi. Inoltre, c'è lo smaltimento dei prodotti secondari generati continuamente come l'acqua di condensa (acque reflue) e, se necessario, il funzionamento di una torcia per bruciare in atmosfera i reflui gassosi. Tutti gli elementi rilevanti per la sicurezza dei sottosistemi elettrolisi e metanazione che devono essere sempre in funzione in qualsiasi stato si trovi l'impianto (funzione a pieno carico o a parziale, standby a caldo o a freddo) richiedono 2 kWh/(MW_{el}*h) di energia [54].

Le richieste specifiche di consumo a funzionamento parziale o standby a caldo o a freddo, non vengono conteggiate in quanto la tipologia di impianto che si intende progettare è una tecnologia progettata per lavorare sempre a potenza nominale in quanto la produzione di acque reflue non ha degli stop durante l'anno, possono variare le quantità ma la portata è assicurata in continuo. Questo vuol dire che la produzione di CO₂, il vettore principale che entra nel sistema in oggetto, ha una produzione continua.

I costi operativi, perciò, si racchiudono nei due vettori di energia e materia che entrano nell'impianto, cioè:

- Energia elettrica
- Acqua

Energia elettrica

L'energia Elettrica, facendo la consapevole approssimazione di richiedere un allaccio in media tensione, deve essere calcolata sommando i vari contributi delle sotto categorie di cui si compone la bolletta. In questa compaiono:

- Servizio di trasmissione e distribuzione
- Servizio di misura
- Costi di approvvigionamento

I servizi di trasmissione e distribuzione, come le restanti voci, hanno quote differenti in base alla tipologia di utilizzatori. Questi si dividono in:

- Domestici
- Non-domestici

La Tariffa media nazionale a copertura dei costi di trasmissione, distribuzione e misura per l'anno corrente risulta pari a 2,864 c€/kWh. Questa però è basata sulla media dei vari cliente, nella tabella sottostante vengono riportati i valori dettagliati per le varie sottoclassi

TIPOLOGIA DI CLIENTE	2020	2021	DIFFERENZA
BT usi domestici	4,356	4,469	0,113
BT illuminazione pubblica	2,142	2,219	0,077
BT altri usi	3,182	3,279	0,097
MT illuminazione pubblica	1,420	1,473	0,053
MT altri usi	1,576	1,632	0,056
AT	0,805	0,843	0,038
AAT	0,717	0,755	0,037

Tabella 3 - Servizi di trasmissione e distribuzione: tariffe medie per tipologia di cliente (in c€/kWh, con componenti UC3 e UC6 incluse) [60]

di cliente rispettivamente per i servizi di trasmissione e distribuzione e per il servizio di misura.

TIPOLOGIA DI CLIENTE	2020	2021	DIFFERENZA
BT usi domestici	0,874	0,882	0,007
BT illuminazione pubblica	0,062	0,066	0,004
BT altri usi	0,207	0,208	0,001
MT illuminazione pubblica	0,059	0,064	0,005
MT altri usi	0,025	0,026	0,001
AT	0,004	0,004	0,000
AAT	0,001	0,001	0,000

Tabella 4 - servizio di misura: tariffe medie per tipologia di cliente (in c€/kWh) [60]

Per quanto riguarda i costi medi di approvvigionamento, per i clienti domestici, dipendono dalla classe di consumo e dal tipo di contratto che è stato stipulato (maggior tutela o mercato libero). Il caso studio ricade però nella categoria degli utenti non-domestici e questi

vengono suddivisi solo in base al livello di tensione a cui sono allacciati. I costi per questa categoria, sono riportati nella tabella sottostante.

LIVELLO DI TENSIONE	QUANTITÀ DI ENERGIA	PUNTI DI PRELIEVO	COSTO DI APPROVVIGIONAMENTO
Bassa tensione	64.556	7.065	91,5
Media tensione	91.806	150	69,7
Alta e altissima tensione	24.807	1	57,4
TOTALE CLIENTI NON DOMESTICI	181.169	7.217	75,8

Tabella 5 - Costi medi di approvvigionamento ai clienti non-domestici nel 2020 per livello di tensione (quantità di energia in GWh, numero di prelievo in migliaia e prezzi in €/MWh) [60]

Con l'assunzione di qualificare il contratto elettrico dello stabilimento con un contratto di media tensione non domestico, sommando le varie voci, il costo per energia elettrica risulta pari a circa 86.28 €/MWh.

Acqua

L'acqua al pari della corrente elettrica deve essere conteggiata separatamente.

Il prezzo varia in base alla tipologia contrattuale che si stabilisce. Questa dipende da molteplici fattori:

- Utenze domestiche, che a loro volta si dividono in:
 - o Residenti;
 - o Non residenti;
 - o Condominiali domestiche;
- Utenze non domestiche, che si dividono in:
 - o Uso artigianale e commerciale;
 - o Uso industriale;
 - o Uso agricolo e zootecnico;

Queste si suddividono a loro volta in base alle esigenze di volumi annui richiesti alla rete;
- Utenze miste;
- Utenze pubbliche.

Per il tipo di impianto in oggetto si è ipotizzato di far richiesta di un contratto di tipo industriale con bassa idroesigenza. Questo comporta dei prezzi fissi annui, e dei prezzi al

consumo che in parte sono indipendenti dai volumi erogati ed altri vanno in base alla quantità di acqua erogata come si può osservare nella tabella sottostante.

TABELLA D8	UTENZE NON DOMESTICHE Usi industriali - bassa idroesigenza	fascia		scaglioni [m ³ annui]	u.m.	MTI-3 tariffa 2021 Delib. CdS 6-20
		ACQUA	base		0 - 100000	€/m ³
		1° eccedenza		100000 - 150000	€/m ³	2,2503
		2° eccedenza		150000 - 200000	€/m ³	4,4477
		3° eccedenza		oltre 200000	€/m ³	8,7148
		fognatura		tutto il volume erogato	€/m ³	0,2451
		depurazione		tutto il volume erogato	€/m ³	0,7067
		quota fissa acquedotto			€/anno	376,4895
		quota fissa fognatura			€/anno	6,2207
		quota fissa depurazione			€/anno	18,3731

Tabella 6 – Tariffe acqua [61]

Di queste spese, non vengono conteggiate le spese legate all'impianto fognario in quanto, l'impianto trovandosi in un impianto di trattamento delle acque reflue non viene quantificato.

Capital Costs

Livelli dei Capital Costs

Come si può notare nella Figura 16, il Capital Cost viene definito in 5 livelli che possono essere presi in considerazione durante la costruzione di un impianto: BEC, EPCC, TPC, TOC e TASC. I primi quattro sono definiti costi "overnight", cioè costi che risultano come se l'impianto fosse costruito in una notte, e sono espressi in "base year" euro. Questi infatti vengono caricati nel anno zero dell'impianto, cioè appunto nel "base year". TASC risulta invece essere un costo misto, viene riportato in "current-year" euro durante l'intero periodo

di costi del capitale, che è assunto nella maggior parte degli studi fatti da NETL come gli ultimi 5 anni per gli impianti a carbone e tre anni per gli impianti a gas naturale.

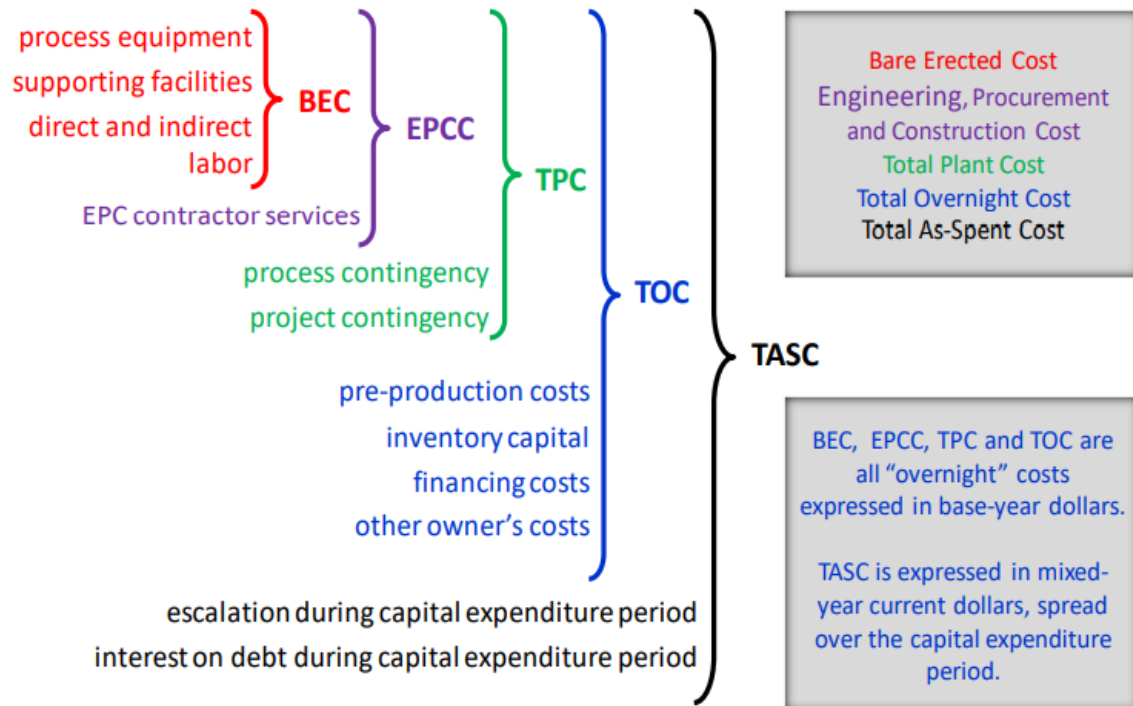


Figura 16 - Livelli dei Capital Cost [22]

BEC

Bare Erected Cost (BEC) comprende i costi delle attrezzature, di realizzazione delle strutture in loco e delle infrastrutture a supporto del sito (come negozi, uffici, laboratori, strade), e la manodopera diretta e indiretta necessaria per la sua costruzione e/o installazione. Le stime dei costi delle attrezzature sono spesso sviluppate per ogni impianto o componente dell'impianto utilizzando un database interno e modelli di stima concettuale per tecnologie specifiche. In questa voce viene riportato il capitale di investimento FCI

EPCC

Engineering, Procurement, and Construction Cost (EPCC) comprende il BEC più il costo dei servizi forniti dall'appaltatore (EPC). I servizi EPC comprendono la progettazione dettagliata, i permessi dell'appaltatore (cioè, quei permessi che i singoli appaltatori devono ottenere per eseguire i loro scopi di lavoro, al contrario di permessi del progetto, che non sono inclusi qui), e i costi di gestione del progetto/gestioni dei costi di costruzione.

TPC

Total Plant Cost (TPC) comprende il costo di EPCC a cui vengono sommati i costi delle contingenze del progetto e di processo.

TOC

Il Total Overnight Capital (TOC) comprende il TPC più tutti gli altri costi "overnight", compresi i costi del proprietario. Il TOC è un costo overnight, espresso in euro del "Base-year" e come tale non include l'escalation durante la costruzione o i costi di finanziamento della costruzione.

TASC

Il Total As-Spent Capital (TASC) comprende la somma di tutte le spese in conto capitale e come sono sostenute durante il periodo di spesa per la costruzione, compresa la loro escalation. Il TASC include anche gli interessi durante la costruzione, compresi gli interessi sul debito e il rendimento del capitale proprio (ROE). La TASC è espressa come costo misto, come "Current-year" euro nel periodo di spesa del capitale. Questo livello di spesa non viene in realtà calcolato nell'analisi economica in quanto per l'attualizzazione dei costi viene utilizzato il metodo del Discount cash flow che sarà spiegato in seguito.

Queste sono I 5 livelli, ora analizziamo le sottoclassi di spesa.

Contracting Strategy and EPC Contractor Services

Le stime dei costi sono basate su una strategia di ingegneria, approvvigionamento e gestione della costruzione (EPCM) che di solito utilizza subappalti multipli. Questo approccio fornisce al proprietario con un maggiore controllo del progetto, minimizzando, se non eliminando la maggior parte del rischio tipicamente incluso nel prezzo di un contratto EPC. In un tradizionale contratto EPC a somma forfettaria, l'appaltatore si assume tutti i rischi per le prestazioni, i tempi e i costi. Tuttavia, come risultato di attuali condizioni di mercato, gli appaltatori EPC sembrano più riluttanti ad assumere quel livello generale di rischio. Piuttosto, la tendenza attuale sembra essere un approccio EPC modificato dove gran parte del rischio rimane al proprietario. Dove gli appaltatori sono disposti ad accettare il rischio in accordi forfettari di tipo EPC, questo si riflette nel costo del progetto. Nel mercato di oggi, i premi degli appaltatori per accettare questi rischi, in particolare il rischio di performance, può portare ad un sostanziale aumento dei costi complessivi del progetto. Il metodo EPCM usato come base per le stime risulta essere il metodo più conveniente per il proprietario. Mentre il proprietario mantiene i rischi, i rischi si riducono con il tempo,

poiché c'è una migliore definizione dell'ambito al momento dell'aggiudicazione del contratto.

I servizi dell'appaltatore EPCM sono stimati al 9% del BEC [43]. Questi costi consistono in tutti i servizi di ingegneria e approvvigionamento servizi così come i costi di gestione della costruzione sul campo. Il personale di cantiere generalmente include un direttore dei lavori, un ingegnere residente, un programmatore e personale per i controlli del progetto, controllo dei documenti, gestione dei materiali, sicurezza del sito e ispezione sul campo.

Estimation of Capital Cost Contingencies

Gli imprevisti di processo e di progetto sono inclusi nelle stime per tenere conto dei costi sconosciuti che sono omessi o imprevisti a causa della mancanza di una completa definizione e ingegnerizzazione del progetto.

Gli imprevisti sono aggiunti perché l'esperienza ha dimostrato che tali costi sono probabili e attesi, essere sostenuti anche se non possono essere determinati esplicitamente al momento in cui la stima è preparata.

Le contingenze dei costi di capitale non coprono le incertezze o i rischi associati a:

- cambiamenti di scopo
- cambiamenti nella disponibilità di manodopera o nella produttività
- ritardi nelle consegne di attrezzature
- cambiamenti nei requisiti normativi
- escalation imprevista dei costi
- prestazioni dell'impianto dopo l'avvio (per esempio, disponibilità, efficienza)

Process Contingency

La contingenza di processo è intesa a compensare l'incertezza nelle stime dei costi causata da incertezze di performance associate allo stato di sviluppo di una tecnologia, e sono applicati ad ogni sezione di impianto in base al suo attuale stato tecnologico.

Nello studio [43] vengono proposti i valori riportati in Tabella 7, i valori percentuali indicati nella suddetta tabella si riferiscono al costo del BEC. Basandoci sulla stima fatta da Theis [43], l'impianto essendo composto da tecnologie sviluppate a livello commerciale, anche se singolarmente, ci permette di assumere un valore pari al 10%.

stato tecnologico	process contingency
impianti basati su nuovi concetti con dati limitati	+40%
impianti basati su concetti con dati scarsi	30-70%
impianti basati su dati di piccoli sistemi pilota	20-35%
tecnologie basate sui primi impianti a grandezza di sistema	5-20%
tecnologie diffuse a livello commerciale	0-10%

Tabella 7 - Process contingency

Project Contingency

La Project Contingency ha un valore che viene consigliato tra il 15 e il 30 % somma di EPCC e Process Contingency [43]. Nell'analisi, questo valore è assunto al 15% data relativa maturità delle tecnologie che lo compongono.

Estimation of Owner's Costs

I costi del proprietario sono composti da varie voci.

- Costi di preproduzione: considerati come il 2% del TPC
- Capitale d'inventario: calcolato come lo 0,5% del TPC
- Costo del terreno: è stato ipotizzato un prezzo di 6225 €/ettaro e una superficie necessaria di 1 ettaro [55].
- Costo di finanziamento: copre il costo di assicurare il finanziamento, comprese le tasse e i costi di chiusura ma non gli interessi durante la costruzione. Stimato come il 2,7% del TPC [43];
- Altri costi del proprietario: Considerato come il 15% del TPC [43] include:
 - Studi preliminari di fattibilità, compreso uno studio FEED (Front-End Engineering Design)
 - Sviluppo economico (costi per incentivare la collaborazione e il supporto locale)
 - Costruzione e/o miglioramento di strade e/o raccordi ferroviari al di fuori del sito
 - Spese legali
 - Costi di autorizzazione

- Ingegneria del proprietario (personale pagato dal proprietario per dare consigli a terzi e per aiutare il proprietario a supervisionare/valutare il lavoro dell'appaltatore EPC e degli altri appaltatori)
- Contingente del proprietario; a volte chiamato "riserva di gestione", questi sono fondi per coprire i costi relativi all'avvio ritardato, fluttuazioni nei costi delle attrezzature, incentivi di lavoro non pianificati in eccesso di una settimana lavorativa di cinque giorni/dieci ore al giorno.

La contingenza del proprietario NON è una parte della contingenza del progetto

Stima del TASC dal TOC

La TASC è calcolata moltiplicando il TOC per un cosiddetto fattore "TASC-to-TOC", che prende in conto dell'impatto dell'escalation e degli interessi durante la costruzione. Questo fattore dipende da fattori come:

- struttura del finanziamento (per esempio, quota tra debito e capitale)
- anni coinvolti nella costruzione
- tipo di operatore (utility o indipendente)
- IRROE
- Distribuzione del TOC nel periodo di spesa del capitale.
- Altre ipotesi economiche globali

In questo lavoro TASC-to-TOC è possibile quantificarlo con un valore di 1,075 [22], ma come indicato nella sezione dedicata, questa voce non è utilizzata.

Valorizzazione

Oltre ai costi, nell'analisi economica bisogna inserire anche i guadagni. Questi guadagni saranno derivanti dalla vendita dei vettori principali, quali biometano e idrogeno, i sottoprodotti, nel caso dell'impianto rappresentato dall'ossigeno che viene prodotto dall'elettrolizzatore, e gli incentivi che nello scenario italiano rendono più competitiva questa tecnologia.

Biometano

Questo vettore prodotto è molto versatile e può essere utilizzato per molteplici utilizzi, ma sicuramente il più semplice e con una richiesta costante è sicuramente l'immissione dello stesso in rete. La capacità di assimilazione della rete può essere ipotizzata infinita e perciò con questo tipo di utenza si azzerano i costi di stoccaggio e i problemi di gestione legati all'accumulo di combustibili. Altro utilizzo possibile è destinarlo al trasporto, questo mediante l'installazione di sistemi di liquefazione e stazioni di riferimento per l'erogazione del carburante nei veicoli, ma questo non è considerato in questo lavoro.

Iniezione di biometano in rete

Questa tipologia di valorizzazione risulta la più semplice a parità di volume erogato in quanto i componenti e strumenti richiesti risultano molto semplici e non richiedono trattamenti particolari. In oltre, la rete avendo una capacità di assorbimento considerabile infinita, non ci sono problemi sulla indisponibilità di domanda, in quanto ogni qualvolta, essendo in regola con le concessioni e permessi, si produca un certo quantitativo di metano, è possibile inserirlo direttamente in rete.

Il valore monetario di questo vettore per il mercato italiano è dipendente dalla scelta se vendere direttamente il biometano in rete o richiedere il ritiro da parte del GSE. L'opzione di venderla direttamente al GSE risulta più sicura e perciò risulta conviene adottare questa scelta.

Incentivi fiscali

Nell'anno 2018 il Ministero dello Sviluppo Economico (MISE) ha emanato un nuovo decreto (DM 2 marzo 2018) per la promozione del biometano per incentivare sia la sua immissione nella rete del gas naturale che in quella di carburante per il trasporto, a volte tramite riconversione di impianti biogas esistenti.

Per il biometano immesso nella rete del gas naturale e utilizzato per i trasporti, l'incentivo ha una durata di venti anni ed è emesso sotto forma di certificati di immissione in

consumo (CIC) di biocarburanti. Per quello senza destinazione specifica di uso è prevista invece l'emissione di Garanzie d'Origine (GO) e l'istituzione presso il GSE di un "Registro nazionale" delle garanzie.

Per gli impianti di produzione di biometano, sia nuovi sia riconvertiti, il Decreto stabilisce un limite massimo di producibilità ammessa ai meccanismi incentivanti di 1,1 miliardi di standard metri cubi all'anno.

Per i produttori di biometano avanzato è previsto:

a) il riconoscimento di un valore pari a 375 € per ogni CIC riconosciuto, considerando anche le eventuali maggiorazioni previste nella quantificazione dei titoli spettanti. Tale incentivazione ha durata massima di 10 anni; successivamente si ha diritto al solo rilascio dei CIC (che possono essere venduti ad altri operatori);

b) il ritiro, da parte del GSE, anche per un quantitativo parziale, del biometano avanzato ad un prezzo pari al 95% del prezzo medio mensile registrato sul Mercato a Pronti del gas naturale o, in alternativa, la vendita effettuata autonomamente.

Riassumiamo gli incentivi nella tabella sottostante

TIPOLOGIA	INCENTIVO	RICAVI VENDITA	DURATA
BIOMETANO	CIC + maggiorazione per materie prime	Biometano sul mercato	Vita impianto
BIOMETANO AVANZATO	375 €/CIC + maggiorazioni per impianti pertinenti	Ritiro Biometano GSE, o Biometano sul mercato	Massimo 10 anni*

Tabella 8 - Incentivi del biometano dal GSE

**successivamente si ha diritto al rilascio dei CIC e vendita sul mercato del metano*

Le maggiorazioni sono previste per:

- materie prime: nel caso di utilizzo delle materie elencate nella parte A e B dell'allegato 3 del decreto del MiSE 10 ottobre 2014 e s.m.i e nel caso di impianti funzionanti con le citate materie in codigestione con materie di origine biologica non rientranti nel suddetto elenco, fino ad un massimo del 30 % in peso.

- impianti pertinenti, nel caso di produttori di biometano avanzato che, inoltre, investono in impianti di distribuzione o di liquefazione è previsto un aumento del 20% del valore dei CIC al fine di tenere conto dei costi aggiuntivi sostenuti. Il decreto prevede un limite pari al 70% dei costi di investimento sostenuti e, comunque, non oltre 600 mila euro per un impianto di distribuzione e fino ad 1,2 milioni di euro per un impianto di liquefazione.

Il biometano viene definito come avanzato se ottenuto a partire dalle materie elencate nella parte A dell'allegato 3 del DM 10 ottobre 2014 e s.m.i. In questo elenco è composto da:

- a) Alghe se coltivate su terra in stagni o fotobioreattori.
- b) Frazione di biomassa corrispondente ai rifiuti urbani non differenziati, ma non ai rifiuti domestici non separati soggetti agli obiettivi di riciclaggio di cui all'art.11, paragrafo 2, lettera a) della direttiva 2008/98/CE.
- c) Rifiuto organico come definito all'art. 3, paragrafo 4 della direttiva 2008/98/CE, proveniente dalla raccolta domestica e soggetto alla raccolta differenziata di cui all'art. 3, paragrafo 11 di detta direttiva, ovvero rifiuti biodegradabili di giardini e parchi, rifiuti alimentari e di cucina prodotti da nuclei domestici, ristoranti, servizi di ristorazione e punti vendita al dettaglio e rifiuti simili prodotti dagli impianti dell'industria alimentare.
- d) Frazione della biomassa corrispondente ai rifiuti industriali non idonei all'uso nella catena alimentare umana o animale, incluso materiale proveniente dal commercio al dettaglio e all'ingrosso e dall'industria agroalimentare, della pesca e dell'acquacoltura, ed escluse le materie prime elencate nella parte B del presente allegato.
- e) Paglia.
- f) Concime animale e fanghi di depurazione.
- g) Pece di tallolio.
- h) Glicerina grezza.
- i) Bagasse.
- j) Vinacce e fecce di vino.
- k) Gusci.
- l) Pule.
- m) Tutoli ripuliti dei grani di mais.

- n) Frazione della biomassa corrispondente ai rifiuti e ai residui dell'attività e dell'industria forestale quali corteccia, rami, prodotti di diradamenti pre-commerciali, foglie, aghi, chiome, segatura, schegge, liscivio nero, liquame marrone, fanghi di fibre, lignina e tallolio.
- o) Altre materie cellulosiche di origine non alimentare materiali che includono residui delle colture alimentari e della mangimistica (quali ad esempio paglia, bucce, gusci, foglie, steli, stocchi e tutoli di mais), colture dedicate a basso contenuto di amido, residui di lavorazione industriale e materiali da rifiuti organici. Questi materiali sono composti principalmente da cellulosa ed emicellulosa.
- p) Altre materie ligno-cellulosiche materiali composti da lignina, cellulosa ed emicellulosa quali biomasse legnose forestali residuali (quali ad esempio quelle ottenute da pulizie dei boschi e manutenzioni forestali), colture dedicate legnose, residui e scarti dell'industria collegata alla silvicoltura, eccetto tronchi per sega e per impiallacciatura.
- q) Combustibili rinnovabili liquidi e gassosi di origine non biologica. [56]

Da quanto di evince, i fanghi di depurazione rientrano nell'elenco e perciò il biometano prodotto può essere definito avanzato.

In quanto l'impianto può godere degli incentivi, è utile proporre il valore della CIC in termini di metri cubi. Considerando che un CIC corrisponde a 5 Gcal di energia, e 1 Sm³ di CH₄ è uguale a 8095 kcal, un CIC corrisponde a circa 617.67 Sm³ di CH₄. Di conseguenza, il sussidio unitario è pari a circa 0,305 €/m³, ottenuto come rapporto tra 375 € e 617.67 Sm³. Siccome dopo i primi 10 anni di esercizio il valore dei CIC non viene più riconosciuto ma si possono vendere sul mercato, si ipotizza che il CIC sia fissato per tutti i 20 anni allo stesso valore in quanto attualmente, l'assenza di dati non permette di condurre un'analisi statistica su questo valore.

Prezzo di vendita del biometano

il biometano prodotto, come detto pocanzi, può essere venduto sul mercato o essere ritirato dal GSE. Scegliendo quest'ultima opzione si evita la contrattazione della vendita e si ha una vendita sicura del metano prodotto. Il prezzo di vendita è stabilito a priori mensilmente e segue l'andamento di prezzo del metano. Il GME ogni mese pubblica il prezzo medio ponderato con le quantità, registrato sul mercato a pronti del gas naturale (MP-GAS) gestito dal Gestore dei mercati energetici nel mese di cessione.

Per valutare un giusto prezzo da considerare, è stata ricavato il prezzo medio degli ultimi 12 mesi sulla base dei prezzi pubblicati dal GME dei mesi in oggetto ed il prezzo risulta pari a:

$$C_{CH_4} = 21.061 \text{ €/MWh}$$

Questo prezzo è utile convertirlo in euro per standard metricubi, e risulta pari a 0.1982 €/Sm³.

Ossigeno

L'ossigeno è un sotto prodotto che si produce obbligatoriamente nell' elettrolizzatore a valle della reazione della molecola di acqua. Questo vettore si può utilizzare in molti modi, ad esempio si può reinserire nell'impianto, nel digestore, per facilitare le reazioni che hanno luogo nel digestore, oppure accumularlo e venderlo separatamente, o ancora semplicemente rilasciarlo in ambiente.

L'opzione economicamente più vantaggiosa risulta la vendita, il prezzo di questo vettore è stato valutato pari a 80 €/t_{O₂}. [42]

Idrogeno

L'idrogeno nell'impianto viene prodotto principalmente per promuovere la metanazione della CO₂ nel metanatore. Gli elettrolizzatori, essendo dei componenti che vengono venduti con taglie specifiche, se noi alimentassimo il solo metanatore senza calcolare la possibilità di vendita dell'idrogeno, con ogni probabilità avrebbe un elettrolizzatore che non lavorerebbe a piena potenza. Questo perché sarebbe altamente improbabile riuscire a trovare l'elettrolizzatore con una taglia specifica per cui lavorando a pieno regime produca esattamente la portata richiesta dal metanatore.

Nell'ipotesi di far funzionare i componenti dell'impianto a potenza nominale per abbassare il peso dei costi specifici, si produce una certa quantità in eccesso. Da questo sorge la possibilità di valorizzarlo vendendolo per il mercato della mobilità.

La vendita per il mercato della mobilità viene fatto nell'ottica di distribuirlo ai commercianti i quali sono i proprietari delle stazioni di servizio. Per individuare il prezzo di vendita corretto per coprire i costi di produzione è stata redatta una sensitivity analysis.

Costo Medio Ponderato del Capitale

Il costo medio ponderato del capitale, denominato WACC dall'inglese “*Weighted Average Cost of Capital*”, è uno strumento impiegato per la valutazione di strategie di acquisto o vendita di asset o anche dell'avvio o meno di possibili progetti industriali. Permette ad un'impresa o ad un investitore di stabilire il costo del capitale analizzandone tutte le componenti e quindi permette di discriminare tra un rendimento atteso accettabile o meno di un investimento rettificando i flussi di cassa attesi attualizzando ed omogeneizzando i cash flow riferiti a periodi differenti e a tener conto della loro volatilità in base alla rischiosità dell'impresa.

La formula del costo medio ponderato del capitale è la seguente:

$$WACC = C_e \cdot \frac{E}{E + D} + C_d \cdot (1 - T) \cdot \frac{D}{D + E}$$

Dove:

- C_e = Cost of Equity, ossia il costo del capitale proprio
- C_d = Cost of Debt, ossia il costo dell'indebitamento;
- T = aliquota fiscale che è indicata in percentuale, e da qui la necessità di detrarre la quota parte, moltiplicando il costo del debito per $(1 - T)$, per non incorrere in interessi passivi ed evitare le minusvalenze
- E = Equity, cioè il capitale proprio
- D = Debt, ossia il capitale preso a debito

I fattori di moltiplicazione composti dal capitale proprio e dal debito rappresentano dei fattori di ponderazione rispettivamente del peso del capitale e del peso del debito nel costo medio.

Il WACC viene applicato seguendo il metodo DCF (Discounted Cash Flow). Questo permette di completare l'attualizzazione dei cash flow dei diversi anni nel piano economico. Il metodo si applica moltiplicando i cashflow dell'anno per il “Discount Rate”, che viene calcolato con la seguente formula:

$$Discount\ Rate = (1 + WACC)^{-(n-n_o)}$$

Dove n si riferisce all'anno corrente del calcolo mentre n_o si riferisce all'anno in cui il capitale è stato versato.

Per l'applicazione di questo metodo, il capitale da inserire nel calcolo è il valore calcolato dal Total Overnight Capital (TOC) con la sottrazione del costo finanziario, il quale rientra già nel WACC.

Il valore della aliquota sarà pari al 23%. [36]

Dati impianti

Per l'analisi economica sono stati adottati i seguenti valori:

	QUANTITÀ	U.M
BIOGAS ENTRANTE	155.95	Nm ³ /h
COMPOSIZIONE BIOGAS (%CH₄/%CO₂)	60%/40%	-
GIORNI DI FERMO IMPIANTO	15	gg
METANATORE	620	kW
ELETTROLIZZATORE	1281 ÷ 2281	kW
IMPIANTO FOTOVOLTAICO	8.293 ÷ 15.133	MWp
VOLUME STORAGE IDROGENO	524 ÷ 952	kg
COMPRESSORE IDROGENO	1 ÷ 20	kW
EQUITY	50%	-
DEBT	50%	-
COST OF EQUITY	3%	-
COST OF DEBT	5%	-
DEPRECIATION TIME	10	y

Tabella 9 - Valori di impianto

Come si può osservare dai dati, il valore dell'elettrolizzatore varia per più di 1MW, questo perché il modello di cella presa in oggetto è caratterizzata da una potenza di 118 kW la quale non permette di ottenere la cifra esatta richiesta. Per questo motivo, l'analisi sulla variazione della potenza dell'elettrolizzatore sarà svolta scegliendo un numero di moduli crescente fino ad arrivare al valore di 2360 kW.

Risultati

A seguito delle valutazioni economiche, nell'ipotesi di far variare la potenza dell'elettrolizzatore da un valore minimo ad un valore massimo, è stata ricavato il costo dell'idrogeno prodotto per raggiungere il pareggio economico dell'impianto, vedi Figura 17.

Costo di pareggio dell'idrogeno al variare della potenza del sistema di elettrolisi

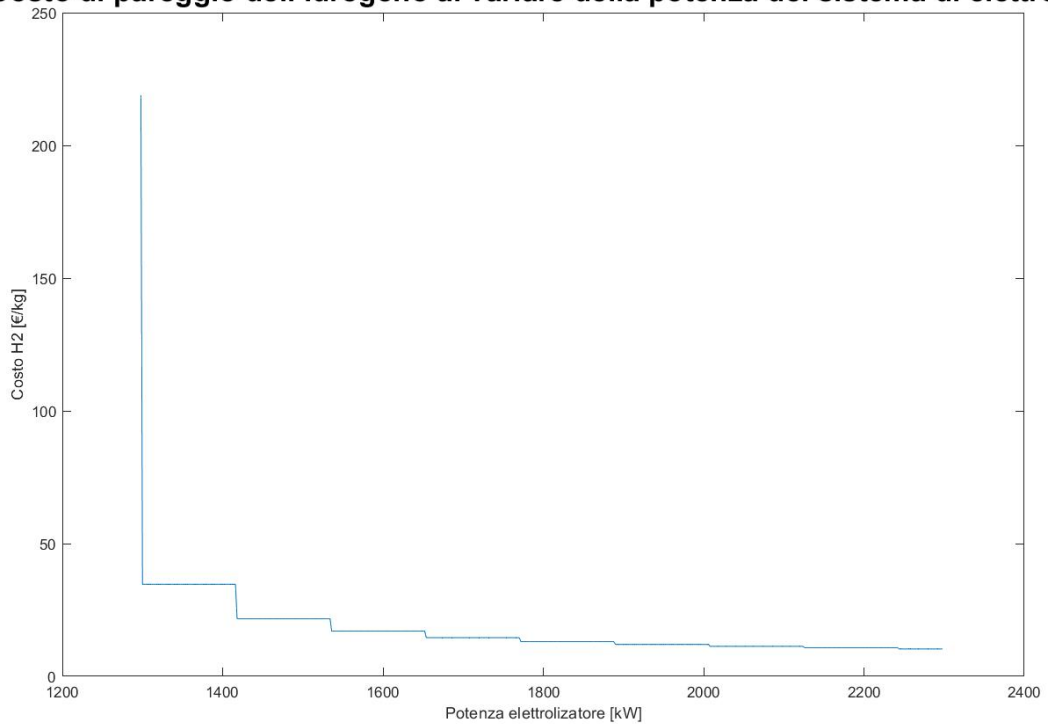


Figura 17 - Valutazione del costo di pareggio dell'idrogeno per l'impianto

Il valore minimo è individuato come la sola quota parte dell'idrogeno prodotto dall'unico modulo elettrolitico che risulta sovradimensionato per coprire la domanda del metanatore. Questo fa sì che circa 18 kW di un modulo producano la totalità dell'idrogeno destinato alla vendita. D'altro canto, al valore massimo, si ottiene una potenza pari a circa 1.080 kW destinati alla produzione dell'idrogeno destinato alla vendita. I suddetti valori sono frutto della scelta impiantistica di adottare un modulo base da 118 kW, che grazie alla sua piccola dimensione, rispetto alle dimensioni impiantistiche del progetto, permette una buona scalarità di valori; altro punto fermo cardine è l'imposizione di far lavorare i componenti a valore nominale il quale permette di ricavare una produzione di idrogeno anche con una potenza dedicata piuttosto piccola. Questi due parametri sono il perché il costo dell'idrogeno risulta avere un andamento a gradini poiché ogni qual volta la potenza

imposta all'elettrolizzatore supera la potenza di un certo numero di elettrolizzatori, viene immediatamente inserito un nuovo modulo che lavorerà a potenza nominale da subito.

Come è possibile osservare in Figura 17, il costo di pareggio dell'idrogeno ha un valore decrescente all'aumentare della potenza elettrolitica installata passando da circa 220 €/kg_{H2} ad un costo di circa 10 €/kg_{H2}. Questo è giustificabile dal fatto che i costi fissi dell'impianto di metanazione, che non vengono coperti dal guadagno della vendita del biometano, e quelli relativi ai componenti che non ci sarebbero nel caso di un impianto di upgrading classico. In particolare nel caso di minima potenza installata, ricade sul prezzo dell'idrogeno, le voci di costo del metanatore e dell'elettrolizzatore e i relativi sotto impianti necessari (i.e. Il serbatoio di idrogeno il quale ha il compito di buffer). Le uniche voci necessarie anche nel caso di upgrading classico, sono il componente di separazione dei gas e il sistema di filtraggio. Quest'ultimo volendo è possibile ridurlo al minimo sfruttando sistemi di separazione dei gas basati sulla tecnologia ad acqua, poiché, come indicato nella sezione dedicata, questo tipo di layout permette di asportare gran parte dei contaminanti durante il processo di scomposizione della miscela gassosa. Il vantaggio risulta ancora maggiore negli impianti in cui l'acqua ha un costo particolarmente basso, come appunto nel caso di impianti a trattamento delle acque.

Per quanto riguarda le alte potenze installate, è possibile osservare che il costo raggiunge un valore che pare non possa scendere al disotto; questo valore corrisponde pressoché al costo dell'idrogeno prodotto nei sistemi dediti alla sola produzione di idrogeno tramite energia solare.

A valle di queste considerazioni si può concludere che queste tipologie di impianto risultano economicamente interessanti superato un certo valore di produzione di idrogeno, poiché il costo di pareggio economico si abbassa notevolmente fino ad arrivare ad un punto in cui il costo rimane pressoché costante.

Un altro punto di vista molto interessante, risulta essere l'osservazione del peso dei costi sul valore di bilancio dell'idrogeno. Adottando il valore di potenza installata di 1800kW, il costo di bilancio risulta essere pari a 13.0398 €/kg_{H2}. Assumendo tali dati, è possibile ricavare i pesi ed i valori dei costi di investimento (CAPEX) e dei costi variabili (OPEX). In quest'ultimi ricado anche i costi relativi all'acqua, in quanto il suo solo costo ricopre meno dell'1% del totale.

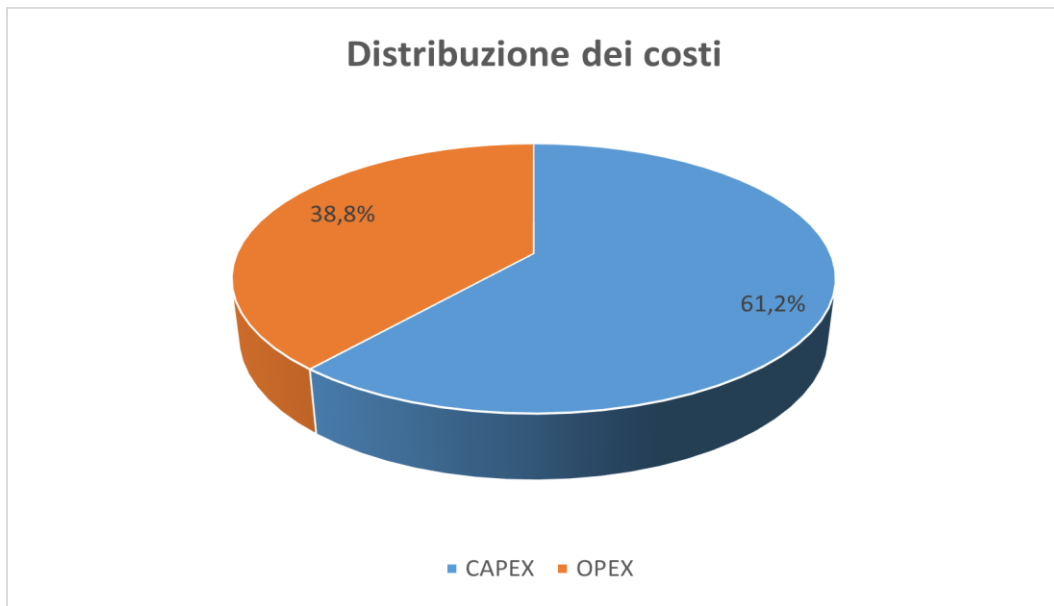


Figura 18 - Distribuzione dei costi sul valore di bilancio dell'idrogeno

Come si può vedere in Figura 18 il costo maggiore è ricoperto dall'onere di investimento, mentre l'ammontare dei costi operativi è nettamente inferiore. Questo è in accordo con la scelta progettuale di coprire l'intero fabbisogno di energia elettrica con un impianto fotovoltaico, il quale fa sì che il consumo elettrico non influisca sui costi operativi.

Conclusione

Il cambiamento climatico sta danneggiando irreparabilmente il pianeta, e la transizione energetica risulta essere un passo necessario ed obbligatorio che bisogna compiere nel tempo più breve possibile. Questo va in forte contrasto con le dinamiche reali del mercato e del panorama energetico che caratterizza la nostra società. Una delle vie più semplici percorribili è la generazione di biocarburanti i quali permettano alle tecnologie basate su energie fossili, di poter essere alimentati da combustibili che abbiano un impatto minore sull'ambiente. In quest'ottica è stato analizzato un impianto di upgrading atto alla produzione di biometano avanzato e idrogeno verde.

Per quanto riguarda il processo di produzione di quest'ultimo, è stato analizzato la potenza dell'elettrolisi dedicata con il fine di individuare la configurazione più vantaggiosa.

In primo luogo, sono state analizzate le tecnologie di elettrolisi presenti sul mercato, tra queste si è contraddistinta la tecnologia alcalina in quanto, essendo maggiormente indicata per la produzione continua, ed essendo la più comunemente utilizzata, è caratterizzata da un prezzo inferiore rispetto alle concorrenti.

In secondo luogo, è stata individuata la tecnologia di metanazione TREMP, la quale risulta essere il sistema più maturo e permette di avere una buona efficienza di conversione del metano. Infatti, permette la possibilità di operare con una buona gestione delle temperatura e con pressioni elevate favorendone il processo di metanazione.

Conseguentemente alla necessità di avere alte pressioni nei prodotti della metanazione, la frazione del metano entrante nell'impianto contenuto nel biogas, è estratta in un sistema basato sulla tecnologia Pressure swing adsorption il quale sfruttando le alte pressioni di lavoro favorire indirettamente il processo di conversione.

Al fine di produrre dei combustibili pienamente rinnovabili, l'alimentazione dell'energia elettrica dell'impianto è fornita attraverso un impianto fotovoltaico dedicato. Questo attuando lo scambio sul posto permette di alimentare costantemente l'impianto.

A seguito della scelta dei componenti necessari al funzionamento dell'impianto, sono stati analizzati i flussi energetici che lo caratterizzano. Il biogas prodotto da un impianto esterno, alimenta il sistema di PSA il quale separa la prima frazione di biometano e la restante parte di anidride carbonica che alimenta il metanatore. Per attivare la reazione di metanazione è necessario un flusso di idrogeno il quale viene prodotto da una cella alcalina. Questa viene volontariamente assunta sovradimensionata per generare una produzione di idrogeno da inserire nel mercato della mobilità. L'alimentazione elettrica di tutto l'impianto è fornita

grazie ad un impianto fotovoltaico che consente di qualificare i due vettori energetici, come completamente rinnovabili. Il biometano ottenuto, sia direttamente dal biogas che tramite il processo di metanazione, viene immesso in rete, la quale ne determina il prezzo di vendita. Viene così analizzato il costo di produzione dell'idrogeno per valutarne la competitività economica nel mercato.

Infine, a fronte dei risultati ottenuti, è possibile affermare che il costo di produzione dell'idrogeno è inversamente proporzionale alla potenza dedicata alla produzione dello stesso. Tuttavia, questa tecnologia risulta ancora lontana dalla convenienza economica, poiché anche con un'alta potenza di elettrolisi installata il costo di produzione del metano risulta molto distante dal prezzo di mercato dell'idrogeno.

D'altro canto, in questo studio è stato evidenziato che il prezzo del metano costituisce un fattore decisivo per la riuscita economica dell'impianto. Immettendo, infatti, questo componente in rete, il suo valore è determinato da quello del mercato di destinazione. Dunque, con un incremento di questo importo, l'economicità dell'impianto migliora.

Si precisa inoltre che in questo studio non sono stati presi in considerazione eventuali sovvenzioni destinate agli impianti di produzione di energie verdi. Pertanto, rimane aperta una possibilità di realizzazione impiantistica, dal momento che tali agevolazioni permettono di abbattere notevolmente i costi di investimento.

Lista delle Figure

Figura 1 - Global temperature trend monitor[57]	5
Figura 2 – Schema di funzionamento cella alcalina [58]	9
Figura 3 – Schematizzazione di una cella alcalina unipolare	10
Figura 4 - Schematizzazione di una cella alcalina bipolare	10
Figura 5 - Schematizzazione di una cella PEM	11
Figura 6 - Rappresentazione schematica (in sezione) di una cella di elettrolisi dell'acqua PEM: 1 - membrana rinforzata in PTFE, 2/2' - strati catalitici, 3/3' - strati porosi di trasporto, 4/4' - distanziatori e distruttori di flusso, 5/5' piastre finali [15]	12
Figura 7 - Dipendenza della reazione di elettrolisi dell'acqua dalla temperatura	14
Figura 8 - Schema di funzionamento SOEC [58]	15
Figura 9 - Conversione del metano vs pressione parziale del CO nei reagenti; 525 K, GHSV = 30000 h ⁻¹ , 140 kPa pressione totale, 5,6 kPa H ₂ , 1.4 kPa CO ₂ , bilanciato con N ₂ [26]	17
Figura 10 - influenza di pressione e temperatura sulla metanazione del CO (a), dalla sua selettività del CH ₄ (b), della resa di CH ₄ (c) e e della resa di carbonio solido (d) [59]	18
Figura 11 - effetto della temperatura e pressione sulla metanazione della CO ₂ : (a) conversione della CO ₂ , (b) selettività del CH ₄ , e (c) resa del CH ₄ [59]	20
Figura 12 - Esempio di configurazione di un metanatore TREMP [28]	22
Figura 13 - Curva di equilibrio della metanazione in un reattore a TREMP [32]	23
Figura 14 - Tipico recupero di calore dagli impianti di metanazione	28
Figura 15 - Impianti europei di upgrading del biogas e la loro tecnologia adottata[35]	31
Figura 16 - Livelli dei Capital Cost [22]	52
Figura 17 - Valutazione del costo di pareggio dell'idrogeno per l'impianto	65
Figura 18 - Distribuzione dei costi sul valore di bilancio dell'idrogeno	67

Lista delle Tabelle

Tabella 1 - Equilibrio del CO nella metanazione della CO ₂ , 140-175 kPa, 4% H ₂ , 1%CO ₂ , 30000-90000 h ⁻¹ [26]	17
Tabella 2 - Qualità del biometano: limiti ammissibili a confronto	36
Tabella 3 - Servizi di trasmissione e distribuzione: tariffe medie per tipologia di cliente (in c€/kWh, con componenti UC3 e UC6 incluse) [60]	49
Tabella 4 - servizio di misura: tariffe medie per tipologia di cliente (in c€/kWh) [60]	49
Tabella 5 - Costi medi di approvvigionamento ai clienti non-domestici nel 2020 per livello di tensione (quantità di energia in GWh, numero di prelievo in migliaia e prezzi in €/MWh) [60]	50
Tabella 6 – Tariffe acqua [61]	51
Tabella 7 - Process contingency	55
Tabella 8 - Incentivi del biometano dal GSE	58
Tabella 9 - Valori di impianto	64

Fonti

- [1] Hydrogen Council, “Hydrogen Insights,” no. February, p. 58, 2021, [Online]. Available: <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2021/02/Hydrogen-Insights-2021.pdf>
- [2] S. Trasatti, “Water electrolysis: who first?,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 476, no. 1, pp. 90–91, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00364-2.
- [3] “Romanticism and the Sciences - Google Libri.” https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=0jc4AAAIAAJ&oi=fnd&pg=PR13&dq=Romanticism+and+the+sciences&ots=3CWHIu_NY4&sig=ZXE3qLimfcSXqeF3vm72KX4Y_8E&redir_esc=y#v=onepage&q=Romanticism%20and%20the%20sciences&f=false (accessed Aug. 22, 2021).
- [4] M. Paidar, V. Fateev, and K. Bouzek, “Membrane electrolysis—History, current status and perspective,” *Electrochimica Acta*, vol. 209, pp. 737–756, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2016.05.209.
- [5] “Power to Gas for Future Renewable based Energy Systems Modeling of Integrated Energy Systems with Power to Gas Operation of Integrated Energy Systems with Power to Gas Planning of Integrated Energy Systems with Power to Gas,” 2021, doi: 10.1049/iet-rpg.2021.0002.
- [6] “Piattaforma strategica Power to Gas - Agenzia tedesca per l’energia (dena).” <https://www.dena.de/themen-projekte/projekte/energiesysteme/strategieplattform-power-to-gas/> (accessed Aug. 22, 2021).
- [7] “COMMERCIALISATION OF ENERGY STORAGE IN EUROPE”.
- [8] “Study on development of water electrolysis in the EU Final Report E4tech Sàrl with Element Energy Ltd for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking,” 2014, Accessed: Aug. 22, 2021. [Online]. Available: www.e4tech.com
- [9] A. Buttler and H. Spliethoff, “Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2440–2454, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.09.003.
- [10] “Pre-investigation of water electrolyzers.” <https://www.yumpu.com/en/document/view/4104988/pre-investigation-of-water-electrolysers> (accessed Sep. 30, 2021).

- [11] G. Heremans, T. Bosserez, J. A. Martens, and J. Rongé, “Stability of vapor phase water electrolysis cell with anion exchange membrane,” *Catalysis Today*, vol. 334, pp. 243–248, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.CATTOD.2018.10.007.
- [12] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, “An overview of hydrogen production technologies”, doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [13] M. Schalenbach, O. Kasian, and K. J. J. Mayrhofer, “An alkaline water electrolyzer with nickel electrodes enables efficient high current density operation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 27, pp. 11932–11938, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.04.219.
- [14] “Scopus - Document details - Hydrogen generator based on electrolysis of the alkaline element with a dynamic water flow | Signed in.” <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85083305764&origin=inward> (accessed Aug. 23, 2021).
- [15] “PEM Water Electrolysis - Dmitri Bessarabov, Pierre Millet - Google Libri.” https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=UACqDQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=NgNG_Ksizr&sig=23FZliXUQFSUx7l_meUaRZhLcz0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed Aug. 24, 2021).
- [16] R. J. Davenport, F. H. Schubert, and D. J. Grigger, “Space water electrolysis: space station through advanced missions,” *Journal of Power Sources*, vol. 36, no. 3, pp. 235–250, Dec. 1991, doi: 10.1016/0378-7753(91)87004-U.
- [17] L. Allidières, A. Brisse, P. Millet, S. Valentin, and M. Zeller, “On the ability of pem water electrolyzers to provide power grid services,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 20, pp. 9690–9700, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.11.186.
- [18] A. Villagra and P. Millet, “An analysis of PEM water electrolysis cells operating at elevated current densities,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 20, pp. 9708–9717, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.11.179.
- [19] I. Dincer and C. Acar, “Smart energy solutions with hydrogen options,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 18, pp. 8579–8599, May 2018, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.03.120.
- [20] L. Yang, P. Xie, R. Zhang, Y. Cheng, B. Cai, and R. Wang, “HIES: Cases for hydrogen energy and I-Energy,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 56, pp. 29785–29804, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.03.056.

- [21] S. A. Grigor'ev, M. M. Khaliullin, N. v. Kuleshov, and V. N. Fateev, "Electrolysis of Water in a System with a Solid Polymer Electrolyte at Elevated Pressure," *Russian Journal of Electrochemistry* 2001 37:8, vol. 37, no. 8, pp. 819–822, 2001, doi: 10.1023/A:1016735003101.
- [22] "Hydrogen Production Technologies - Google Libri." https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=IV5zDgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA231&ots=9llhzmtWOr&sig=XxhVw5RSI7Of88ul-BRebM5CMM0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed Oct. 01, 2021).
- [23] D. Ferrero, A. Lanzini, M. Santarelli, and P. Leone, "A comparative assessment on hydrogen production from low- and high-temperature electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 9, pp. 3523–3536, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2013.01.065.
- [24] A. Brisse and J. Schefold, "High Temperature Electrolysis at EIFER, Main Achievements at Cell and Stack Level," *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 53–63, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2012.09.008.
- [25] S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov, and P. Millet, "Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 49, pp. 26036–26058, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.03.109.
- [26] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel," *Journal of Catalysis*, vol. 77, no. 2, pp. 460–472, Oct. 1982, doi: 10.1016/0021-9517(82)90186-5.
- [27] F. Goodarzi *et al.*, "Methanation of CO₂ over Zeolite-Encapsulated Nickel Nanoparticles".
- [28] S. Rönsch *et al.*, "Review on methanation – From fundamentals to current projects," *Fuel*, vol. 166, pp. 276–296, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.FUEL.2015.10.111.
- [29] C. Wix, I. Dybkjaer, H. Topsøe, L. Denmark, and N. R. Udengaard, "Coal-To-SNG: The Methanation Process".
- [30] E. Giglio, "Modeling of High Temperature Electrolysis and Methanation processes for Synthetic Natural Gas Production," p. 157, 2019.
- [31] G. A. Mills and F. W. Steffgen, "Catalysis Reviews : Science and Engineering Catalytic Methanation," *Catalysis Reviews*, vol. 8, no. 1, pp. 159–210, 1974.

- [32] J. Poulsen, “From Coal to clean energy,” *Haldor-Topsoe*.
- [33] D. L. Trimm, “The Formation and Removal of Coke from Nickel Catalyst,” <http://dx.doi.org/10.1080/03602457708079636>, vol. 16, no. 1, pp. 155–189, Jan. 2007, doi: 10.1080/03602457708079636.
- [34] J. Niesner, D. Jecha, and P. Stehlik, “Biogas Upgrading Technologies: State of Art Review in European Region,” vol. 35, 2013, doi: 10.3303/CET1335086.
- [35] “Plant Lists - IEA Bioenergy Task 37.” <https://task37.ieabioenergy.com/plant-list.html> (accessed Sep. 29, 2021).
- [36] P. M. Santarelli, A. Lanzini, and M. Gandiglio, “Slides: Poly-generation and advanced energy systems, Politecnico di Torino,” pp. 2–3, 2019.
- [37] S. B. Walker *et al.*, “Upgrading biogas produced at dairy farms into renewable natural gas by methanation,” *International Journal of Energy Research*, vol. 42, no. 4, pp. 1714–1728, 2018, doi: 10.1002/er.3981.
- [38] A. Lanzini, T. G. Kreutz, E. Martelli, and M. Santarelli, “Energy and economic performance of novel integrated gasifier fuel cell (IGFC) cycles with carbon capture,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 26, pp. 169–184, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.IJGGC.2014.04.028.
- [39] M. Minutillo, A. Perna, A. Forcina, S. di Micco, and E. Jannelli, “Analyzing the levelized cost of hydrogen in refueling stations with on-site hydrogen production via water electrolysis in the Italian scenario,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 26, pp. 13667–13677, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.11.110.
- [40] Energistyrelsen, “Technology data - Energy storage,” *Energinet*, vol. 148, pp. 148–162.
- [41] D. Apostolou, P. Casero, V. Gil, and G. Xydis, “Integration of a light mobility urban scale hydrogen refuelling station for cycling purposes in the transportation market,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 7, pp. 5756–5762, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.11.047.
- [42] C. Breyer, E. Tsupari, V. Tikka, and P. Vainikka, “Power-to-Gas as an Emerging Profitable Business Through Creating an Integrated Value Chain,” *Energy Procedia*, vol. 73, pp. 182–189, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2015.07.668.

- [43] J. Theis, “Quality Guidelines for Energy Systems Studies: Cost Estimation Methodology for NETL Assessments of Power Plant Performance - Feb 2021,” Feb. 2021, doi: 10.2172/1567736.
- [44] S. Michailos, M. Walker, A. Moody, D. Poggio, and M. Pourkashanian, “A techno-economic assessment of implementing power-to-gas systems based on biomethanation in an operating waste water treatment plant,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 1, p. 104735, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2020.104735.
- [45] L. Rossi, C. Ricerche, P. Animalì, and R. Emilia, “IL DIGESTATO IL DIGESTATO Caratteristiche e norme per l’uso agronomico Caratteristiche e norme per l’uso agronomico”.
- [46] S. Michailos, M. Walker, A. Moody, D. Poggio, and M. Pourkashanian, “Biomethane production using an integrated anaerobic digestion, gasification and CO₂ biomethanation process in a real waste water treatment plant: A techno-economic assessment,” *Energy Conversion and Management*, vol. 209, p. 112663, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2020.112663.
- [47] K. A. Subramanian, V. C. Mathad, V. K. Vijay, and P. M. V. Subbarao, “Comparative evaluation of emission and fuel economy of an automotive spark ignition vehicle fuelled with methane enriched biogas and CNG using chassis dynamometer,” *Applied Energy*, vol. 105, pp. 17–29, May 2013, doi: 10.1016/J.APENERGY.2012.12.011.
- [48] F. G. Albrecht, D. H. König, N. Baucks, and R. U. Dietrich, “A standardized methodology for the techno-economic evaluation of alternative fuels – A case study,” *Fuel*, vol. 194, pp. 511–526, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.FUEL.2016.12.003.
- [49] H. Böhm, A. Zauner, S. Goers, R. Tichler, and P. Kroon, “Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimization: Report on experience curves and economies of scale,” no. 691797, 2018.
- [50] Ø. Ulleberg and R. Hancke, “Techno-economic calculations of small-scale hydrogen supply systems for zero emission transport in Norway,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 2, pp. 1201–1211, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.05.170.
- [51] “DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record 9013: Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs,”

- 2009, Accessed: Oct. 02, 2021. [Online]. Available: http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen_publications.html#h2_storage
- [52] A. Nicita, G. Maggio, A. P. F. Andaloro, and G. Squadrito, “Green hydrogen as feedstock: Financial analysis of a photovoltaic-powered electrolysis plant,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 20, pp. 11395–11408, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.02.062.
- [53] “EARLY BUSINESS CASES FOR H2 IN ENERGY STORAGE AND MORE BROADLY POWER TO H2 APPLICATIONS Industry associations,” 2017.
- [54] J. Gorre, F. Ortloff, and C. van Leeuwen, “Production costs for synthetic methane in 2030 and 2050 of an optimized Power-to-Gas plant with intermediate hydrogen storage,” *Applied Energy*, vol. 253, p. 113594, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.APENERGY.2019.113594.
- [55] “Land in Europe: prices, taxes and use patterns — European Environment Agency.” <https://www.eea.europa.eu/publications/land-in-europe> (accessed Oct. 02, 2021).
- [56] “MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO,” 2014.
- [57] “How close are we to reaching a global warming of 1.5°C? | Copernicus.” <https://climate.copernicus.eu/how-close-are-we-reaching-global-warming-15dege> (accessed Oct. 03, 2021).
- [58] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Few, “Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 52, pp. 30470–30492, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.10.045.
- [59] Jiajian Gao *et al.*, “A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas,” *RSC Advances*, vol. 2, no. 6, pp. 2358–2368, Feb. 2012, doi: 10.1039/C2RA00632D.
- [60] “RELAZIONE ANNUALE STATO DEI SERVIZI 2020”.
- [61] “Segreteria Tecnico Operativa Conferenza dei Sindaci ATO 2 Lazio Centrale Roma”.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare in primis il prof. Massimo Santarelli, per avermi dato l'opportunità di approfondire una tematica di enorme interesse, rivelatasi col procedere del lavoro.

Un profondo ringraziamento va all'ing. Domenico Ferrero, all'ing. Paolo Marocco e all'ing. Simelys Pris Hernandez Ribullen, per avermi seguito e stimolato al fine di perseguire un continuo miglioramento del lavoro svolto ed il cui aiuto si è rilevato fondamentale per affrontare correttamente argomenti con i quali non avevo particolare confidenza.

Ringrazio Giuditta per il supporto indispensabile fornitomi, il quale nonostante le varie problematiche non è mai mancato.

Un ringraziamento va anche a Luca per il prezioso aiuto che mi ha fornito.

Un caloroso saluto va a Matteo, Giovanni, Stefano, Andrea e Pasquale, la cui presenza ed amicizia è stata una costante e soprattutto essenziale nella vita universitaria condividendo divertimenti e fatiche fra le mura del Politecnico di Torino.

Un ulteriore caloroso saluto va ai miei "amici primi", i quali fin dall'infanzia, chi prima chi dopo, mi dimostrano sempre la loro profonda amicizia.

Infine, un sentito ringraziamento lo devo ai miei genitori Lina ed Aldo e a mia sorella Michela, per avermi supportato e aver creduto in me in questi anni, anche nei momenti più avversi.