



Ricerca di Sistema elettrico

## Attività sperimentale di produzione di SNG

C. Bassano, P. Deiana, M. Subrizi, A. Assettati,  
A. Grasso, G. Guidarelli

Report RdS/PAR2016/201

## ATTIVITÀ SPERIMENTALE DI PRODUZIONE DI SNG

C. Bassano, P. Deiana, M. Subrizi, A. Assettati, A. Grasso, G. Guidarelli (ENEA)

Settembre 2017

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon'

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon' - Utilizzo della CO<sub>2</sub> per la produzione di combustibili e "chemicals"

Obiettivo: d.1. *Utilizzo di CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> per la produzione di SNG e contemporanea produzione di energia elettrica*

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
2 IL PROCESSO DI PRODUZIONE DEL GAS NATURALE SINTETICO (SNG).....	8
2.1 LA PRODUZIONE DI SNG.....	8
2.2 L’SNG PRODOTTO DAL POWER TO GAS.....	9
2.2.1 <i>Il Power to Gas</i> .....	10
2.2.2 <i>La maturità tecnologica del Power to Gas</i> .....	14
2.3 LE TECNOLOGIE DI PRODUZIONE DI SNG.....	16
2.3.1 <i>Le reazioni di sintesi del SNG</i> .....	16
2.4 PRINCIPALI PROCESSI E TECNOLOGIE.....	17
2.4.1 <i>Reattori a letto fisso</i> .....	17
2.4.2 <i>Reattori a letto fluidizzato</i> .....	17
2.4.3 <i>Reattori trifasici</i> .....	18
3 PROGETTO E REALIZZAZIONE DI UN PROTOTIPO DI PRODUZIONE DI SNG CON REATTORE A FASCIO TUBIERO ....	19
4 ATTIVITÀ SPERIMENTALE SU REATTORE A FASCIO TUBIERO .....	22
5 CONCLUSIONI.....	26
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	26
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	27

## Sommario

Il presente Rapporto descrive le attività svolte nell'ambito del progetto di Ricerca di Sistema, Piano Annuale di Realizzazione 2016.

La trasformazione energetica prevista dalle recenti conferenze internazionali sul clima (COP23) include tra le misure da adottare la decarbonizzazione del sistema energetico che comporta l'attuazione di nuove politiche energetiche, ambientali, sociali ed economiche ed un coinvolgimento della R&S per lo sviluppo di tecnologie 'low carbon' per la loro diffusione. Le misure che consentono di velocizzare la transizione verso un sistema energetico de-carbonizzato prevedono: l'adozione di tecnologie che consentono la conversione della CO<sub>2</sub> emessa da impianti sia industriali che di generazione di energia elettrica in combustibili di varia natura o chemicals, lo sviluppo di nuovi combustibili e l'adozione di quote maggiori di energia elettrica da fonti rinnovabili. In questo contesto i sistemi di accumulo energetico, "Energy Storage", sono oggetto di un crescente interesse nel settore elettrico dove le rinnovabili, per definizione poco programmabili, stanno raggiungendo e raggiungeranno percentuali di mercato sempre più alte. In tale ambito si inseriscono i sistemi di accumulo o storage che immagazzinano il surplus di energia elettrica qualora la rete di trasmissione non risulti idonea a smaltire in sicurezza tutta la potenza generata dalle fonti rinnovabili. Tra le tecnologie di Energy Storage il "power to gas" consente di immagazzinare sotto forma chimica il surplus di energia elettrica producendo H<sub>2</sub>, mediante un elettrolizzatore, e SNG (Synthetic Natural Gas) qualora l'H<sub>2</sub> prodotto venga fatto reagire con la CO<sub>2</sub>.

La produzione del gas naturale sintetico presenta il vantaggio di un suo utilizzo con mezzi ampiamente disponibili sul mercato e la possibilità di essere immesso nelle esistenti infrastrutture di trasporto/stoccaggio. Da questo contesto si evince la sinergia tra il processo di metanazione, oggetto dell'attività di ricerca, e la tecnologia power to gas.

L'obiettivo finale dell'attività di ricerca sul processo di metanazione è quello di migliorare la competitività economica rispetto ai competitors (Gas Naturale e GPL) e ridurre l'utilizzo di "materie prime" ed energia.

L'attività di quest'annualità basandosi sulle competenze acquisite nelle annualità precedenti ha visto la realizzazione di un prototipo sperimentale, per lo studio del processo di metanazione, alloggiato su uno skid, opportunamente allestito per testare, in differenti condizioni operative, il processo al fine di valutarne le prestazioni anche per una sua implementazione nel settore del "Power to gas".

Il prototipo è composto da un reattore multitubolare in scala pilota da circa 1 m<sup>3</sup>/h di prodotto ed è caratterizzato dal fatto di essere alloggiato su di uno skid mobile, facilmente trasportabile su di un camion.

Sono stati, pertanto, effettuati dei test di produzione di SNG a partire da miscele di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> con l'utilizzo di catalizzatori di natura commerciale a base di Ru supportato su allumina, inserito nei sette tubi del reattore. Si è testato il reattore utilizzando tutti i sette tubi disponibili. Il test ha confermato che la resa in metano aumenta con l'incremento della pressione, passando da valori di 41 % vol di CH<sub>4</sub> nei prodotti a 0,5 barg a valori quasi del 68 % vol. a 5 barg. Pressioni di 5 barg e temperature nel range di 300-330 °C hanno consentito di ottenere, in volume in un solo passaggio, concentrazioni in metano con valori elevati (dell'ordine del 67 % vol.). Durante questa fase del test i profili di temperatura nei sette tubi si sono mantenuti perlopiù costanti in un range di valori tra i 300-330 °C, testimonianza di un buon controllo del processo.

Un ulteriore risultato dell'attività sperimentale è stato quello relativo ad un approfondimento della conoscenza della gestione del processo dal punto di vista del controllo della temperatura; si è infatti pervenuti ad una situazione di gestione auto termica del processo, in quanto il reattore è stato esercito in condizioni adiabatiche. L'attività condotta ha consentito di acquisire maggiori conoscenze sul processo di metanazione che è stato condotto su una scala maggiore rispetto allo stato dell'arte che vede perlopiù lo sviluppo di studi su scala di laboratorio.

Il proseguo delle attività prevede: l'upgrading del set up sperimentale, mediante acquisizione di nuova componentistica (quale rampe gas e massici, condensatore del contenuto di acqua nel gas prodotto, torcia di smaltimento del gas prodotto, misuratore del metano), la valutazione delle rese del processo con miscele contenenti diverse concentrazioni di CO<sub>2</sub> e idrogeno, la valutazione dell'influenza della diluizione del

catalizzatore, nonché test sperimentali su altre tipologie di catalizzatori. Si studieranno inoltre altre modalità di gestione degli aspetti termici del processo.

## 1 Introduzione

Come indicato dalle recenti conferenze internazionali sul clima COP22 e COP23 e dalla Strategia Energetica Nazionale per realizzare una riduzione media delle emissioni al 2030 del 40% (su valori del 1990) è necessaria una radicale trasformazione energetica dei paesi membri, inclusa l'Italia. Questo implica un'attenta analisi del sistema energetico per indirizzare e costruire un nuovo sistema che sia ambientalmente ed economicamente sostenibile. La trasformazione energetica include la decarbonizzazione del sistema energetico che comporta l'attuazione delle politiche energetiche migliori, ambientali, sociali ed economiche per dare un forte impulso alle attività di R&S di tecnologie 'low carbon' ed alla loro diffusione. Tra le misure che consentono di velocizzare la transizione verso un sistema energetico de-carbonizzato vi è l'adozione sempre maggiore di tecnologie CCUS (Carbon Capture Utilization and Storage) per l'abbattimento delle emissioni di CO<sub>2</sub> provenienti da impianti a fossili e dall'industria energivora, lo sviluppo di nuovi combustibili, l'adozione di quote maggiori di energia elettrica da fonti rinnovabili. Si dovrà inoltre affrontare i problemi di stabilità delle reti di distribuzione dell'energia elettrica che derivano dal mix energetico tra impianti basati sulle rinnovabili ed impianti alimentati con combustibili fossili, già attualmente in atto, applicando e sviluppando le tecnologie di Energy Storage. Parallelamente alle attività di ricerca sullo storage della CO<sub>2</sub> si sono sviluppate recentemente attività di ricerca e sviluppo sull'utilizzo in varie forme della CO<sub>2</sub> (CCUS) con differenti valori di TRL a seconda della tecnologia studiata. La CO<sub>2</sub> può essere convertita, via riduzione con idrogeno, in una varietà di prodotti di natura sia chemicals che combustibili, che possono essere immessi sul mercato e coprire in parte il costo sostenuto per il processo. Già nel 1950 si indicava questa strada come una delle possibilità nell'ipotesi di una graduale riduzione delle riserve fossili. Attualmente la conversione di CO<sub>2</sub> in combustibili e "chemicals" ha già un suo elevato valore intrinseco e può giocare un importante ruolo anche nell'accumulo di energia ed in particolare nell'accumulo a lungo termine. L'obiettivo è quello di migliorare la competitività economica rispetto ai competitors (Gas Naturale e GPL) e ridurre l'utilizzo di "materie prime" ed energia.

In particolare per il suo utilizzo locale lo sviluppo di questa tecnologia consente di ottenere un prodotto a basso costo (50 €/MWh<sub>SNG</sub> – Fonte: CO<sub>2</sub> free SNG Final Report 2013, EUR 26209 Luxembourg: Publications Office of the European Union) rispetto al metano di rete approvvigionato mediamente a 58 €/MWh<sub>CH<sub>4</sub></sub> in Europa e a 70 €/MWh<sub>CH<sub>4</sub></sub> in Italia (Fonte Eurostat 2017) o ancor di più se il combustibile attualmente utilizzato è per lo più GPL ancora più costoso. Inoltre si avrebbe il beneficio economico di migliorare la sicurezza di approvvigionamento di gas diminuendo la dipendenza dall'estero. Questo potrebbe determinare una politica del prezzo del metano verso il ribasso determinata dalla presenza sul mercato di più operatori economici.

Ulteriori sviluppi del processo di produzione di SNG prevedono la sua applicazione nell'ambito del Power To Gas, dove il surplus di energia elettrica, tipico di alcune fonti rinnovabili a carattere aleatorio con una conseguente svalutazione del costo del kWh elettrico, viene convertito in uno stoccaggio di tipo chimico costituito da gas metano. La produzione di Synthetic Natural Gas (SNG) da CO<sub>2</sub> offre il vantaggio di generare un prodotto standardizzato che può essere immediatamente immesso in rete o stoccato per un utilizzo locale, ancor più a beneficio di quegli utenti localizzati in zone non servite dalla rete del metano in quanto ubicati in aree rurali o in isole minori.

Pertanto nella presente annualità, a proseguo di quanto svolto nelle passate annualità, al fine di studiare il processo di conversione della CO<sub>2</sub> in metano si è realizzato un prototipo composto da un reattore di metanazione multitubo in scala pilota da 1 m<sup>3</sup>/h di prodotto, completo di unità ausiliare di preriscaldamento reagenti, sistema di controllo dei principali parametri di processo (temperature, pressioni, portate...), e di sistema di preriscaldamento iniziale del reattore per raggiungere le condizioni operative. Il prototipo è alloggiato su uno skid carrellato e trainabile. L'apparato sperimentale è dotato di un sistema di analisi in continuo dei gas prodotti ed è equipaggiato con diverse termocoppie utili a monitorare l'andamento delle temperature. Una valvola a set point aggiustabile in remoto permette la misura e la regolazione della pressione e delle perdite di carico. I valori di temperatura vengono acquisiti in continuo mediante un sistema di acquisizione ad hoc predisposto.

Lo scopo dell'attività è stato quello di approfondire e studiare le problematiche legate alla reazione di metanazione da  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , individuando le condizioni di processo (ovvero pressione, temperatura e velocità spaziali) più idonee

L'insieme delle informazioni elaborate risulteranno utili alla progettazione ed alla conduzione di attività sperimentali su scala maggiore.

## 2 Il processo di produzione del gas naturale sintetico (SNG)

### 2.1 La produzione di SNG

Recentemente sono stati studiati diversi processi come alternative favorevoli alle tecnologie convenzionali nel campo della conversione energetica di carbone e biomasse [1]. In questo contesto si inserisce il rinnovato interesse per le tecnologie di conversione in gas naturale sintetico (SNG).

I processi di produzione di SNG generalmente includono nella configurazione di base dell'impianto una sezione di cattura della CO<sub>2</sub> come un processo strettamente integrato [2], dal momento che la rimozione di parte della CO<sub>2</sub> prodotta dal syngas è obbligatorio per soddisfare le specifiche richieste per il trasporto in gasdotti per il gas naturale. Molte configurazioni differenti possono essere previste dal punto di vista della rimozione del CO<sub>2</sub>. Ad esempio, sono possibili soluzioni tecnologiche per operare la cattura della CO<sub>2</sub> prima della sezione di metanazione, o viceversa a valle di questa sezione utilizzando la CO<sub>2</sub> come volano termico. Il rendimento di un impianto SNG si attesta al momento su valori intorno al 60%. Uno studio del DOE ha riportato efficienze di impianto pari al 60,4% per carbone bituminoso e pari al 59,4% per sub-bituminoso. Uno studio dell'Università del Kentucky calcola l'efficienza di un impianto SNG pari a circa il 60,1% senza la cattura di CO<sub>2</sub> e il 58,9% con la cattura di CO<sub>2</sub> (Gray et al. 2007).

L'utilizzo industriale della reazione di metanazione ha visto da lungo tempo la sua applicazione nei processi di produzione dell'ammoniaca dove è richiesta la purificazione del gas dal suo contenuto in CO. Altra applicazione è il settore delle celle combustibile di tipo PEM dove è necessario ridurre la concentrazione di CO ai livelli estremamente bassi (<50 ppm) per evitare l'avvelenamento degli elettrodi.

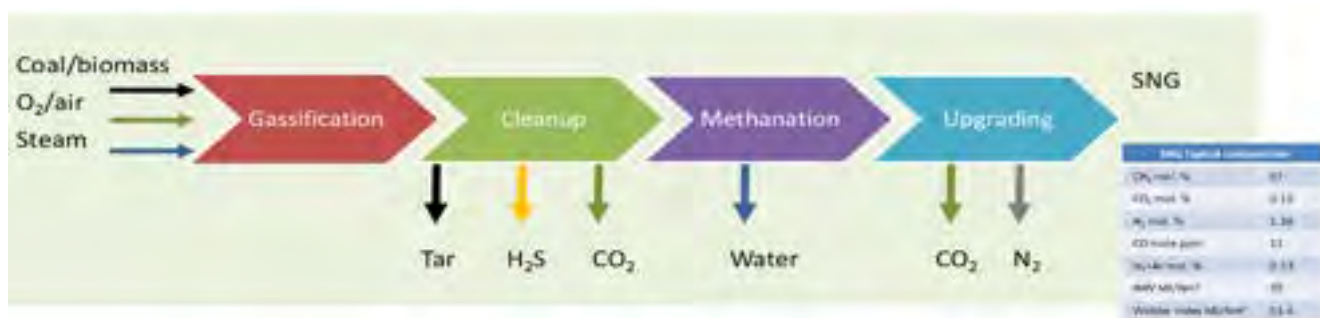


Figura 1. Esempio di una delle possibili filiere di produzione di Syntethic Natural Gas

Differenti impianti pilota di produzione di gas sintetico sono stati costruiti e solo un impianto di taglia industriale è attualmente in esercizio. Si tratta dell'impianto Great Plains Synfuels Plant (GPSP) in Beulah, North Dakota (USA) in esercizio da più di venti anni. L'impianto presenta più linee di conversione e converte lignite in molteplici prodotti ad alto valore di mercato. Il principale prodotto è gas naturale sintetico (1.53 bilioni Nm<sup>3</sup>/anno).

Tra le applicazioni di interesse del processo di metanazione vi è il settore dell'“Energy storage”, nello specifico nella tecnologia “power to gas”. Va indicato che i sistemi di accumulo energetico sono di recente oggetto di un crescente interesse nel settore elettrico dove le rinnovabili, per definizione poco programmabili, stanno raggiungendo e raggiungeranno percentuali di mercato sempre più alte.

In quest'ambito il surplus di energia elettrica caratteristico delle fonti rinnovabili viene utilizzato per produrre H<sub>2</sub> mediante un elettrolizzatore che andando a reagire con la CO<sub>2</sub> proveniente dal processo SNG, viene convertito in metano sintetico.



Questo aspetto, in un ottica di integrazione tra le differenti soluzioni che conducano ad un ottimizzazione del sistema energia, è stato recentemente sottolineato dall'IEA nel suo ultimo rapporto [3].

Tra i vantaggi dei processi SNG si possono evidenziare:

- Differenziazione delle fonti energetiche.
- Migliorare la sicurezza energetica.
- Integrazione con le tecnologie CCUS.
- Un mercato di utilizzo del metano diffuso ( pipeline o locale).
- Applicazione del processo nel power to gas.

## 2.2 L'SNG prodotto dal Power to Gas

L'Europa intende affrontare le grandi sfide del clima e dell'energia attraverso un grande programma di innovazione, Il SET Plan "Strategic Energy Technology Plan". Si tratta di uno strumento di supporto decisionale per la politica energetica europea, allo scopo di accelerare lo sviluppo della conoscenza e di promuovere lo sviluppo della scienza per raggiungere gli stessi obiettivi del Pacchetto Clima-Energia, contribuendo alla transizione verso un'economia a basse emissioni di carbonio entro il 2050. L'obiettivo finale del SET plan è quello di lanciare gli obiettivi della politica europea al 2020, 2030 e al 2050 per il clima e l'ambiente, consolidando allo stesso tempo la leadership europea nello sviluppo e nella diffusione globale delle tecnologie energetiche.

Tre sono i principali obiettivi, come indicati dall'EU Energy Roadmap 2050, che la politica energetica europea si prefigge di raggiungere: la sostenibilità del mercato energetico, la competitività del mercato energetico e la sicurezza dell'approvvigionamento. Il tutto nell'ottica di ridurre le emissioni di gas serra da 80% a 90 % rispetto ai livelli del 1990.

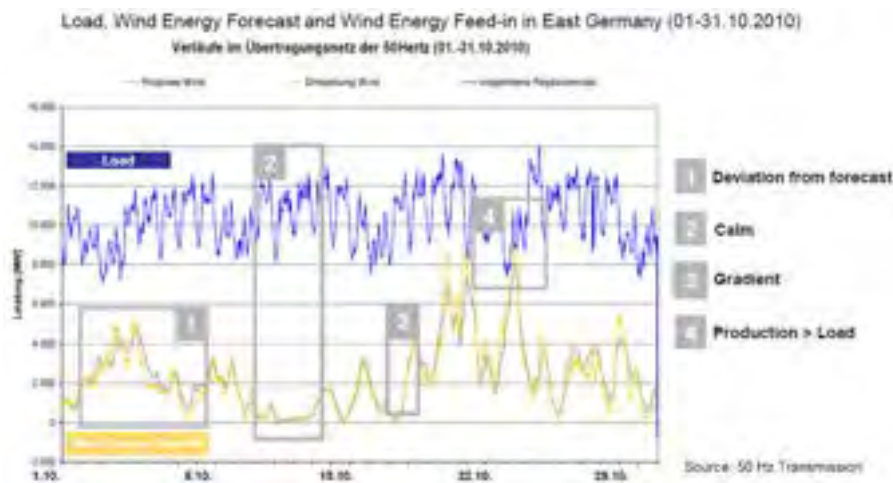


Figura 2. Esempio di sbilanciamento della rete in Germania nel 2010

Negli scenari delineati dall' Energy Roadmap 2050<sup>1</sup> la quota di energia rinnovabile (FER) aumenta notevolmente, per attestarsi come minimo al 55% del consumo finale lordo di energia nel 2050. E' quindi richiesto a lungo termine un adattamento dei sistemi energetici esistenti, in modo che la generazione delle

<sup>1</sup> <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2050-energy-strategy>

risorse rinnovabili possa essere coordinata con la domanda di energia elettrica, la disponibilità della rete esistente e le capacità di immagazzinamento.

Questo implica la necessità di adottare soluzioni tecnologiche che consentano di adeguarsi ad un sistema elettrico caratterizzato da una forte presenza di fonti rinnovabili (eolico, solare, biomasse, etc) che presentano la peculiarità di essere non programmabili nel tempo. In tale ambito si inseriscono i sistemi di accumulo o storage che immagazzinano il surplus di energia qualora la rete di trasmissione non risulti idonea a smaltire in sicurezza tutta la potenza generata dalle fonti rinnovabili non programmabili.

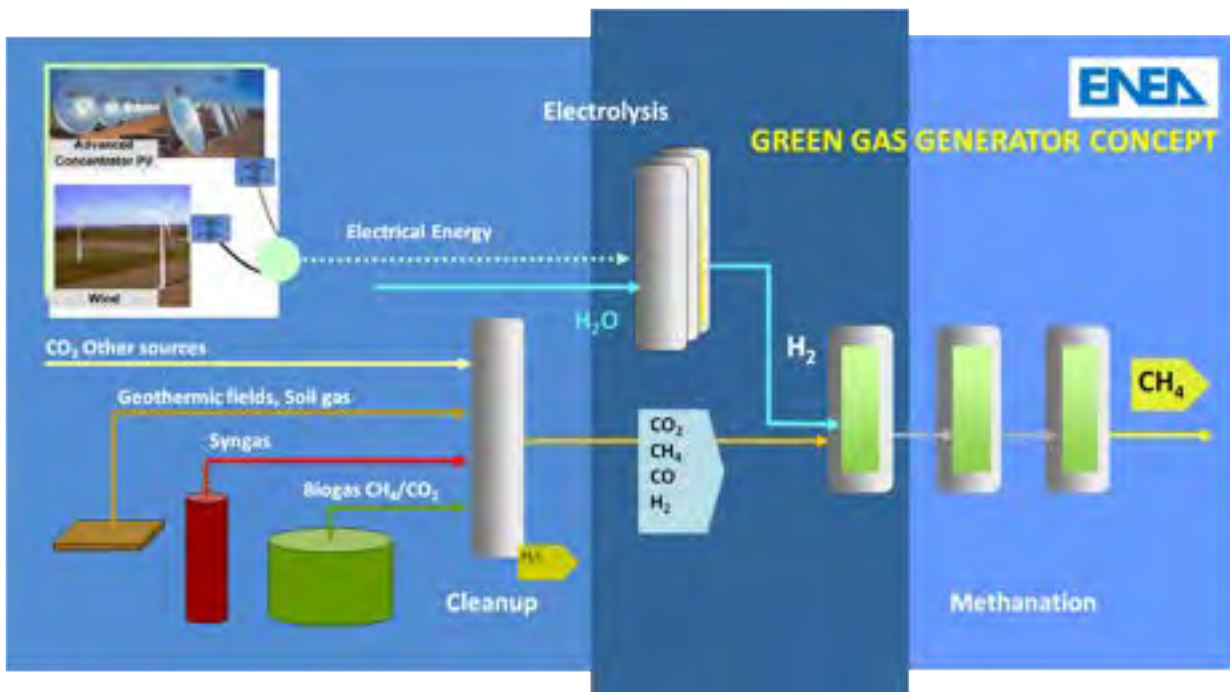


Figura 3. Esempio di sistema combinato per la produzione di SNG integrato con le rinnovabili attraverso il concetto del Power To Gas

Esistono molteplici tipologie di sistemi di accumulo, con maturità commerciale di differente livello, che si differenziano per l'applicazione ovvero possono fornire un servizio alla rete "in energia" (elevate autonomie) tipiche delle applicazioni di peak-shaving, oppure "in potenza" (elevate potenze per tempi brevi) adatti ad applicazioni di Power Quality. Conseguentemente a seconda del servizio di rete richiesto a seconda delle condizioni territoriali occorre selezionare la tecnologia più adatta.

### 2.2.1 Il Power to Gas

La tecnologia Power to gas prevede la conversione del surplus di energia elettrica in uno stoccaggio di tipo chimico costituito da idrogeno o metano. L'idrogeno, prodotto da un elettrolizzatore, può essere stoccato o utilizzato qualora vi siano disponibili utenti e mezzi di trasformazione idonei, oppure può essere convertito reagendo con la CO<sub>2</sub> in gas naturale sintetico (SNG) mediante la reazione di metanazione (2).

La produzione del gas naturale sintetico presenta il vantaggio di un suo utilizzo con mezzi ampiamente disponibili sul mercato e la possibilità di essere immesso nelle esistenti infrastrutture di trasporto/stoccaggio. Tuttavia la produzione di gas naturale sintetico prevede la presenza di una fonte di CO<sub>2</sub> che va quindi a limitare la localizzazione dell'impianto. Le rese del processo sono dell'ordine del 30-60 % [4] a seconda che si voglia riconvertire in energia elettrica il vettore gassoso ottenuto o si voglia utilizzare l'energia termica dello stesso.

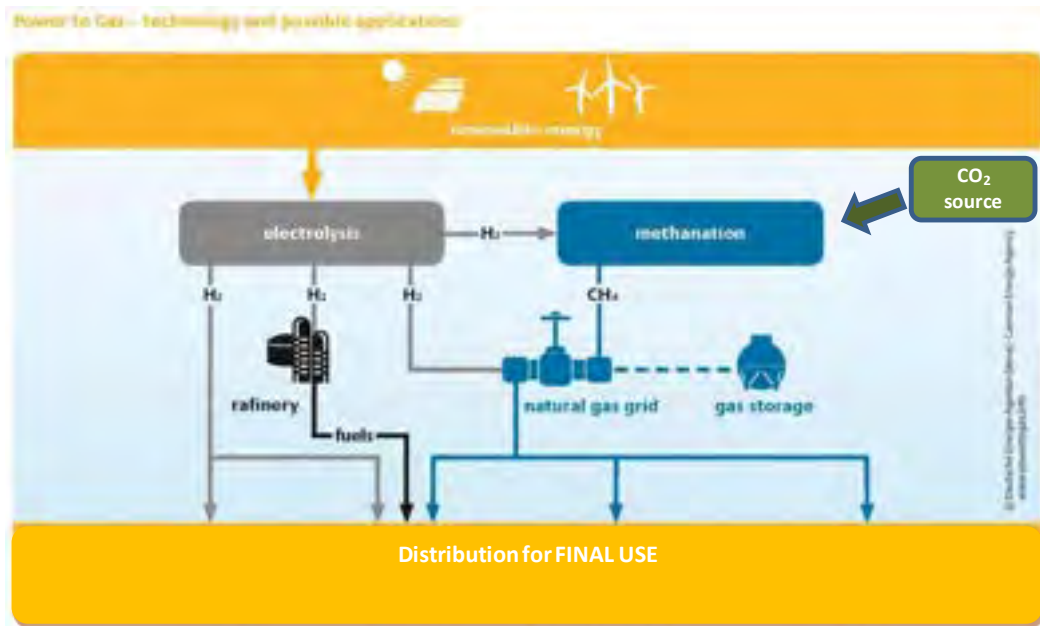


Figura 4. Schema generale della tecnologia P2G<sup>2</sup>

Generalmente l'efficienza dei sistemi Power to Gas con produzione di SNG aumenta quando viene utilizzato il calore rilasciato, per esempio per il teleriscaldamento o in impianti industriali vicini o per la rigenerazione delle ammine.

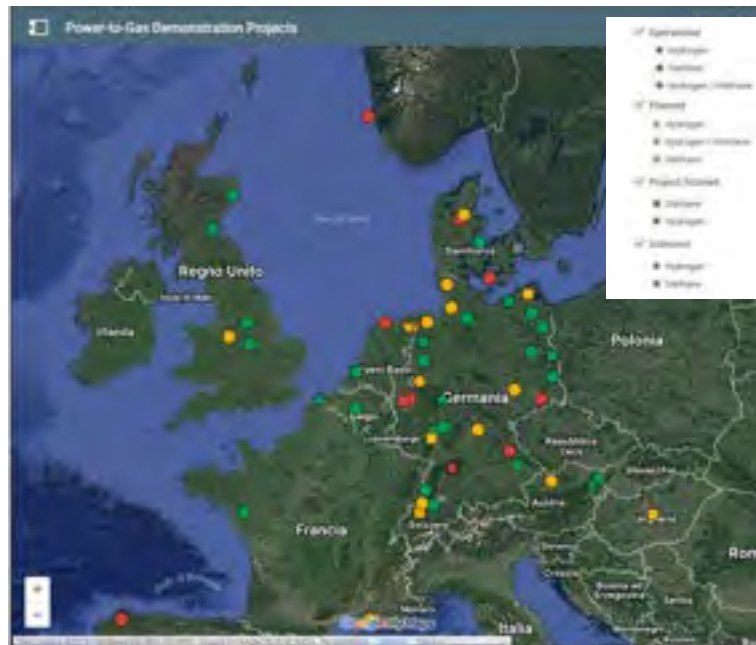


Figura 5. Distribuzione degli impianti P2G in Europa<sup>3</sup>

Gli impianti Power to Gas presentano il vantaggio di essere modulari e quindi facilmente scalabili e maggiormente flessibili. La dimensione di un impianto con sistema Power to Gas può variare da poche centinaia di kW fino a diverse centinaia di MW. Di conseguenza, ogni sistema deve essere settato e

<sup>2</sup> elaborato da [www.powertogas.info](http://www.powertogas.info)

<sup>3</sup> elaborato da [www.europeanpowertogas.com](http://www.europeanpowertogas.com)

progettato individualmente in relazione alle condizioni al contorno (presenza di una fonte di CO<sub>2</sub>, utilizzo del calore, utilizzo dell'ossigeno ecc.).

Attraverso l'eventuale costruzione decentrata di impianti Power to Gas a fianco degli impianti con produzione volatile, l'energia elettrica può essere immagazzinata sotto forma di metano utilizzata subito o immessa nella rete di distribuzione di gas naturale.

In accordo con i dati forniti dai gestori degli impianti attualmente in esercizio i costi di produzione del gas naturale sintetico sono dell'ordine 30-120 €/kWh<sub>SNG</sub> [5].

La produzione di SNG da fonti rinnovabili utilizzato nelle infrastrutture esistenti per il gas potrebbe svolgere un ruolo importante nel ridurre le emissioni di gas a effetto serra in Europa a zero entro la metà del secolo, secondo uno studio pubblicato oggi dall'iniziativa Gas for Climate. Una tale riduzione è necessaria per rispettare l'accordo di Parigi per mantenere il riscaldamento globale ben al di sotto dei 2 ° C, evitando pericolosi livelli di cambiamento climatico.

Iniziato a metà del 2017, il gruppo Gas for Climate è composto da sette principali società europee di trasporto del gas (Enagás, Fluxys Belgio, Gasunie, GRTgaz, Open Grid Europe, Snam e TIGF) e due associazioni del settore delle energie rinnovabili (European Biogas Association e Consorzio Italiano Biogas ). Gas for Climate è impegnata a raggiungere emissioni zero di gas a effetto serra nell'UE entro il 2050 e il gruppo ha commissionato a Ecofys uno studio sul ruolo futuro del gas in un sistema energetico a emissioni zero.

Il loro studio mostra che è possibile aumentare la produzione di gas rinnovabile tra oggi e il 2050 a oltre 120 miliardi di metri cubi all'anno, inclusi sia l'idrogeno rinnovabile che il biometano. Il potenziale del biometano si basa su uno scenario precoce e prudente sull'uso sostenibile del potenziale europeo della biomassa. L'utilizzo di questo gas rinnovabile potrebbero portare ad un risparmio circa 140 miliardi di euro all'anno entro il 2050.

Attualmente la distribuzione europea degli impianti è localizzata soprattutto in Germania, paese che si è fortemente impegnato nello sviluppo di questa tecnologia.

Relativamente al quadro normativo dell'SNG prodotto da fonte rinnovabili questo è stato disciplinato per la prima volta con l'approvazione del decreto interministeriale del 5 dicembre 2013 che disciplina le modalità di incentivazione del biometano immesso nella rete del gas naturale e con il decreto legislativo n. 28/11 che disciplina la sicurezza e l'efficienza tecnica nella gestione delle reti del gas.

**Tabella 1: Parametri di qualità per le componenti del PCS norma UNI/TR 11537**

Componente	Valori di accettabilità	Unità di misura
Metano	(*)	
Etano	(*)	
Propano	(*)	
Iso-butano	(*)	
Normal-butano	(*)	
Iso-pentano	(*)	
Normal-pentano	(*)	
Esani e superiori	(*)	
Azoto	(*)	
Ossigeno	≤ 0,6	% mol
Anidride Carbonica	≤ 3	% mol
Idrogeno	≤ 0.5	% Vol
Ossido di carbonio	≤ 0,1	% mol

\*Per tali componenti i valori di accettabilità sono intrinsecamente limitati dal campo di accettabilità dell'Indice di Wobbe.

**Tabella 2: Composti in tracce UNI/TR 11537**

Parametri	Valori di accettabilità	Unità di misura
Solfuro di idrogeno	≤ 6,6	mg/ Sm <sup>3</sup>
Zolfo da mercaptani	≤ 15,5	mg/ Sm <sup>3</sup>
Zolfo Totale	≤ 150	mg/ Sm <sup>3</sup>
Mercurio	≤ 1	μg/Sm <sup>3</sup>
Cloro	< 1	mg/ Sm <sup>3</sup>
Fluoro	< 3	mg/ Sm <sup>3</sup>

**Tabella 3: Proprietà fisiche UNI/TR 11537**

Proprietà	Valori di accettabilità	Unità di misura	Condizioni
Potere Calorifico Superiore	34,95 ÷ 45,28	MJ/Sm <sup>3</sup>	
Indice di Wobbe	47,31 ÷ 52,33	MJ/Sm <sup>3</sup>	
Densità relativa	0,5548 ÷ 0,8		
Punto di Rugiada dell'acqua	≤ -5	°C	Alla pressione di 7000 kPa relativi
Punto di Rugiada degli idrocarburi	≤ 0	°C	Nel campo di pressione 100 ÷ 7.000 kPa relativi
Temperatura max	< 50	°C	
Temperatura min	> 3	°C	

Con la delibera 46/2015/R/gas, “Direttive per le connessioni impianti di biometano alle reti del gas naturale e disposizioni in materia di determinazione delle quantità di biometano ammissibili agli incentivi”, l’Autorità per l’energia elettrica il gas e il sistema idrico ha dato corpo alle regole per la connessione degli impianti di produzione di biometano alle reti del gas naturale, a cui i gestori di rete dovranno adeguare i propri codici di rete, e alle disposizioni in materia di determinazione delle quantità di biometano ammissibili all’incentivazione.

Secondo l’allegato A della deliberazione 46/2015/R/gas “Direttive per le connessioni di impianti di biometano alle reti del gas naturale e disposizioni in materia di determinazione delle quantità di biometano ammissibili agli incentivi”

A tal fine, il biometano immesso in rete deve essere tecnicamente libero da tutte le componenti individuate nel rapporto tecnico UNI/TR 11537, in riferimento alle quali non sono già individuati normativamente i limiti massimi.

La regolamentazione per l’immissione nella rete nazionale del gas attende attualmente ancora l’approvazione di un nuovo decreto (al momento in fase di valutazione da parte della Commissione Europea).

### 2.2.2 La maturità tecnologica del Power to Gas

I componenti che vanno a comporre un impianto power to gas risultano caratterizzati da una maturità tecnologica di tipo commerciale essendo tecnologie ampiamente utilizzate dall'industria da anni. Tuttavia nel caso di un applicazione power to gas è essenziale che ciascuno di questi componenti (elettrolizzatore, reattore di metanazione etc) adotti gli accorgimenti tecnologici per rispondere in dinamico ed essere quindi flessibili al fine di seguire il carico intermittente di energia. Questo richiede degli adeguamenti della tecnologia che si può conseguentemente considerare ad un livello tecnologico TRL5-6.

Negli ultimi tempi, vi è stato un forte aumento del numero degli impianti dimostrativi di Power to Gas: essi si trovano principalmente in Germania, USA, Canada, Spagna e Regno Unito. Tra questi si nota una tendenza ad incrementare la potenza installata:

Al giorno d'oggi, in Europa sono in esercizio 13 impianti: presentano tutti configurazioni diverse e forniscono applicazioni di servizio differenti per soddisfare le esigenze di mercato; facendo riferimento al livello di maturità tecnologica, la maggior parte dei progetti P2G realizzati si trova a cavallo tra TRL 6 e 7. Solo due impianti, entrambi tedeschi, immettono il prodotto nella rete del gas naturale: Falkenhagen (idrogeno) e Werlte (metano). Gli altri alimentano stazioni di rifornimento o effettuano stoccaggio e riconversione locali (serbatoi + fuel cell).

La Germania è il leader europeo: il primo grande impianto dimostrativo per la produzione di P2G (capacità di 250 kW), è stato realizzato a Stoccarda dal Centro di Ricerca per l'Energia Solare e l'Idrogeno (ZSW) e inaugurato a ottobre 2012. Le esperienze maturate a Stoccarda sono servite da guida per la realizzazione dell'impianto su scala industriale (potenza di 6 MW) di Werlte, in Bassa Sassonia, concepito da SolarFuel per conto del marchio Audi (gruppo Volkswagen).

Per la prima volta, l'utilizzo del Power to Gas da parte delle famiglie si è avuto a Rozenburg, località olandese situata nel comune di Rotterdam, il 3 ottobre 2014. La DNV GL ha tecnologicamente sostenuto il gestore della rete gas olandese Stedin nella realizzazione dell'impianto, attraverso la definizione delle linee guida di progetto per l'ingegneria, convalidando la tecnologia scelta e garantendo il rispetto delle norme per l'iniezione del gas nella rete.

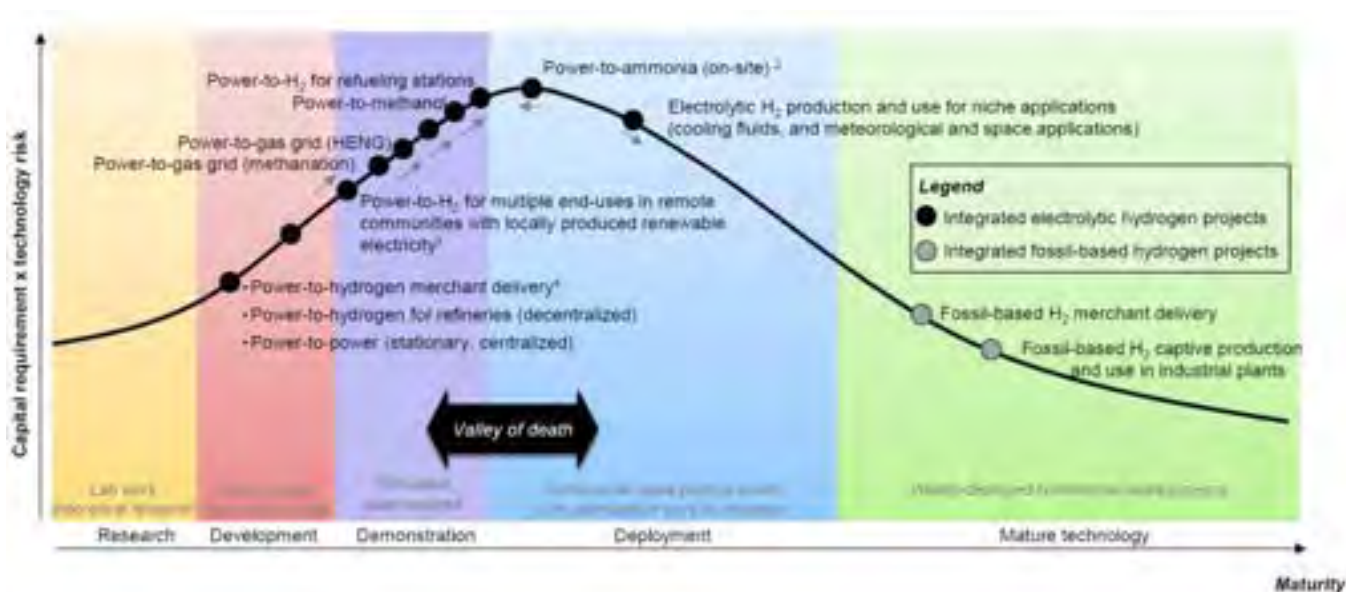


Figura 6: Valori di TRL e maturità tecnologica del Power To gas [6]

Gli sviluppi di nuove tecnologie per il P2G, per esempio innovative tecniche di elettrolisi (mediante ossidi solidi) e catalizzatori per la metanazione (enzimi), nonché l'ulteriore adattamento e ottimizzazione di

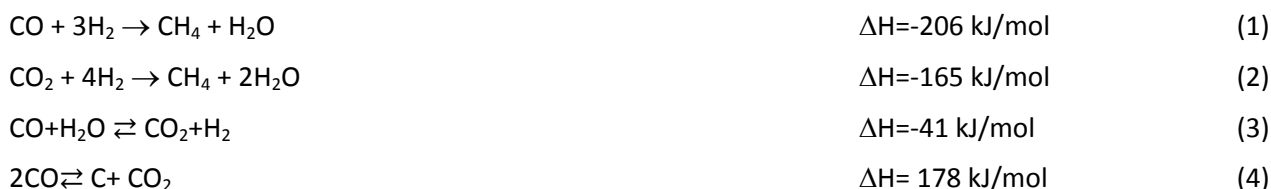
tecnologie ben note, come l'elettrolisi alcalina, le membrane a scambio protonico e la metanazione chimica, offrono opportunità per accrescere la transizione energetica, offrendo flessibilità e decarbonizzazione. Al fine di ridurre i rischi e le incertezze nell'adozione del P2G come transizione energetica abilitante, bisogna provvedere alla qualificazione e alla verifica dei sistemi integrati in esercizio, e il primo passo successivo da compiere è la trasposizione in ambiente di vita reale.

DNV GL riconosce che la qualificazione, la standardizzazione e la verifica sono fondamentali per un ulteriore miglioramento della maturità tecnologica del P2G e quindi per la raccolta delle potenziali tecnologie per la transizione energetica, con lo scopo finale di realizzare le ambizioni dell'Unione Europea in ambito energetico e climatico.

## 2.3 Le tecnologie di produzione di SNG

### 2.3.1 Le reazioni di sintesi del SNG

La sintesi del metano da CO avviene secondo le seguenti reazioni:



Le reazioni (1) e (2) sono fortemente esotermiche per questo motivo nella pratica industriale si sviluppano su una serie di reattori tra i quali sono previsti interstadi di raffreddamento o in reattori a letto fluidizzato. La reazione (3) è nota come la reazione water gas shift mentre la (4) è la reazione di dissociazione del CO in CO<sub>2</sub> e nero fumo ed è nota come reazione di Boudouard.

Sia la 3 che la 4 sono reazioni parassite sia per la sottrazione di gas reagente destinato alla formazione di metano nel caso dello shift che per la formazione di nero fumo ovvero di depositi di carbonio sul catalizzatore che nel tempo porta ad una disattivazione dei siti attivi.

La stechiometria suggerisce che il rapporto SR (stoichiometry ratio) sia maggiore di 3 nel caso della reazione (1) e sia maggiore di 4 nel caso della reazione (2).

$$SR = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \geq 3 \quad (5)$$

Per questo motivo si ha di solito una sezione di condizionamento basata su WGS accoppiata ad una di cattura della CO<sub>2</sub>. Alternativamente si può catturare la CO<sub>2</sub> a valle oppure avvalersi di idrogeno addizionale.

La reazione (2) di idrogenazione della CO<sub>2</sub> fu scoperta nel 1902 dallo scienziato premio Nobel Paul Sabatier (1854-1941).

Per quanto riguarda il meccanismo di reazione della reazione (2) ci sono differenti opinioni sulla sua natura e sulla formazione dell'intermedio coinvolto nello step più lento che determina la velocità complessiva di reazione. Possiamo racchiudere i meccanismi di reazione proposti in genere in due categorie principali. Il primo comporta la conversione di CO<sub>2</sub> a CO e la successiva reazione segue lo stesso meccanismo della metanazione a partire da CO (reazione (1)). L'altra comporta l'idrogenazione diretta di CO<sub>2</sub> a metano senza la formazione di CO come intermedio

La reazione di metanazione sia del CO che della CO<sub>2</sub> è catalizzata dai composti appartenenti ai metalli di transizione, tra cui Ni, Ru, Rh, Pt e Fe. Alcuni dei metalli nobili, come Ru e Rh, sono molto selettivi al metano a temperature relativamente basse [7].

In letteratura, numerosi studi sono stati effettuate per indagare la cinetica di metanazione del CO e CO<sub>2</sub> con catalizzatori a base di nichel e su catalizzatori a base di Ru e molti sono i modelli cinetici reperibili, la maggioranza di questi si basa per lo più sulla teoria dell'adsorbimento di Langmuir-Hinshelwood [8].

Generalmente le caratteristiche richieste ai produttori di catalizzatori che sintetizzano materiali sono:

- Alta reattività
- Resistenza strutturale



- Resistenza all'abrasione
- Resistenza all'avvelenamento
- Resistenza all'invecchiamento
- Rigenerabilità
- Capacità di disperdere il calore

Le concentrazioni di CO nei processi SNG sono maggiori rispetto agli impianti dove è necessario la rimozione di piccole quantità di CO, dell'ordine dell'1 % (es. nella produzione dell'ammoniaca), questo determina repentini incrementi della temperatura. La diluizione della fase attiva del catalizzatore nella fase di supporto è quindi necessaria per diminuire gli effetti termici

## 2.4 Principali processi e tecnologie

La metanazione chimica è un processo catalitico maturo e commercialmente disponibile. L'efficienza energetica di tale processo è compresa tra il 50 e l'65%, [1] [14], mentre il complemento a 100 viene emesso come calore ad alta temperatura. Complessivamente, le reazioni sono fortemente esotermiche, per cui la regolazione della temperatura è la questione più spinosa e viene risolta in vari modi a seconda del tipo di reattore. I processi di metanazione chimica finora sviluppati prevedono tutti reagenti gassosi e catalizzatore solido; possono essere classificati in [9]: sistemi a due fasi (letto fisso, letto fluidizzato) e sistemi a tre fasi per l'aggiunta di un vettore energetico liquido (colonna a bolle).

### 2.4.1 Reattori a letto fisso

I reattori a letto fisso adiabatici sono i più ampiamente adottati. Essi utilizzano catalizzatori in forma di pellet, della dimensione di alcuni millimetri che, impaccati in maniera casuale all'interno del reattore, formano un letto omogeneo di catalizzatore. A causa della forte esotermicità delle reazioni, la temperatura dei gas preriscaldati (250-300 °C) aumenta notevolmente, fino a raggiungere i 500-600 °C, dipendentemente dalla pressione operativa, dalla velocità di conversione e dalla selettività. Il controllo della temperatura è importante per evitare che localmente si abbiano picchi di temperatura (hotspots), che possono causare la disattivazione del catalizzatore per sinterizzazione; tuttavia, a temperature di circa 300 °C la conversione del metano è limitata dall'equilibrio termodinamico. Per questo motivo, i processi di metanazione con reattori a letti fissi fanno uso di una cascata di reattori con raffreddamento tra ogni passaggio ed eventualmente riciclo del gas e recupero del calore. Uno svantaggio di questo tipo di reattori risiede nelle limitazioni al trasferimento di massa che si hanno tra i gas e il catalizzatore solido, invece il principale vantaggio è che lo stress meccanico subito dal catalizzatore è abbastanza basso.

Uno dei processi di metanazione a letto fisso è il processo TREMP™ (Topsøe's Recycle Energy Efficient Methanation Process) [15], il quale è stato recentemente adottato per nella realizzazione di un impianto commerciale di biomass-to-gas in Svezia (GoBiGas) [10] e uno coal-to-gas in Cina [11]. Lurgi ha sviluppato un processo di metanazione con due reattori a letto fisso adiabatici e un riciclo di gas interno; sono stati costruiti due impianti pilota, uno a Sasolburg, in Sud Africa, e uno a Schwechat, in Austria. Nel 1984 è stato realizzato il primo ed unico impianto commerciale di taglia industriale al Great Plains Synfuels Plant (GPSP) a Beulah, in Nord Dakota [12]. È attualmente in esercizio e presenta più linee di conversione; oltre a produrre gas naturale sintetico (1,53 bilioni Nm<sup>3</sup>/anno), trasforma lignite in molteplici prodotti ad alto valore di mercato: CO<sub>2</sub>, ammoniaca, solfato di ammonio, nafta, fenoli e altri chemicals.

### 2.4.2 Reattori a letto fluidizzato

I reattori a letto fluidizzato sono caratterizzati da un profilo di temperatura approssimativamente isoterma, che è raggiunto grazie alla forte turbolenza dovuta alla fluidizzazione delle particelle solide di catalizzatore. Quindi, questi reattori presentano un buon rilascio del calore, un'elevata area specifica del catalizzatore e

ridotte limitazioni al trasferimento di massa, di conseguenza vengono evitate configurazioni in cascata. Lo svantaggio principale è che il movimento del catalizzatore causa abrasione sia alle particelle sia alle pareti interne del reattore; inoltre, la forza necessaria per la fluidizzazione è fornita dal gas stesso, pertanto il range operativo è limitato ad un certo intervallo di portata del gas. Il processo Comflux, sviluppato dall'Engler-Bunte-Institut insieme alla Thyssengas, ha portato alla costruzione di un impianto dimostrativo, che è stato poi usato per produrre SNG da biomassa in un impianto a Güssing, in Austria [10].

### 2.4.3 Reattori trifasici

Le colonne a bolle operano il processo di metanazione in un sistema fluidizzato a tre fasi. Introducendo una fase liquida (per esempio dibenziltoluene), il calore rilasciato dalle reazioni esotermiche viene allontanato e si raggiunge un profilo isoterma nel reattore. Inoltre, rispetto al letto fluidizzato, l'abrasione delle particelle catalitiche è minore. L'idrodinamica all'interno di una colonna con tre fasi è abbastanza sofisticata: a causa dell'aggiunta della fase liquida, si aggiunge una resistenza al trasferimento di massa tra i reagenti gassosi e il catalizzatore solido, che può influenzare negativamente la cinetica del processo. È necessario mantenere almeno un minimo di velocità del gas per evitare una distribuzione disomogenea delle particelle di catalizzatore. Al contrario dei letti fissi, i metanatori a tre fasi tollerano un rapido cambiamento di carico: una variazione dal 25 al 100% impiega appena 10 minuti per raggiungere il nuovo stato stazionario. Il primo concetto di metanazione a tre fasi è stato sviluppato negli anni 1975-81 dalla Chem System [13]; attualmente è oggetto di studi dell'Engler-Bunde-Institut in Germania e dell'Institute of Coal Chemistry in Cina.

### 3 Progetto e realizzazione di un prototipo di produzione di SNG con reattore a fascio tubiero

L'attività di progettazione, realizzazione e sperimentazione ha consentito di acquisire maggiori conoscenze sul processo di metanazione che è stato sviluppato su una scala maggiore rispetto allo stato dell'arte che vede perlopiù lo sviluppo di studi su scala di laboratorio.

Pertanto, si è progettato e realizzato un prototipo per la produzione di SNG per lo studio del processo di metanazione alloggiato su di uno skid sperimentale opportunamente allestito per testare in differenti condizioni operative il processo al fine di valutarne le prestazioni anche per una sua implementazione nel settore del "Power to gas".

Il prototipo è composto da un reattore multitubo in scala pilota da 1-5 Nm<sup>3</sup>/h di prodotto ed è completo di unità ausiliare di preriscaldamento reagenti, sistema di controllo dei principali parametri di processo (temperature, pressioni, portate...), e di sistema di preriscaldamento iniziale del reattore per raggiungere le condizioni operative.

Il prototipo è caratterizzato dal fatto di essere alloggiato su di uno skid mobile facilmente trasportabile su di un camion. L'apparato sperimentale è dotato di un sistema di analisi in continuo dei gas prodotti ed è equipaggiato con diverse termocoppie utili a monitorare l'andamento delle temperature, di sensori di pressione, valvole di regolazione della pressione, valvole di sicurezza e altra strumentazione.

Il reattore dove avviene la reazione di metanazione è del tipo multi tubolare costituito da un fascio tubiero alloggiato in un mantello esterno e dotato di attacchi per la sensoristica di controllo del processo sia per le termocoppie che per le misure di pressione. Ciascun tubo del reattore è pertanto equipaggiato con termocoppie di tipo K posizionate all'interno del letto di reagente. Le termocoppie collegate al sistema di acquisizione permettono la conoscenza istantanea dell'andamento del processo fornendo informazioni utili al suo controllo.



**Figura 7. Dettagli del reattore tubolare**

Il prototipo è dotato di sensoristica e strumentazione in grado di monitorare il processo in tutte le sue fasi ed acquisire in continuo i dati più rilevanti, il sistema di controllo è stato appositamente progettato e realizzato sia come hardware che come software.

I gas reagenti puri in bombole vengono alimentati al reattore con un miscelatore che è capace di realizzare miscele in composizioni variabile. In uscita dal miscelatore i gas vengono preriscaldati attraverso un forno tubolare ed inviati al reattore a fascio tubiero, alla temperatura idonea (250-350°C) per l'avvio della reazione. La miscela dei prodotti composta da metano, gas non reagiti e acqua viene raffreddata e l'acqua di condensa recuperata in un serbatoio viene scaricata tramite un elettrovalvola a comando remoto.

Per favorire l'innesco della reazione catalitica il sistema reagente deve essere portato ad una temperatura superiore ai 250 °C, questo è reso possibile da un fluido termovettore circolante nel mantello del reattore. A tal fine si è alloggiato sullo skid un riscaldatore di tipo industriale a resistenze riscaldanti che consente al

fluido termovettore di raggiungere in tempi veloci le temperature di set point desiderata, si è inoltre realizzato un by pass della linea riscaldante per consentire al sistema di agire in modalità raffreddante al fine di asportare il calore prodotto dalla reazione di metanazione.



**Figura 8. a) Scambiatore di calore per il preriscaldamento del reattore**



**Figura 8. b) Massiccio di alimentazione del fluido vettore lato mantello**



**Figura 9. Valvola di regolazione della pressione**

L'impianto è dotato di una valvola di back pressure control (Figura 9) che ha permesso di regolare la pressione in modo continuo e di portare il sistema reagente alla pressione desiderata agendo da remoto. La strumentazione consente anche di monitorare le perdite di carico nel letto catalitico. Una valvola relief

tarata su 6 bar ha permesso di lavorare in condizioni di sicurezza. Il sistema allestito è in grado di lavorare dalla pressione atmosferica fino a 5 barg.



**Figura 10. a) Quadro di controllo dell'impianto**

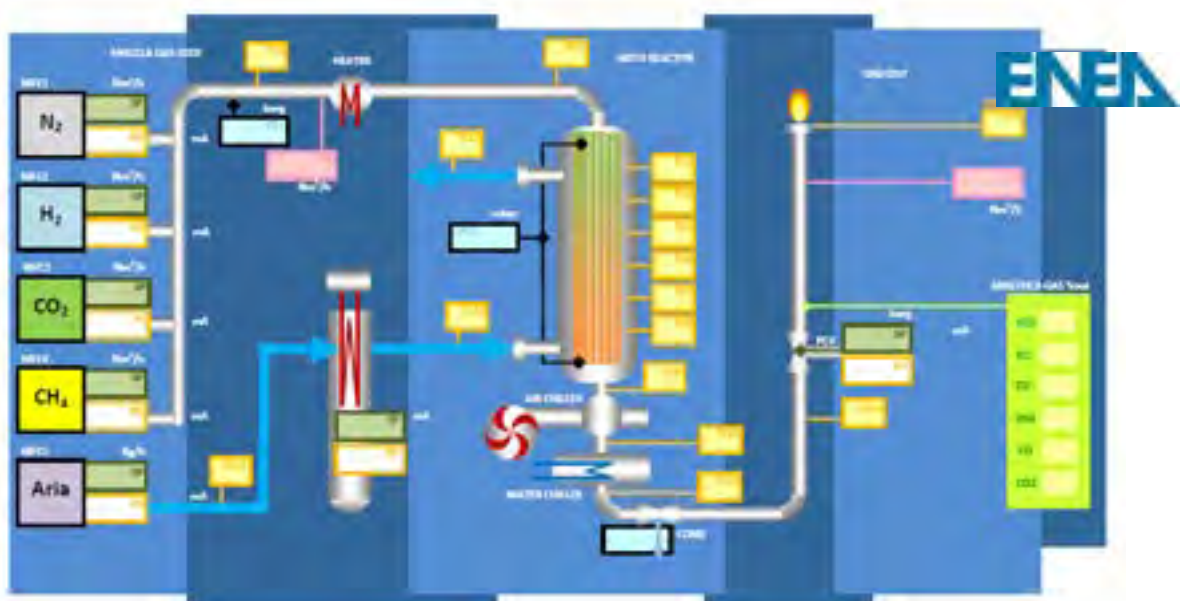


**Figura 10. b) Dettaglio del quadro di controllo dell'impianto**

La miscela dei prodotti viene raffreddata all'uscita del reattore e l'acqua di condensa, recuperata in un serbatoio, viene scaricata mediante un apposita valvola.

Il gas prodotto dalla reazione, a valle della separazione dell'acqua di condensa, viene inviato all'analitica per misurare attraverso l'andamento nel tempo dei composti prodotti l'andamento del processo. L'analitica è composta da un sistema modulare che preleva il campione di gas e lo invia previo raffreddamento ed eliminazione della parte condensata ad un sistema costituito da più moduli in grado di rilevare in continuo i seguenti composti: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S.

Per controllare e misurare i principali parametri si è realizzato un sistema di acquisizione e controllo il cui sinottico di interfaccia con l'utente è riportato in Figura 11. Come indicato dallo schema in figura la torcia permette lo smaltimento dei prodotti.



**Figura 11. Sinottico dedicato alla prova del singolo reattore**

## 4 Attività sperimentale su reattore a fascio tubiero

I test sperimentali sono stati effettuati utilizzando catalizzatori di natura commerciale a base di Rutenio hanno visto come principale obiettivo lo studio del processo nel nuovo set up sperimentale realizzato, al fine di individuare le condizioni operative ottimali in termini di resa in CH<sub>4</sub>. I test sperimentali sono stati svolti considerando tutte le problematiche legate al processo. Si è pertanto approfondita e studiata la reazione di metanazione individuando le condizioni di processo (ovvero pressione, temperatura e velocità spaziali, miscela di reagenti, rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) più idonee. L'attività si è avvalsa delle competenze, acquisite nel corso degli anni, sul processo di metanazione condotto su scala sia di laboratorio che di prototipo industriale.

Le principali caratteristiche del catalizzatore impiegato nei test sono indicate in tabella 4.

Composizione	Ru 0,5 % peso Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Granulometria	3-6 mm pellets
Densità di bulk	1040 kg/m <sup>3</sup>

**Tabella 4: Caratteristiche chimico fisiche del catalizzatore adottato**

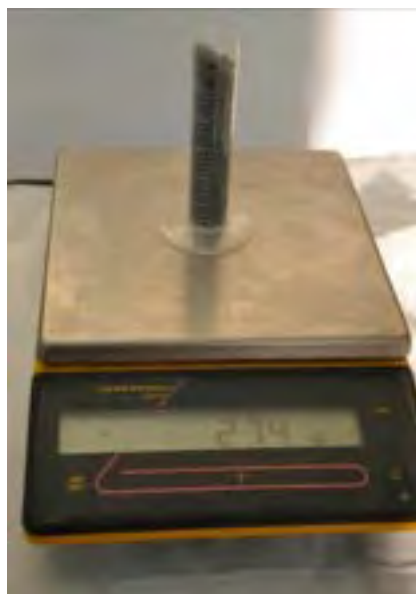
Il lavoro scientifico più rappresentativo relativo alla cinetica della reazione di Sabatier su catalizzatori a base di Ru è quello di Peter Lunde e Frank Kester [16]. Infatti, gli autori hanno condotto dei test sperimentali a pressione atmosferica ed in condizioni isoterme su un catalizzatore a base di rutenio (0.5% in peso di Ru supportato su  $\gamma$ -allumina) processando diverse miscele di reazione.

Per evitare il pericolo di sovratemperature, legato alla forte esotermicità della reazione, si è diluito il catalizzatore con materiale inerte con un rapporto pari a 1/2.

$$\frac{\text{volume catalizzatore}}{\text{volume inerte}} = \frac{1}{2}$$



**Figura 12. a) Caricamento del catalizzatore nel reattore**



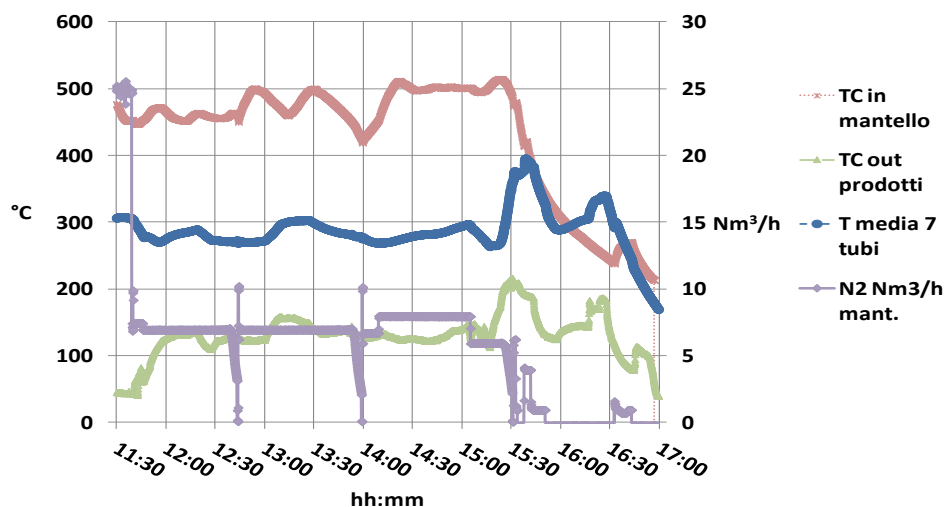
**Figura 12. b) Pesatura del catalizzatore**

Sono stati pertanto caricati in ciascun tubo del reattore 23 g di catalizzatore mescolati con sferette di vetro con la medesima distribuzione granulometrica, la diluizione ha consentito durante la fase sperimentale di controllare in modo più appropriato la dissipazione del calore ed evitare gli hot spot. Il letto di catalizzatore è stato alloggiato tra due letti di materiale inerte al fine di favorire una distribuzione più uniforme dei gas reagenti. Si è testato il reattore utilizzando i sette tubi disponibili.



**Figura 13. Set up sperimentale durante un test**

La procedura di avviamento della marcia si è strutturata in più fasi. La prima fase è quella di start-up, che ha come obiettivo di portare il reattore nelle condizioni di processo idonee allo sviluppo della reazione di metanazione ( $T_{\text{letto di catalizzatore}} > 250 \text{ } ^\circ\text{C}$ )



**Figura 14. Andamento delle temperatura di ingresso del fluido vettore nel mantello, della temperatura media nei sette tubi e della portata di alimento del fluido vettore**

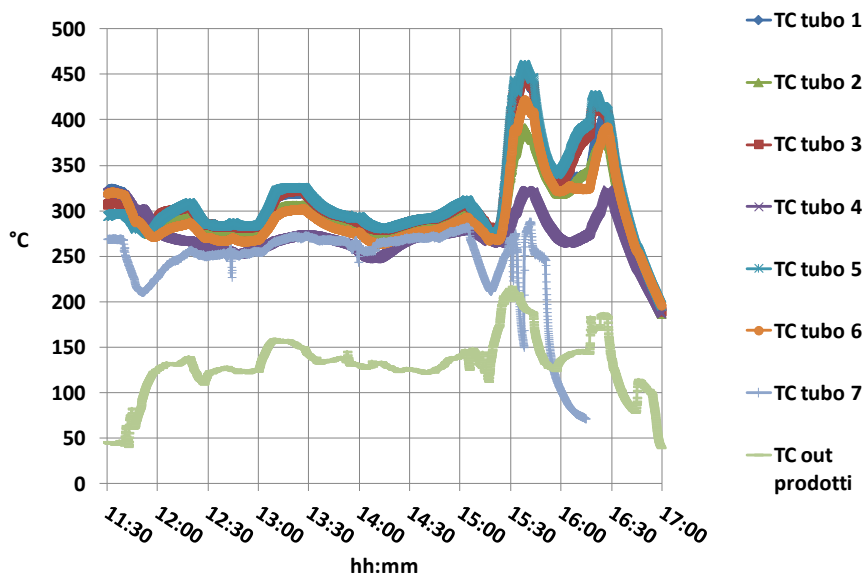


Figura 15. Andamento delle temperature interne ai sette letti catalitici durante una fase del test

Nella seconda fase si opera la riduzione del catalizzatore. Mantenendo la temperatura costante al valore raggiunto si invia un flusso di H<sub>2</sub> per qualche ora. Si procede quindi alla pressurizzazione dell'impianto fino al valore di pressione desiderato. Terminata la fase di avviamento e portato l'impianto in condizioni di marcia si inizia ad inviare la miscela reagente.

Prima dell'attività di test, il catalizzatore è stato ridotto in atmosfera di idrogeno. Si è valutata quindi la resa in metano al variare dei principali parametri di concentrazione delle specie gassose in ingresso, sono state valutate le condizioni del processo (temperature, pressioni e portate) e la qualità del gas sintetico in uscita. Il rapporto molare H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> alimentato è stato dell'ordine di 4,1-4,2. La Figura 14 riportata l'andamento della temperatura di ingresso del fluido vettore nel mantello, della temperatura media nei sette tubi e della portata di alimento del fluido vettore.

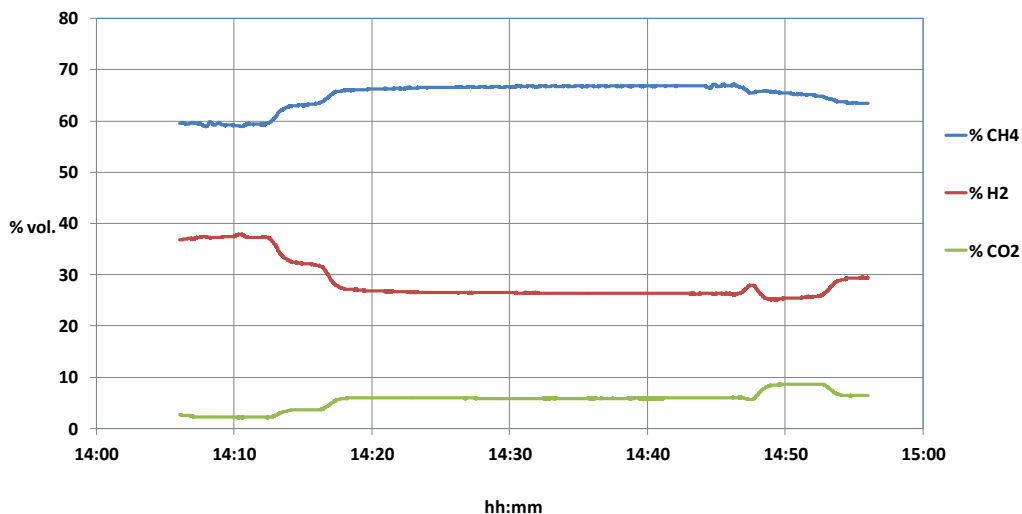


Figura 16. Andamento della composizione in uscita durante una fase del test (GHSV 6000 Ncm<sup>3</sup>/h/g, p=5 barg)

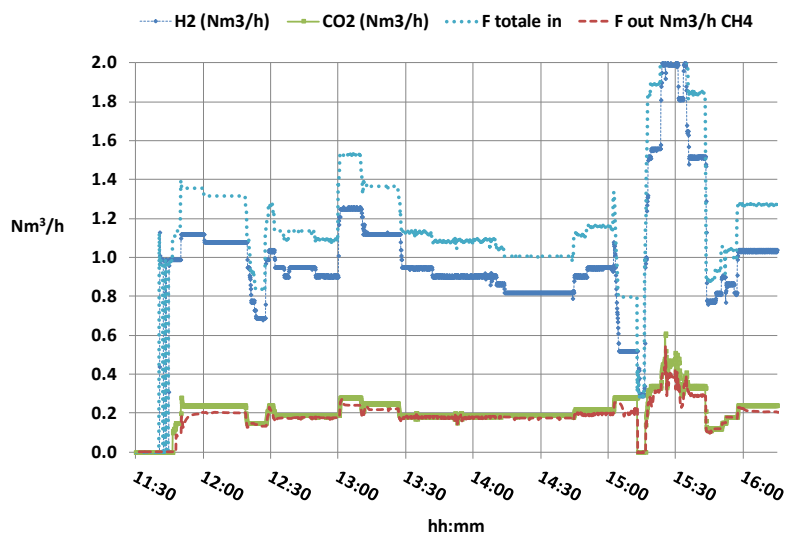


I risultati indicano rese in metano fortemente dipendenti dalla pressione di esercizio e dalle velocità spaziali.

Il test ha confermato che la resa in metano aumenta con l'incremento della pressione, passando da valori di 41 % vol di CH<sub>4</sub> nei prodotti a 0,5 barg a valori quasi del 68 % vol. a 5 barg. Come illustrato in figura 4 valori di pressione di 5 barg e temperature nel range di 300-330 °C hanno consentito di ottenere concentrazioni in metano con valori dell'ordine del 67 % vol.

Valori ottimali considerando che si è pervenuti a tale percentuale in volume in un solo passaggio. Durante questa fase del test i profili di temperatura nei sette tubi si sono mantenuti perlopiù costanti in un range di valori tra i 300-330 °C, testimonianza di un buon controllo del processo (Figura 15). La portata dell'azoto nel mantello è stata di 7-8 Nm<sup>3</sup>/h.

L'analisi della variazione della portata in ingresso a parità di pressione di esercizio (5 barg) ha consentito di ottenere, incrementando le portate dei reagenti, valori di temperatura maggiori nei sette tubi, ma rese in metano, espresse come % in volume nei prodotti, minori. Le velocità spaziali che hanno consentito di ottenere valori maggiori di metano sono state intorno a 3000 h<sup>-1</sup> (6000 Ncm<sup>3</sup>/h/g), in conformità con quanto riportato in letteratura [17].



**Figura 17. Andamento delle portate alimentate al reattore, della portata di metano prodotta e della resa, durante una fase del test**

La figura 17 riporta l'andamento delle portate alimentate al reattore, della portata di metano prodotta, durante una fase del test.

Durante il test si è alimentato azoto preriscaldato al mantello del reattore per consentire al sistema di mantenersi alla temperatura idonea di reazione. Pertanto, un ulteriore risultato dell'attività sperimentale è stata una migliore conoscenza della gestione del processo dal punto di vista del controllo della temperatura, si sono infatti variate le portate di reagenti in ingresso al reattore al fine di pervenire ad una situazione di gestione auto termica del processo, si è successivamente bypassato il riscaldatore del circuito di preriscaldato lato mantello, annullando pertanto, l'apporto di calore proveniente dal circuito del mantello. In queste condizioni si è pervenuti ad una concentrazione in volume di metano prodotto del 60 %, alimentando una miscela composta da 80 % vol. H<sub>2</sub> e 20 % vol. CO<sub>2</sub>.

## 5 Conclusioni

L'attività di quest'annualità basandosi sulle competenze acquisite nelle annualità precedenti ha visto la realizzazione di un prototipo sperimentale, per lo studio del processo di metanazione, alloggiato su uno skid, opportunamente allestito per testare, in differenti condizioni operative, il processo di produzione di SNG a partire da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, al fine di valutarne le prestazioni anche per una sua implementazione nel settore del "Power to gas".

Il prototipo è composto da un reattore multitubolare in scala pilota da circa 1 m<sup>3</sup>/h di prodotto ed è caratterizzato dal fatto di essere alloggiato su di uno skid mobile, facilmente trasportabile su di un camion.

Sono stati, pertanto, effettuati dei test di produzione di SNG a partire da miscele di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> con l'utilizzo di catalizzatori di natura commerciale a base di Ru. Si è testato il reattore utilizzando tutti i sette tubi disponibili. Il test ha confermato che la resa in metano aumenta con l'incremento della pressione, passando da valori di 41 % vol di CH<sub>4</sub> nei prodotti a 0,5 barg a valori quasi del 68 % vol. a 5 barg. Pressioni di 5 barg e temperature nel range di 300-330 °C hanno consentito di ottenere, in un solo passaggio, concentrazioni in metano con valori elevati (dell'ordine del 67 % vol.). Durante questa fase del test i profili di temperatura nei sette tubi si sono mantenuti perlopiù costanti in un range di valori tra i 300-330 °C, testimonianza di un buon controllo del processo.

Un ulteriore risultato dell'attività sperimentale è stata quello relativo ad un approfondimento della conoscenza della gestione del processo dal punto di vista del controllo della temperatura; si è infatti pervenuti ad una situazione di gestione auto termica del processo, in quanto il reattore è stato esercito in condizioni adiabatiche.

Il proseguo delle attività prevede: l'upgrading del set up sperimentale, mediante acquisizione di nuova componentistica (quale rampe gas e massici, condensatore del contenuto di acqua nel gas prodotto, torcia di smaltimento del gas prodotto, misuratore del metano), la valutazione delle rese del processo con miscele contenenti diverse concentrazioni di CO<sub>2</sub> e idrogeno, la valutazione dell'influenza della diluizione del catalizzatore, nonché test sperimentali su altre tipologie di catalizzatori. Si studieranno inoltre altre modalità di gestione degli aspetti termici del processo.

## 6 Riferimenti bibliografici

1. Kopyscinski, J., et al 2010, "Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009" *Fuel* 89, 1763-1783
2. C. Bassano, P. Deiana, N. Verdone "Modeling and economic evaluation of carbon capture and storage technologies integrated into sng plants" 7th IEA International Conference on Clean Coal Technologies (CCT2015) 17-21 May 2015 Krakow, Poland
3. J. F. Gagné "Energy Technology Perspectives 2014: Harnessing Electricity's Potential" Report IEA
4. Herib Blanco, André Faaij "A review at the role of storage in energy systems with a focus on Power to Gas and long-term storage" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 1049-1086
5. Manuel Gotz et al. "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review" *Renewable Energy* 85 (2016) 1371e1390
6. SBC Energy Institute Leading Energy Transition 2014
7. Kimura M, Miyao T, Komori S, Chen A, Higashiyama K, Yamashita H, et al. "Selective methanation of CO in hydrogen-rich gases involving large amounts of CO<sub>2</sub> over Ru-modified Ni-Al mixed oxide catalysts" *Appl Catal A* 2010;379:182-7.
8. Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Vogel F, Biollaz SMA, Wokaun A. "Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation" *J Catal* 2010;271:262-79.
9. Roberta Urbano "Modellazione di un impianto di produzione di SNG nell'applicazione Power to Gas" tesi facoltà di Ingegneria Chimica Università di Roma Sapienza A/A 2014/2015

10. Aichernig C.: The GoBiGas Project. in 2nd Nuremberg Workshop: Methanation and Second Generation Fuels, Norimberga, 2014
11. Götz M., McDaniel Koch A., Graf F.: State of the Art and Perspectives of CO<sub>2</sub> Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications, International Gas Union Research Conference, Copenhagen, 2014
12. Miller W.R. et al.: Great Plains Coal Gasification Plant Start-Up and Modification Report, F.T. Inc., Irvine, CA, 1986
13. Blum D.B., Sherwin M.B., Marshall E.F.: Liquid-Phase Methanation of High Concentration CO Synthesis Gas, in Methanation of Synthesis Gas, American Chemical Society, 1975, pagg. 149-159
14. C. Bassano, P. Deiana, L. Pacetti, N. Verdone “Integration of SNG plants with Carbon Capture and Storage Technologies modeling” Fuel 161 (2015) 355–363; Elsevier 2015
15. H. Topsoe, “From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP” Technical report, 2008, <http://www.topsoe.com>
16. P. J. Lunde e F. L. Kester, “Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst”, Ind. Chem. Process. Dev. 13 (1974), pp.27-33.
17. Leonardo Falbo; Michela Martinelli; Carlo Giorgio Visconti, Luca Lietti; Claudia Bassano; Paolo Deiana; “Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications” Applied Catalysis B: Environmental- Volume 225, 5 June 2018, Pages 354-363,

## 7 Abbreviazioni ed acronimi

CCUS	Carbon Capture Utilization and Storage
EOR	Enhanced oil recovery
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
P2G	Power To Gas
SET Plan	Strategic Energy Technology Plan
SNG	Substitute Natural Gas
SR	Stoichiometry Ratio
TC	Termocoppie
TRL	Technology Readiness Level
WGS	Water Gas Shift