



Ricerca di Sistema elettrico

## Definizione delle specifiche tecniche dell'impianto sperimentale P2G/L

M. Mureddu, A. Porcu, S. Sollai, F. Ferrara,  
S. Meloni, D. Marotto, P. Miraglia, G. Cali

Definizione delle specifiche tecniche dell'impianto sperimentale P2G/L

M. Mureddu, A. Porcu, S. Sollai, F. Ferrara, S. Meloni, D. Marotto, P. Miraglia, G. Calì (Sotacarbo SpA)

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo 1: *Tecnologie*

Progetto: Tema 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package 3: Power to gas

Linea di attività: LA 3.16 Power-to-Gas/Liquid: approfondimenti preliminari su tecnologie e processi per la definizione delle specifiche di un impianto pilota

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Eugenio Giacomazzi ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "POWER-to-Gas/Liquid Utilizzo della CO<sub>2</sub>"

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: Marcella Fadda

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 IL CONTESTO NAZIONALE E INTERNAZIONALE .....	6
2.1 IL PROCESSO DI PRODUZIONE DI METANOLO DA CO <sub>2</sub> .....	8
2.2 IL PROCESSO DI PRODUZIONE DI METANO DA CO <sub>2</sub> .....	9
3 OBIETTIVI SCIENTIFICI E TECNOLOGICI ATTESI DAL PROGETTO .....	12
4 DEFINIZIONE DELLE SPECIFICHE TECNICHE PRELIMINARI DELL'IMPIANTO .....	13
4.1 LINEE GUIDA PER LA PROGETTAZIONE DI PROCESSO .....	13
4.2 PRINCIPALI FENOMENI FISICI E CHIMICI .....	13
4.3 SPECIFICHE TECNICHE DELL'INFRASTRUTTURA SPERIMENTALE P2G/L .....	14
4.3.1 <i>Sezione di alimentazione e miscelazione dei gas reagenti</i> .....	15
4.3.2 <i>Sezione dei reattori</i> .....	16
4.3.3 <i>Sezione di ricircolo</i> .....	16
4.3.4 <i>Sezione di raccolta dei prodotti condensabili e incondensabili</i> .....	16
4.3.5 <i>Sezione di depressurizzazione e misurazione del flusso gassoso uscente</i> .....	16
4.3.6 <i>Sistema di analisi on-line dell'effluente gassoso</i> .....	16
4.3.7 <i>Sistema di controllo</i> .....	16
4.4 SPECIFICHE DEL SISTEMA DI ALIMENTAZIONE GAS.....	17
4.4.1 <i>Potenzialità dell'impianto</i> .....	17
4.4.2 <i>Sistema di alimentazione dei gas per la produzione di metanolo</i> .....	17
4.4.3 <i>Il sistema di alimentazione dei gas per la produzione di metano</i> .....	18
4.4.4 <i>Il sistema di alimentazione azoto</i> .....	19
4.5 SISTEMA DI SICUREZZA .....	19
5 CONCLUSIONI .....	21
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	21

## Sommario

Il progetto, nella sua globalità, prevede lo sviluppo di tecnologie per un riuso ambientalmente sostenibile della CO<sub>2</sub> prodotta e catturata per la produzione di combustibili liquidi e gassosi. Complessivamente, il principale risultato atteso dall'attività è lo sviluppo di un prototipo sperimentale Power-to-Gas/to-Liquid (P2G/L) per lo sviluppo dei processi di sintesi di metano, metanolo e DME mediante l'idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub>, derivante da processi di cattura, con idrogeno prodotto dal surplus di produzione elettrica da fonte rinnovabile. Tale sviluppo consentirà un'ottimizzazione del processo finalizzato a una riduzione dei costi di investimento e operativi e l'acquisizione di dati sperimentali per lo studio delle integrazioni con altre tecnologie di generazione elettrica da fonti fossili e rinnovabili. I progressi attesi sono strettamente legati alla flessibilità delle nuove apparecchiature sperimentali, pensate per colmare il maggior numero possibile di lacune dello sviluppo tecnologico. Nello specifico, nel presente rapporto tecnico vengono riportate le principali specifiche tecniche dell'impianto sperimentale P2G/L. La definizione delle specifiche tecniche e la progettazione di impianti di idrogenazione catalitica a partire da CO<sub>2</sub> necessitano di valori affidabili per i parametri chiave. Tali valori e tali informazioni basilari e preliminari sono stati desunti in base all'esperienza che Sotacarbo ha maturato negli ultimi tre anni sull'impianto *bench-scale* XtL presente nei propri laboratori. Con tali premesse, questo documento mira a:

- Definire una descrizione del processo globale;
- Definire un diagramma di processo (PFD, *Process Flow Diagram*);
- Individuare le principali grandezze fisiche di interesse;
- Individuare e definire le condizioni nominali;
- Individuare le macroaree e delle diverse sezioni di impianto;
- Definire i bilanci di massa sia del processo per la produzione di metanolo che di metano.

## 1 Introduzione

La necessità di una riduzione delle emissioni di anidride carbonica, insieme alla recente diffusione degli impianti di generazione elettrica da fonti rinnovabili non programmabili, come l'eolica e fotovoltaica, è il risultato di una nuova attenzione alle tematiche ambientali da parte del settore energetico. Tuttavia, l'aleatorietà di queste fonti primarie comporta delle serie difficoltà di integrazione col sistema e col mercato elettrico, complicando la gestione operativa della rete e limitando l'ulteriore diffusione delle energie rinnovabili. Inoltre, la possibilità di considerare la CO<sub>2</sub> non più come un rifiuto ma come una risorsa sta riscuotendo un interesse sempre maggiore a livello nazionale e internazionale, sia per gli ovvi vantaggi sull'ambiente, sia anche per la competitività economica che un tale approccio può avere in particolari condizioni. Di particolare interesse, ad esempio, è l'impiego delle tecnologie di riutilizzo della CO<sub>2</sub> nel settore dell'accumulo energetico tramite il cosiddetto *Power-to-Gas/to-Liquid (P2G/L)*, ovvero il sistema di accumulo che prevede la conversione di energia elettrica in energia chimica di un combustibile. L'anidride carbonica sarebbe impiegata, grazie agli eccessi di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili (principalmente eolico e fotovoltaico, che non sono controllabili), per la produzione di combustibili gassosi e liquidi quali metano, metanolo e dimetiletere (DME), da immettere sul mercato o da reimpiegare per la generazione elettrica quando la domanda di energia supera l'offerta.

## 2 Il contesto nazionale e internazionale

L'attenzione sempre maggiore verso la necessità di uno sviluppo sostenibile ha portato la comunità internazionale a prendere numerose iniziative volte alla messa a punto di tecnologie innovative per la generazione di energia elettrica "low carbon" da combustibili fossili e da fonti energetiche rinnovabili. Tali tecnologie eco-compatibili necessitano di un profondo lavoro di sviluppo finalizzato principalmente alla risoluzione di alcune problematiche tecniche e soprattutto all'abbattimento dei costi. Tra esse sono in primo piano il massiccio ricorso alle energie rinnovabili (RES, *Renewable Energy Sources*), l'efficienza energetica e le tecnologie CCUS (*Carbon Capture, Utilization and Storage*). Parallelamente alla crescita della produzione elettrica da impianti rinnovabili non programmabili, aumentano le difficoltà di regolazione e mantenimento della stabilità della rete: bilanciamento dei carichi, programmazione del dispacciamento, perdite di energia (distacco impianti in caso di congestione di rete), ecc. In quest'ottica, le tecnologie *Power-to-gas/to-Liquid* (P2G/L) possono offrire un contributo alla flessibilità del sistema energetico attraverso la stabilizzazione della rete elettrica in scenari caratterizzati da un elevato utilizzo delle RES e la decarbonizzazione di combustibili ad elevata densità energetica per il settore dei trasporti. Fino a pochi anni fa, l'utilizzo della CO<sub>2</sub> era limitato solamente a piccolissime applicazioni industriali (ad esempio l'industria alimentare) e all'iniezione in giacimenti di petrolio e gas prossimi all'esaurimento per favorire l'estrazione degli idrocarburi (mediante le tecniche EOR, *Enhanced Oil Recovery*, ed EGR, *Enhanced Gas Recovery*). Negli ultimi anni si è riscontrato, invece, un enorme incremento di interesse per queste tecnologie, col conseguente lancio di numerose attività di ricerca e sviluppo. L'approccio P2G/L appartiene al gruppo delle tecnologie di accumulo chimico dell'energia ed è considerato uno dei punti di riferimento per l'energia del futuro.

Il primo grande impianto dimostrativo per la produzione di P2G è stato inaugurato nel 2012 a Stoccarda: realizzato dal Centro di Ricerca per l'Energia Solare e l'Idrogeno (ZSW), ha una capacità produttiva giornaliera di 250 kW. Le esperienze maturate a Stoccarda sono state impiegate anche per la realizzazione di un ulteriore impianto, concepito su scala industriale (sempre in Germania, nella Bassa Sassonia, da SolarFuel) per conto del marchio Audi. Questo è basato sulla metanazione a partire da idrogeno e anidride carbonica in un reattore singolo isoterma a letto fisso. L'operatore di rete Amprion e Open Grid Europe (OGE), una società di trasmissione di gas naturale tedesca, collaboreranno insieme per realizzare il progetto "HyBridge", un impianto *Power-to-Gas* da 100 MW in grado di produrre idrogeno grazie all'elettricità generata dai parchi eolici nel nord della Germania. La posizione ideale per il primo impianto *Power-to-Gas* di queste dimensioni, in cui l'energia elettrica da fonti rinnovabili è convertita in idrogeno verde e in parte ulteriormente in metano verde tramite un elettrolizzatore, è stata individuata nel distretto di Emsland dove le reti Amprion e OGE si incrociano, nel nord-ovest della Bassa Sassonia.

Secondo i dati di European Power to Gas, piattaforma europea incentrata allo studio e alla diffusione dei progetti P2G/L, a partire dal 2012 il numero di impianti dimostrativi è cresciuto significativamente. Al primo trimestre 2017 erano 70 i progetti P2G/L già operativi o avviati a livello europeo, di cui oltre la metà (40) concentrati in Germania, seguita a distanza dalla Danimarca (6) e dal Regno Unito (5). Nel 2018, sono stati commissionati 18 nuovi progetti. Per oltre il 60% di questi progetti il prodotto finale è l'idrogeno (H<sub>2</sub>), per il 23% il metano (CH<sub>4</sub>) e per il 15% sia idrogeno che metano. Solo uno produce metanolo (CH<sub>3</sub>OH).

A tal proposito nel 2012 è stato realizzato il *George Olah Renewable Methanol Plant*, un impianto dimostrativo situato in Islanda (gestito dalla Carbon Recycling International, CRI, con sede a Reykjavik) che nel 2015 ha prodotto cinque milioni di litri di metanolo (commercializzato come Vulcanol™) impiegando CO<sub>2</sub> e idrogeno, entrambi di origine geotermica. A conferma del grande interesse per tale tipo di tecnologia, CRI dovrebbe realizzare, in collaborazione partner industriali da Germania, Spagna e Belgio, un impianto pilota da 1 MW presso la centrale di Lünen, in Germania. Il progetto "*Methanol fuel from CO<sub>2</sub>*" (MefCO<sub>2</sub>)<sup>1</sup> consentirà di trasformare giornalmente 1,4 t di anidride carbonica in 1 t di metanolo. La CO<sub>2</sub> deriva da una centrale di generazione elettrica a carbone mentre l'idrogeno è prodotto dall'elettrolisi dell'acqua usando l'elettricità

<sup>1</sup> Il progetto vede come partner, oltre alle citate Mitsubishi Hitachi Power System Europe (Regno Unito), Hydrogenica (Belgio) e Carbon Recycling International (Islanda), anche l'Università di Duisburg-Essen (Germania), l'Università di Genova (Italia), l'Università di Cardiff (Regno Unito), il Catalysis Institute (Slovacchia) e I-DEALS (Spagna).

derivante dalla stessa centrale. Il costo del progetto Lünen MefCO<sub>2</sub> è pari 11 milioni di euro, di cui circa l'80% è finanziato dall'Unione Europea nell'ambito del programma "Horizon 2020". Il progetto ha una durata di quattro anni e l'impianto è operativo dal 2017<sup>2</sup>.

In Italia il settore energetico sta vivendo una fase evolutiva che coinvolge aspetti economici, tecnologici, politici e sociali. Il calo della domanda energetica unita alla minore attività del comparto industriale, il boom delle rinnovabili, la crescente sensibilità ambientale, hanno indotto una drastica trasformazione del sistema. Sebbene le grandi centrali più efficienti rappresentino una risorsa fondamentale per soddisfare il fabbisogno energetico e garantire la sicurezza del sistema, oggi la capacità produttiva del settore termoelettrico in Italia è in evidente eccedenza. Diversi impianti non sono più competitivi e la vecchia logica di gestione della rete "top-down" (l'energia veniva prodotta soprattutto da poche grandi centrali e distribuita unidirezionalmente verso gli utenti finali) non è più attuale a causa della crescente penetrazione delle energie rinnovabili.

Attualmente il carbone gioca un ruolo marginale (solo il 16%) nel *mix* energetico italiano, contrariamente a quanto accade negli altri paesi industrializzati del mondo. Recentemente sono stati proposti diversi progetti per centrali a carbone ma sono stati tutti sospesi o cancellati, anche per via della strategia energetica nazionale che prevede il *phase-out* degli impianti a carbone entro il 2025. Inoltre, resta di cruciale importanza lo sviluppo delle tecnologie CCUS (nonostante la strategia energetica nazionale non lo preveda). Secondo alcune previsioni, da qui al 2030 il *mix* energetico italiano non varierà sostanzialmente e gran parte del fabbisogno di energia verrà soddisfatto attraverso importazioni<sup>3</sup>.

D'altra parte, la nuova politica di ENEL, il principale protagonista nello scenario energetico italiano, è quella di abbandonare l'utilizzo del carbone entro il 2050, iniziando a dismettere gli impianti più vecchi e obsoleti. Il piano di dismissione coinvolge, nell'immediato, le centrali di Bastardo, La Spezia e Genova, oltre ai vecchi gruppi a olio combustibile della centrale "Grazia Deledda" di Portovesme<sup>4</sup>. La politica di ENEL sulle CCUS, che prevedeva lo sviluppo di un impianto sperimentale di separazione della CO<sub>2</sub> realizzato presso la centrale di Brindisi e la successiva costruzione di un impianto dimostrativo da 250 MW a Porto Tolle, è stata sospesa per l'impossibilità di ottenere le necessarie autorizzazioni (inizialmente ottenute a seguito di un iter autorizzativo di sei anni ma poi revocate a causa di azioni legali intraprese dalla popolazione).

A livello internazionale la situazione cambia poco, con una notevole diffusione di impianti di generazione elettrica da RES che comportano, a livello europeo, una sovrapproduzione di energia da fonti rinnovabili pari a circa 500 TWh all'anno rispetto alla domanda. Energia che viene sprecata, così come una notevole quantità di energia da fonti fossili derivante dalla necessità di tenere le centrali termoelettriche convenzionali in riserva calda per poter intervenire e immettere elettricità in rete quando le centrali a RES non dovessero essere sufficienti a coprire la domanda.

Questa situazione rende ancor più pressante l'esigenza di sviluppare tecnologie di accumulo chimico dell'energia, ottimizzando prestazioni e strategie di utilizzo al fine di abbattere i costi di investimento e operativi.

Oggi, il costo capitale medio di un impianto per la produzione di energia elettrica da metanazione della CO<sub>2</sub> è stimato intorno agli 800 €/kW<sub>e</sub>. La Tabella 2.1 riporta un elenco dei progetti di metanazione chimica della CO<sub>2</sub> installati nel mondo dal 1993<sup>5</sup>, finalizzati proprio allo sviluppo tecnologico e all'abbattimento dei costi.

---

<sup>2</sup> Fonte: <http://www.carbonrecycling.is/> [accesso: 17/12/2015].

<sup>3</sup> Fonte: Mills S., "Prospects for coal and clean coal technologies in Italy", International Energy Agency, Clean Coal Centre, report CCC/254, June 2015.

<sup>4</sup> Fonte: ENEL, FUTUR-e. [https://www.futur-e.enel.it/it.IT/mappa\\_centrali/](https://www.futur-e.enel.it/it.IT/mappa_centrali/) [accesso: 25/07/2016].

<sup>5</sup> Fonte: Thema et al., "Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review", Renewable and Sustainable Energy Reviews 112 (2019) 775-787, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.030>.

**Tabella 2.1. Elenco dei progetti power-to-gas di metanazione chimica della CO<sub>2</sub>**

Nome progetto	Naz.	Città	Grid inject.	Potenza [MW <sub>e</sub> ]	Inizio progetto
SolarFuel-Alpha 5th site	CH	Rapperswil	no	0,025	2015
RENERG2	CH	Villigen	n.r.	0,100	2015
COSYMA	CH	Zürich/Werdhölzli	sì	n.r.	2017
Exytron Zero-Emission-Wohnpark	DE	Alzey	no	0,063	2016
Methanisierung am Eichhof, SolarFuel-Alpha 4th site	DE	Bad Hersfeld	no	0,025	2012
Direktmethanisierung von Biogas	DE	Bad Hersfeld	sì	0,050	2017
DemoSNG (2nd site)	DE	Karlsruhe	sì	0,006	2014
HELMETH	DE	Karlsruhe	sì	0,008	2015
Forschungsanlage der DVGW-Forsch.-stelle am EBI	DE	Karlsruhe	no	n.r.	2014
SolarFuel-Alpha 3rd site	DE	Morbach	no	0,025	2011
CO <sub>2</sub> RRECT	DE	Niederaußem	sì	0,100	2013
EXYTRON Demonstrationsanlage	DE	Rostock	no	0,021	2015
SolarFuel-Alpha 1st site	DE	Stuttgart	no	0,025	2009
REG-Technikum	DE	Stuttgart	no	0,250	2012
SolarFuel-Alpha 2nd site	DE	Werlte	sì	0,025	2010
e-Gas-Anlage Werlte	DE	Werlte	sì	6,000	2013
El-Opgraderet Biogas	DK	Foulum	sì	0,040	2013
MeGa-stoRE 2	DK	Heden	sì	0,250	2018
MeGa-stoRE 1	DK	Lemvig	sì	n.r.	2013
SYNFUEL	DK	Lyngby	n.r.	n.r.	2019
Towards the Methane Society, Phase 1	DK	Midtjylland-Region	sì	n.r.	2011
MeGa-stoRE Com 1	DK	n.r.	sì	10,000	2035
MeGa-stoRE Com 2	DK	n.r.	sì	10,000	2050
RENOVGAS Project	ES	Jerez de la Frontera	sì	0,015	2015
MINERVE	FR	Minerve	n.r.	n.r.	2017
P2G Project	NL	Rozenburg	sì	0,008	2013
W2P2G	NL	Wijster	sì	0,400	2014
DemoSNG (1st site)	SE	Stockholm	sì	0,006	2014
CO <sub>2</sub> -Recycling via reaction with hydrogen	US	Reno	sì	0,005	2009

*Nazione: CH: Svizzera, DE: Germania, DK: Danimarca, ES: Spagna, FR: Francia, NL: Paesi Bassi, SE: Svezia, US: USA.*

*Grid inject.: immissione del metano prodotto nella rete di distribuzione.*

*Potenza: carico elettrico connesso all'elettrolizzatore di alimentazione dell'unità di metanazione a idrogeno.*

*Inizio progetto: anno di avviamento; se non è noto, viene inserito l'anno di inizio del progetto o della fase di pianificazione.*

*n.r.: no record, ovvero nessun valore disponibile.*

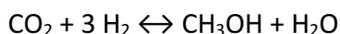
## 2.1 Il processo di produzione di metanolo da CO<sub>2</sub>

Il metanolo è un solvente comune, un combustibile alternativo e una materia prima nell'industria chimica. L'industria del metanolo consta di oltre 90 impianti sparsi per il mondo, con una capacità di produzione di circa 110 milioni di tonnellate (o 138 miliardi di litri), che generano una vendita di circa 55 miliardi di dollari<sup>6</sup>. Il processo di sintesi del metanolo può essere rappresentato da tre stadi. Nel primo stadio del processo, i gas di alimentazione vengono compressi alla pressione di reazione, usando vari stadi di compressione con interraffreddamento. Nel secondo stadio del processo, la miscela di alimentazione pressurizzata viene riscaldata e mandata all'ingresso del reattore. Nel terzo stadio, il metanolo viene separato dall'acqua in una colonna di distillazione operata a pressione ambiente.

<sup>6</sup> Fonte: Methanol Institute, <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/> [accesso: 24/05/2019].

Oggi il metanolo viene prodotto principalmente da fonti fossili, attraverso la sintesi catalitica a partire dal syngas (miscela composta principalmente da CO e H<sub>2</sub>) derivante dalla gassificazione del carbone. La tecnologia, pienamente commerciale, vede numerose applicazioni industriali, in particolare in Cina.

La reazione di sintesi del metanolo da anidride carbonica, anche nota come idrogenazione della CO<sub>2</sub>, è invece:



La reazione è esotermica, con  $\Delta H_r = -49,2$  kJ/mol. A livello industriale le temperature e pressioni operative sono di 200-300 °C e 30-100 bar, rispettivamente, e il catalizzatore comunemente impiegato è a base di CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Contestualmente a questa reazione, nel reattore avviene anche la reazione (nota come *reverse water-gas shift*):



che è indesiderata perché consuma i gas destinati alla produzione di metanolo. La selettività viene spinta verso la formazione di metanolo per mezzo del ricircolo della CO formata insieme all'idrogeno non reagito, dopo l'unità di separazione di metanolo e acqua<sup>7</sup>. Il bilancio di massa stechiometrico, per unità di metanolo prodotto, è mostrato nella seguente tabella:

**Tabella 2.2. Bilancio di massa stechiometrico della reazione di sintesi del metanolo (kg/kg<sub>MeOH</sub>)**

CO <sub>2</sub> all'ingresso	1,374
H <sub>2</sub> all'ingresso	0,189
CH <sub>3</sub> OH in uscita	1
H <sub>2</sub> O in uscita	0,562

## 2.2 Il processo di produzione di metano da CO<sub>2</sub>

Così come nel caso del metanolo, la quasi totalità del metano oggi commercializzato è di origine fossile, estratto da giacimenti di gas naturale e purificato a seguito di processi di separazione dell'anidride carbonica (spesso presente in grandi quantità nei giacimenti stessi).

La reazione di sintesi del metano da anidride carbonica, anche nota come metanazione chimica della CO<sub>2</sub>, è invece:



La reazione è esotermica ( $\Delta H_r = -165,0$  kJ/mol). La sintesi è termodinamicamente favorita verso i prodotti alle basse temperature e alle alte pressioni. Come illustrato in Figura 1.1, per ottenere una conversione della CO<sub>2</sub> pari almeno al 98% è richiesta una temperatura operativa inferiore a 225 °C (1 bar) o 300 °C (20 bar). I reattori catalitici di metanazione sono tipicamente operati a temperature comprese tra 200 e 500 °C e a pressioni tra 1 e 100 bar. Il catalizzatore più usato per la reazione è Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il bilancio di massa stechiometrico, per unità di metano prodotto, è mostrato nella seguente tabella:

**Tabella 2.3. Bilancio di massa stechiometrico della reazione di sintesi del metano (kg/kg<sub>CH4</sub>)**

CO <sub>2</sub> all'ingresso	2,743
H <sub>2</sub> all'ingresso	0,503
CH <sub>4</sub> in uscita	1
H <sub>2</sub> O in uscita	2,246

<sup>7</sup> Fonte: Pérez-Fortes et al., "Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: Techno-economic and environmental assessment", Applied Energy 161 (2016) 718–732, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.067>.

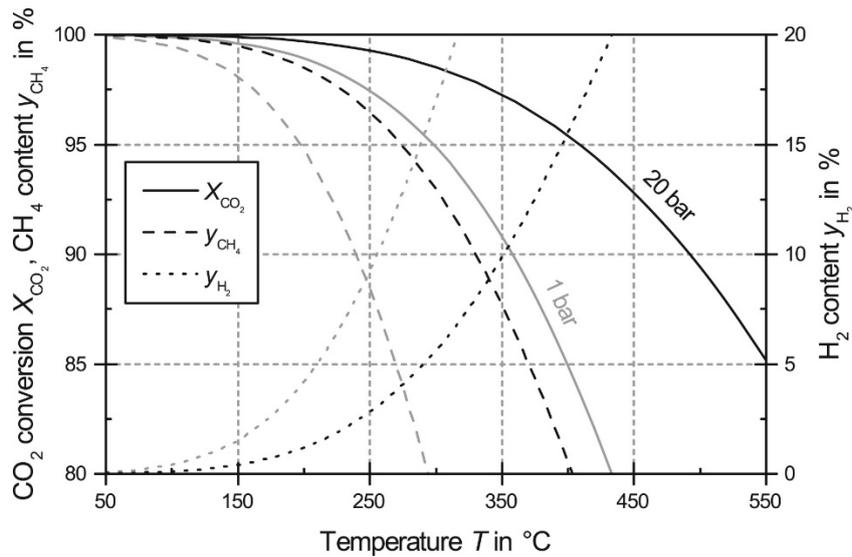


Figura 1.1. Equilibrio di conversione della reazione di metanazione<sup>8</sup>

Diversi studi hanno mostrato che la composizione finale del gas, dopo la separazione dell'acqua, è costituita principalmente da CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

La Figura 2.2 mostra il flusso di calore medio da dissipare rispetto al volume del reattore, in funzione della conversione di CO<sub>2</sub> a diverse velocità spaziali (GHSV, *gas hourly-space velocity*) e considerando una composizione molare iniziale dell'80% H<sub>2</sub> e 20% CO<sub>2</sub> a 300 °C.

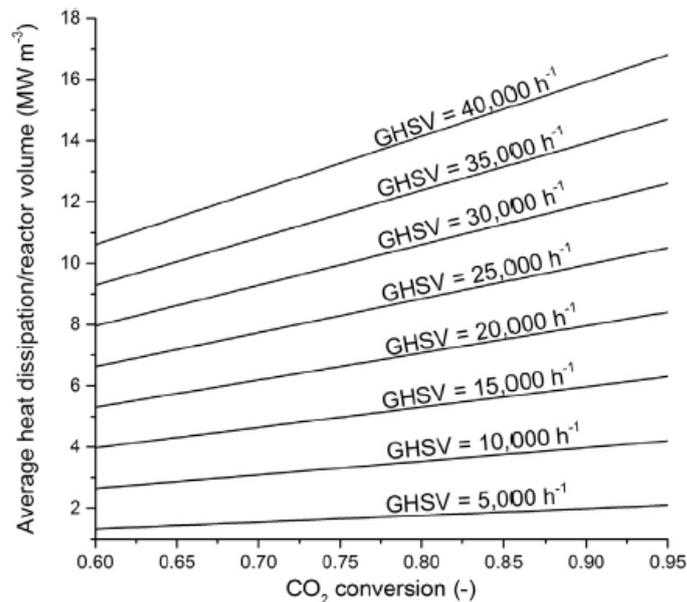
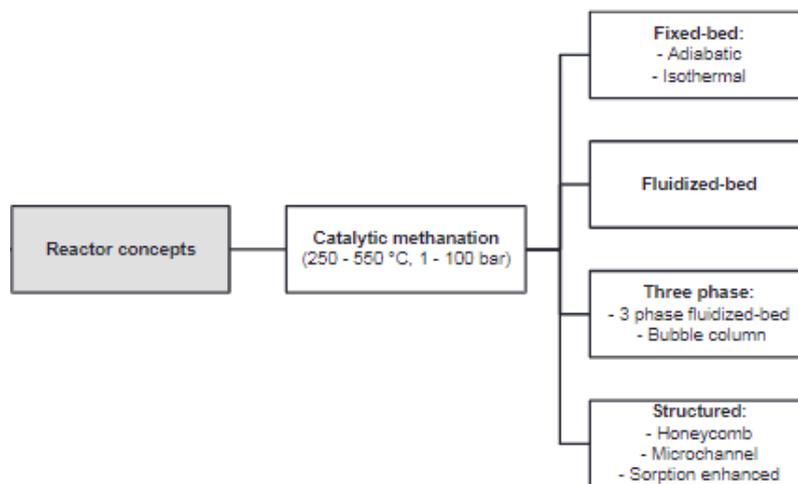


Figura 2.2. Flusso di calore medio rispetto al volume del reattore da dissipare nel processo di metanazione

All'interno dei reattori si formano gradienti di dissipazione del calore le cui variazioni dipendono dall'attività del catalizzatore, e pertanto nella progettazione del reattore risulta di fondamentale importanza la gestione del calore. D'altra parte, la metanazione è termodinamicamente limitata a temperatura elevata mentre è cineticamente limitata a bassa temperatura. Un problema significativo nel reattore di metanazione è quello di realizzare un buon controllo della temperatura al fine di prevenire la limitazione termodinamica e la

<sup>8</sup> Fonte: Götz et al., "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review", Renewable Energy 85 (2016) 1371-1390, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>.

sinterizzazione del catalizzatore. Per raggiungere tale obiettivo, sono state sviluppate diverse tipologie di reattore allo stato stazionario, ovvero reattori a letto fisso, a letto fluido, trifasici e strutturati (Figura 2.3).



**Figura 2.3. Tipologie di reattore utilizzate nei processi PtG**

### 3 Obiettivi scientifici e tecnologici attesi dal progetto

Di seguito viene descritta la strategia e gli obiettivi generali del progetto, illustrando come l'infrastruttura che verrà realizzata contribuirà a colmare alcuni degli attuali limiti tecnologici, che ne condizionano la diffusione commerciale. I processi di sintesi del metano, del metanolo e del DME richiedono innovazioni e sviluppi in campo tecnico. Conseguentemente, attività di ricerca e sviluppo sono essenziali per analizzare le tipologie di reattori e catalizzatori disponibili per il processo, le strategie di esercizio dell'impianto e i necessari adeguamenti tecnologici.

L'obiettivo generale del progetto è quello di realizzare una infrastruttura di ricerca sulle tecnologie di riutilizzo della CO<sub>2</sub> e più precisamente un prototipo P2G/L. Tale infrastruttura sarà messa a disposizione della comunità scientifica e delle realtà industriali per lo sviluppo tecnologico finalizzato alla diffusione commerciale di tali tecnologie come parziale contrasto ai mutamenti climatici.

L'infrastruttura di ricerca sarà progettata secondo i criteri di seguito illustrati.

- Progettazione per obiettivi: le apparecchiature verranno specificamente progettate per colmare le lacune (individuata mediante la "gap analysis" descritta nel seguito) che ostacolano la diffusione commerciale delle tecnologie P2G/L.
- Flessibilità: l'infrastruttura verrà progettata per essere quanto più possibile flessibile, in modo tale da consentire, con costi operativi relativamente limitati, un ampio campo di test sperimentali, specificamente per l'applicazione delle tecnologie P2G/L finalizzate alla sintesi di combustibili sia gassosi che liquidi.
- Versatilità: le apparecchiature verranno pensate per poter essere successivamente impiegate come banco prova per apparecchiature commerciali (quali, reattori, scambiatori di calore, ecc.).
- Taglia: la taglia dell'impianto sperimentale sarà tale da consentire un utilizzo dei risultati per il futuro dimensionamento di apparecchiature di taglia commerciale.

Nello specifico, l'attività di ricerca sarà articolata secondo quattro fasi principali:

- Fase 1: Progettazione di massima del processo chimico, con lo scopo di individuare tutte le principali grandezze fisiche di interesse e realizzando il "Process Flow Diagram" (PFD). Inoltre, si procederà con una stima preliminare dei costi per la realizzazione dell'impianto.
- Fase 2: Progettazione di dettaglio dell'impianto. In questa fase verranno individuate tutte le caratteristiche dei componenti da installare nell'impianto, e si valuteranno le prestazioni dei singoli componenti all'interno della globalità del processo, individuando tutta la strumentazione necessaria per il monitoraggio e il controllo del processo. Verrà quindi definito il "Process and Instrumentation Diagram" (P&ID). Inoltre, verrà predisposto un diagramma di Gantt per la realizzazione dell'impianto.
- Fase 3: Ottenimento delle autorizzazioni necessarie all'esercizio dell'impianto (concessione edilizia, autorizzazione dei Vigili del Fuoco, eventuale autorizzazione della ASL, ecc.). Realizzazione e *commissioning* dell'impianto sperimentale e collaudo.
- Fase 4: Effettuazione di test sperimentali preliminari finalizzati alla messa a punto delle apparecchiature, all'ottimizzazione delle procedure operative e all'ottenimento dei dati sperimentali necessari alla presentazione all'esterno dell'infrastruttura di ricerca.

## 4 Definizione delle specifiche tecniche preliminari dell'impianto

### 4.1 Linee guida per la progettazione di processo

In base a valutazioni sia tecniche che prettamente economiche, sono state definite alcune linee guida per la progettazione di processo dell'impianto sperimentale P2G/L, con una potenzialità compresa fra 2 e 3 kg/h, con possibilità di estenderla fino a 5 kg/h. Tali considerazioni sono così riassumibili:

- L'impianto deve garantire un ampio intervallo di operabilità in funzione dei reagenti e dello specifico catalizzatore utilizzato, garantendo la sicurezza intrinseca delle operazioni, l'elevato numero di punti di misura e di campionamento di gas e solidi.
- In accordo al punto precedente, si è optato per l'installazione di due reattori di idrogenazione differenti. Tale soluzione garantirà un'adeguata flessibilità operativa, consentendo lo studio di processi differenti.
- La procedura di progettazione parte con la definizione e condivisione di uno schema di impianto, sotto forma di diagramma di flusso qualitativo, che indica la tipologia e la successione delle unità, per poi passare alla fase successiva tramite la quantificazione dello stesso. Il diagramma di flusso quantificato sarà poi il dato di *input* per il P&ID dell'impianto.
- Le dimensioni del reattore saranno stabilite nella fase di dimensionamento geometrico.

### 4.2 Principali fenomeni fisici e chimici

In termini generali, l'idrogenazione è un tipo di processo che prevede la reazione di idrogeno gassoso con una specie (nella fattispecie CO<sub>2</sub>) in presenza di un opportuno catalizzatore. A seconda della specie reagente si possono verificare la rottura di doppi e tripli legami presenti rispettivamente negli alcheni e negli alchini o una reazione di riduzione come nel caso dell'anidride carbonica. Le reazioni di idrogenazione catalitica vengono realizzate generalmente in fase eterogenea; vengono effettuate in presenza di un catalizzatore in quanto, pur essendo in genere favorite da un punto di vista termodinamico, non lo sono da un punto di vista cinetico, stante la forza del legame tra i due atomi di idrogeno presenti nella molecola di H<sub>2</sub>. Per accelerare il decorso della reazione si deve operare ad elevate temperature o si può usare un apposito catalizzatore.

Le caratteristiche che deve presentare un catalizzatore eterogeneo sono l'elevata attività, un'alta selettività e la possibilità di riciclo. L'attività e la selettività dipendono dalla scelta del metallo che influenza la forza di adsorbimento dei reagenti, la velocità di desorbimento dei prodotti di reazione e la velocità delle trasformazioni chimiche. Nelle applicazioni industriali dei processi di idrogenazione si presenta un problema di selettività: il prodotto di reazione che si vuole ottenere, infatti, è solo uno dei possibili prodotti che si possono ottenere a seguito della stessa. La velocità di formazione dei vari prodotti possibili dipende da alcuni parametri quali temperatura, pressione, concentrazione dei reagenti e quantità di catalizzatore. È quindi necessario ottimizzare tali parametri per ottenere un'alta resa di reazione.

Sono oggi ben conosciute le grandezze termodinamiche che interessano le principali reazioni di idrogenazione, cosicché risulta possibile prevedere le condizioni più favorevoli di lavoro e le rese ottenibili. Per esempio, l'idrogenazione di un doppio legame olefinico di un idrocarburo della serie grassa è accompagnata da uno sviluppo di calore di 100-120 kJ/mol a 25 °C, decrescente con l'aumentare del peso molecolare. La variazione di energia libera associata a tale processo è di 80-100 kJ a 25 °C e di circa 64 kJ per mole di idrogeno assorbito. L'idrogenazione dei gruppi aldeidici o chetonici ad alcoli risulta invece di circa 32 kJ. Poiché le reazioni di idrogenazione con idrogeno gassoso sono accompagnate da una diminuzione di volume, esse sono favorite dalle alte pressioni. L'influenza favorevole della pressione e sfavorevole della temperatura sugli equilibri delle reazioni di idrogenazione appare chiaramente, ad esempio, dai valori che assume il rapporto tra molecole idrogenate e molecole da idrogenare nelle condizioni di equilibrio. Sebbene questo discorso valga per le più comuni e conosciute reazioni di idrogenazione, per quanto riguarda l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> c'è ancora tanto da migliorare.

L'effetto delle condizioni operative sulla conversione in metanolo di un flusso di H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> è stato esaminato in precedenti studi sperimentali, riportati in tabella 4.1. Gli effetti delle condizioni operative sono stati esaminati in un reattore a letto fisso impiegando sempre lo stesso tipo di catalizzatore (Cu/Zn/ZrO<sub>2</sub>): tale catalizzatore mostra la più alta conversione di CO<sub>2</sub> e selettività al metanolo a più basse temperature e alte pressioni. Risultati migliori si ottengono con un reattore a riciclo.

**Tabella 4.1. Effetto delle condizioni operative sulla idrogenazione della CO<sub>2</sub> a metanolo**

Catalizzatore	Reattore	T (°C), P (MPa)	Conversione CO <sub>2</sub> (%)	Selettività al metanolo (%)	Rif.
Cu/Zn/ZrO <sub>2</sub>	Letto fisso	T=250, P=2	19.4	29.3	<sup>9</sup>
Cu/Zn/ZrO <sub>2</sub>	Letto fisso	T=240, P=2	17	56.2	<sup>10</sup>
Cu/Zn/ZrO <sub>2</sub>	Letto fisso	T=220, P=8	21	68	<sup>11</sup>

### 4.3 Specifiche tecniche dell'infrastruttura sperimentale P2G/L

Per il prototipo sperimentale oggetto del progetto di ricerca in questione, in fase di realizzazione, soprattutto in vista del futuro *scale-up* della tecnologia, si ricorrerà per quanto possibile a componenti di carattere commerciale. Tuttavia, vista la natura sperimentale del prototipo, questo sarà dotato della strumentazione avanzata necessaria per una completa caratterizzazione del processo.

Sulla base sia di considerazioni tecniche che al fine di creare un valore aggiunto all'intera infrastruttura, soprattutto in termini di flessibilità dell'impianto e della sperimentazione annessa, si è optato per l'installazione di due diversi reattori, uno destinato alla sintesi di metanolo e dimetiletere, e l'altro per la produzione di metano, entrambi alimentati dal medesimo sistema di distribuzione dei gas. La miscela del gas reagente sarà ottenuta tramite l'ausilio di pacchi bombole o di carri bombolai. Per aumentare la resa, soprattutto nel caso della sintesi del metanolo e del DME, sarà predisposto il ricircolo dei gas non reagiti. L'infrastruttura sperimentale sarà strutturata come un'unità parzialmente automatizzata, controllata in remoto da una sala controllo mediante l'uso di pc dedicati. L'impianto è schematicamente suddiviso in diverse sezioni, di seguito riassunte:

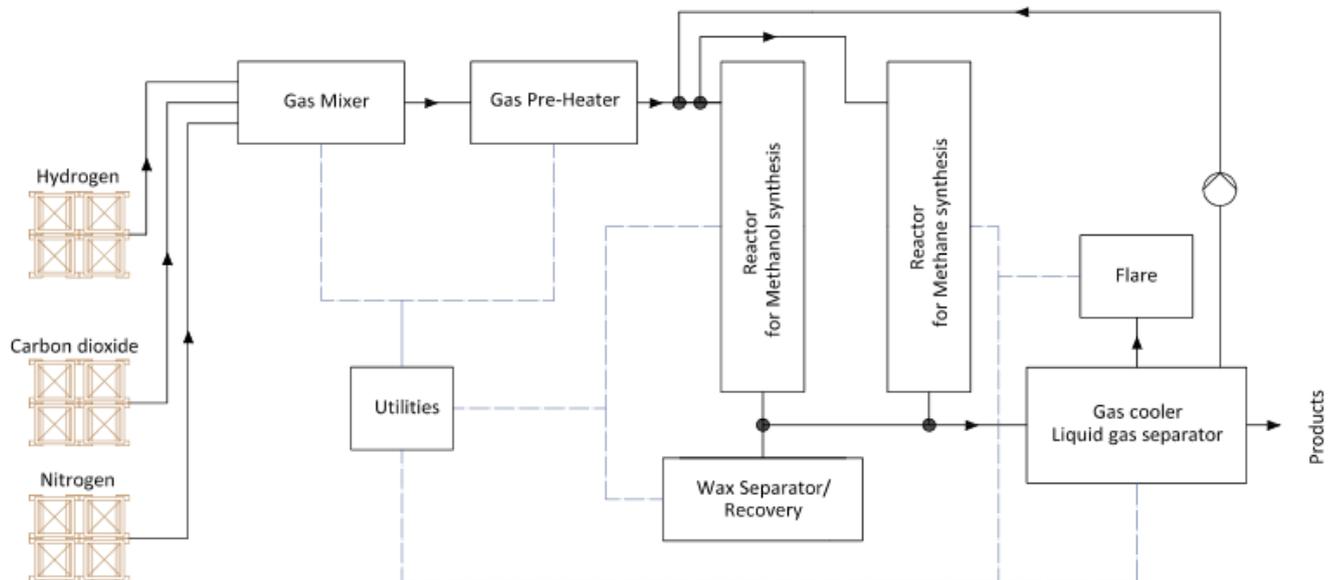
- Sezione di alimentazione e miscelazione dei gas reagenti;
- Sezione di pre-riscaldamento;
- Sezione di reazione;
- Sezione di ricircolo;
- Sezione di raccolta dei prodotti condensabili e incondensabili;
- Sezione di depressurizzazione e misurazione del flusso gassoso uscente;
- Sistema di analisi *on-line* dell'effluente gassoso;
- Sistema di controllo.

La figura 4.1 riporta uno schema a blocchi semplificato dell'impianto P2G/L con la semplice successione delle singole unità (gli scambiatori di calore e i riscaldatori non sono riportati). Nella figura sono indicati i componenti da realizzare e le linee di corrente gassosa o liquida che li attraversano.

<sup>9</sup> Fonte: Raudaskoski et al., "The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts used in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>", *Topics in Catalysis* 45 (2007) 57–60, <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0240-9>.

<sup>10</sup> Fonte: Liang et al., "Carbon nanotube-supported Pd–ZnO catalyst for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol", *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 315–322, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.018>.

<sup>11</sup> Fonte: Słoczyński et al., "Effect of additives and a preparation method on catalytic activity of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> system in the carbon dioxide hydrogenation to methanol", *Studies in Surface Science and Catalysis* 153 (2004) 161–164, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80238-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80238-6).



**Figura 4.1. Schema a blocchi dell'impianto P2G/L**

La prima zona è costituita da almeno tre linee indipendenti attraverso le quali sono alimentati, prima al miscelatore e successivamente all'impianto, i reagenti in fase gassosa. Queste linee consentono sia l'invio dei gas puri necessari per il processo che dell'azoto, necessario come "gas di sicurezza" per l'inertizzazione dell'impianto e come gas per pressurizzare i reattori di sintesi.

La zona di reazione, comprendente i reattori, le linee di alimentazione dei gas e la linea di scarico dei prodotti di reazione, costituisce la seconda zona dell'impianto. Tutte queste linee dovranno necessariamente essere riscaldate al fine di impedire la condensazione dei prodotti condensabili all'uscita del reattore o la solidificazione di possibili cere formate nella zona di reazione.

Per limitare le ingenti dispersioni termiche del catalizzatore, legate all'elevato rapporto superficie/volume, i reattori saranno inseriti in un forno elettrico. Per ciò che riguarda la zona di raccolta dei prodotti di reazione condensabili e incondensabili, questa sarà dotata di un sistema di separazione ad alta pressione dei prodotti liquidi e gassosi. I prodotti gassosi non reagiti e i gas inerti eventualmente presenti verranno convogliati nella zona di depressurizzazione e misurazione del flusso uscente, dove saranno presenti controllori e regolatori di pressione, diversi filtri a protezione del misuratore di portata uscente e del sistema di analisi localizzato a valle, e un totalizzatore di flusso volumetrico.

#### 4.3.1 Sezione di alimentazione e miscelazione dei gas reagenti

La sezione di alimentazione comprende tutte le linee dei singoli gas e le linee del preriscaldatore e del sistema di miscelazione. In tabella 4.2 si riportano i gas uscenti dal sistema di alimentazione in termini di tipologia, pressione e temperatura.

**Tabella 4.2. Proprietà dei gas uscenti dal sistema di alimentazione**

Gas	Pressione [bar]	Temperatura [°C]	Concentrazione [% v/v]
CO <sub>2</sub>	40-60	Ambiente	0÷50
H <sub>2</sub>	40-200	Ambiente	0÷80
N <sub>2</sub>	40-200	Ambiente	0÷100

Ogni singola linea gas sarà equipaggiata con controllori di flusso massico (MFC, *Mass Flow Controller*, opportunamente calibrati per il gas di interesse), manometri, valvole a serraggio manuale, valvole di controllo e valvole di sicurezza. Tutti i controllori massici saranno integrati nel sistema di allarme dell'intero impianto, in modo che, in caso di superamento di determinate soglie di sicurezza, si interrompa in modo automatico il flusso del gas reagente. A valle del sistema appena descritto sarà installato un miscelatore di gas che permetterà la creazione della miscela di reazione, con la composizione desiderata a seconda del processo (idrogenazione a metanolo o DME, o metanazione), e di un preriscaldatore della miscela creata, fino alla temperatura di circa 400 °C. La miscela di gas entrante nel preriscaldatore avrà una composizione dipendente dal processo studiato, comunque in accordo agli intervalli riportati nella tabella precedente. A monte dei reattori la miscela avrà una temperatura compresa tra 200 e 400 °C e una pressione tra 30 e 60 bar.

#### 4.3.2 Sezione dei reattori

La miscela di reazione, preriscaldata e alla pressione voluta, entra quindi nel reattore. Saranno presenti due reattori distinti: uno per l'idrogenazione catalitica dell'anidride carbonica a metanolo e DME e uno per la reazione di metanazione. I reattori saranno del tipo a letto fisso e saranno ospitati all'interno di un forno con la possibilità di riscaldare fino alla temperatura di 600 °C. In ciascun reattore saranno presenti apposite termocoppie che rileveranno la temperatura in diverse altezze del letto catalitico (almeno in tre diversi punti). Il forno sarà dotato di un preciso sistema di controllo di temperatura in modo da garantire l'isotermicità all'interno del reattore.

#### 4.3.3 Sezione di ricircolo

Al fine di aumentare la resa di reazione, specialmente per la sintesi del metanolo, sarà predisposta una linea di ricircolo del gas, che andrà dall'uscita del separatore liquido/gas fino alla testa del reattore. I gas di ricircolo dovranno passare inevitabilmente nel preriscaldatore e dovrà essere garantita l'effettiva composizione della miscela in ingresso al reattore.

#### 4.3.4 Sezione di raccolta dei prodotti condensabili e incondensabili

Nel caso della sintesi del metanolo sarà predisposta una trappola per cere per l'eventuale produzione di composti ad elevato peso molecolare, nel caso il catalizzatore selezionato per i test specifici sia selettivo per questo tipo di prodotti. A valle della sezione dei reattori, i prodotti saranno raffreddati e un separatore ad alta pressione consentirà la separazione liquido/gas. Per la corretta condensazione dei prodotti attesi, dovrà essere garantito un sistema di raffreddamento che consenta lo spillamento senza perdita di prodotto.

#### 4.3.5 Sezione di depressurizzazione e misurazione del flusso gassoso uscente

Il gas uscente, una volta depressurizzato, verrà misurato con un apposito misuratore di portata, necessario per acquisire i dati necessari all'effettuazione dei bilanci di massa finali e per una corretta gestione dell'intero impianto sperimentale.

#### 4.3.6 Sistema di analisi on-line dell'effluente gassoso

L'analisi qualitativa e quantitativa dell'effluente gassoso sarà condotta con un sistema di analisi *on-line* che permetterà di valutare in tempo reale la concentrazione di ogni singola specie gassosa sia in ingresso che in uscita dal reattore. L'infrastruttura sarà equipaggiata anche con un sistema di analisi *offline*, costituito da un gascromatografo accoppiato con uno spettrometro di massa utilizzato per l'analisi dei prodotti condensabili (principalmente nella produzione del metanolo).

#### 4.3.7 Sistema di controllo

Sono state individuate, in via preliminare, anche le strumentazioni che andranno ad equipaggiare l'intero impianto, consentendo il monitoraggio e la manipolazione dei principali parametri di processo. Nel seguente elenco vengono proposti i principali:

- Misuratore di temperatura e di pressione a valle del miscelatore gas.
- Misuratori di pressione all'ingresso e all'uscita di ciascun reattore.

- Misuratori di temperatura all'ingresso e all'uscita di ciascun reattore.
- Misuratore di temperatura a più punti sul letto catalitico di ciascun reattore.
- Misuratore di temperatura e di pressione nel separatore gas/liquido.
- Controllori di flusso di ciascun gas entrante in ciascun reattore.
- Totalizzatore volumetrico dei gas uscenti da ciascun reattore.
- Possibilità di campionamento del gas entrante ed uscente da ciascun reattore.
- Campionamento del liquido condensato (per quanto riguarda il metanolo) a valle del separatore liquido/gas.
- Campionamento del gas alla torcia.

I sensori di misura dovranno essere accurati e andranno definiti in base allo specifico processo.

#### 4.4 Specifiche del sistema di alimentazione gas

##### 4.4.1 Potenzialità dell'impianto

L'impianto P2G/L deve essere dimensionato per una capacità oraria compresa tra 2 e 3 kg/h (48-72 kg/giorno) di prodotto. Il valore di portata verrà valutato con esattezza in fase di progettazione. Una seconda ipotesi è stata calcolata con una produzione massima di metanolo di 5 kg/h, pari a 120 kg/giorno.

Inoltre, la potenzialità dell'impianto, a seconda del prodotto desiderato (metanolo o metano), del catalizzatore e dell'efficienza di conversione, permette di determinare quantitativamente i gas reagenti da alimentare all'impianto e di conseguenza di dimensionare il sistema di alimentazione dei gas.

Si riporta nella figura 4.2 uno schema del sistema di alimentazione.

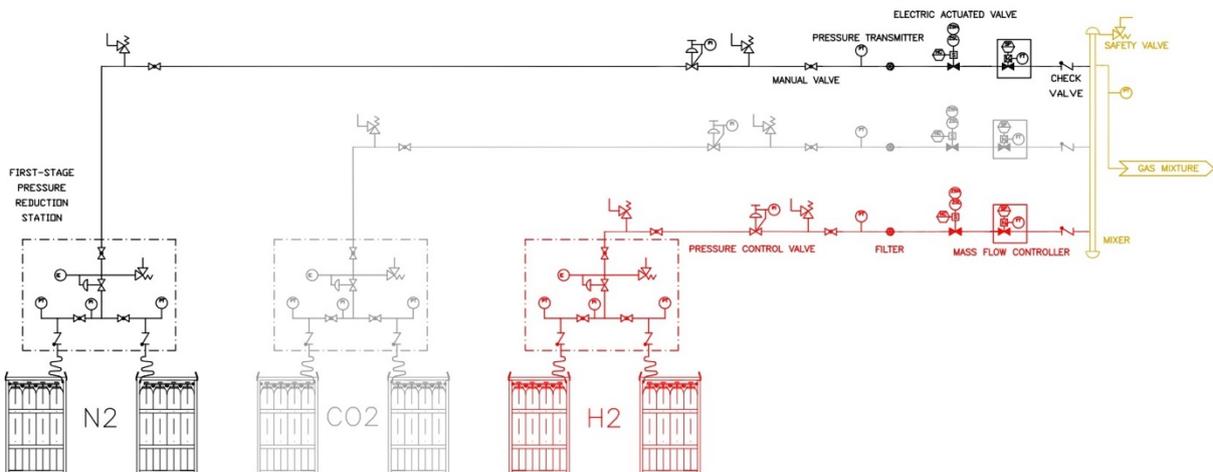


Figura 4.2. Schema del sistema di alimentazione dell'impianto P2G/L

##### 4.4.2 Sistema di alimentazione dei gas per la produzione di metanolo

Nel capitolo 2.1 è stato riportato il bilancio stechiometrico del processo di sintesi del metanolo per idrogenazione dell'anidride carbonica. Considerando un'efficienza di conversione del 90%, per la produzione di 48-72-120 kg/giorno di metanolo sono necessarie le quantità di gas riportate nella tabella 4.3.

**Tabella 4.3. Quantità stechiometriche di reagenti e prodotti nella reazione di sintesi del metanolo**

	kg/kg <sub>MeOH</sub>	kg/giorno	kg/h
<i>Reagenti</i>			
CO <sub>2</sub>	1,526	73,2 - 109,8 - 183	3,00 - 4,57 - 7,61
H <sub>2</sub>	0,210	10,1 - 15,1 - 25,1	0,42 - 0,62 - 1,03
<i>Prodotti</i>			
CH <sub>3</sub> OH	1	48,0 - 72,0 - 120,0	2,00 - 3,00 - 5,00
H <sub>2</sub> O	0,562	27,0 - 40,5 - 67,5	1,12 - 1,68 - 2,80

Come si può notare dalla tabella 4.3, è stato riportato un *range* di portata per le specie chimiche coinvolte calcolate sulle portate di metanolo prodotto.

Dal punto di vista della sicurezza, il composto chimico più pericoloso è rappresentato dall'idrogeno, per il quale sono state valutate tre possibilità di alimentazione, come da tabella 4.4:

- Alimentazione in pacchi bombola; Sotacarbo possiede un deposito a norma per lo stoccaggio di idrogeno in cui è possibile stoccare 2 pacchi bombola, in questo caso costituiti da 16 bombole ciascuno, per una capacità totale di 235 Nm<sup>3</sup> (200 bar). Considerando che la pressione di utilizzo è di 35 bar, l'idrogeno utile è pari a circa 17 kg (188 Nm<sup>3</sup>).
- Alimentazione in pacchi bombola; 2 pacchi bombola costituiti da 25 bombole ciascuno per una capacità totale di 367 Nm<sup>3</sup> (200 bar). Considerando che la pressione di utilizzo è di 35 bar, l'idrogeno utile è pari a circa 26,4 kg (294 Nm<sup>3</sup>).
- Alimentazione tramite carro bombolaio, la quantità di idrogeno da stoccare in impianto sarebbe pari a 4300 Nm<sup>3</sup>, considerando una pressione di estrazione e utilizzo dell'idrogeno di 35 bar, la capacità effettivamente utilizzabile è pari a 309 kg (3440 Nm<sup>3</sup>).

**Tabella 4.4. Durata dei sistemi di alimentazione per diversi valori di portata di Metanolo prodotto**

Produzione di Metanolo (kg/h)	2	3	5
Durata Pacco bombole da 17 kg Idrogeno (h)	40,5	27,4	16,5
Durata Pacco bombole da 26,4 kg Idrogeno (h)	62,9	42,6	25,6
Durata Carro bombolaio da 309 kg Idrogeno (h)	734	492	296
Durata Pacco Bombole da 480 kg CO <sub>2</sub> (h)	160	105	63

Nel caso di utilizzo dei pacchi bombola di idrogeno da 17 kg si ha un intervallo di sperimentazione compreso tra 16 e 40 ore, mentre con i pacchi bombola da 26,4 kg l'intervallo varia fra 26 e 63 ore. In caso di utilizzo di carri bombolai si ha un intervallo di sperimentazione compreso tra 300 e 740 ore.

Per la fornitura di anidride carbonica si considera un pacco bombole costituito da 16 bombole da 30 kg cadauna (480 kg), per un totale di 244 Nm<sup>3</sup> a 60 bar. La durata della fornitura di CO<sub>2</sub> tramite pacchi bombole è pertanto compresa tra 63-160 ore.

#### 4.4.3 Il sistema di alimentazione dei gas per la produzione di metano

Il capitolo 2.2 riporta il bilancio stechiometrico del processo di sintesi del metano per metanazione dell'anidride carbonica.

**Tabella 4.5. Quantità stechiometriche di reagenti e prodotti nella reazione di sintesi del metano**

	kg/kg <sub>CH<sub>4</sub></sub>	kg/giorno	kg/h
<i>Reagenti</i>			
CO <sub>2</sub>	2,828	135,7 - 203,6 - 339,3	5,66 - 8,48 - 14,14
H <sub>2</sub>	0,519	24,9 - 37,3 - 62,2	1,04 - 1,56 - 2,59
<i>Prodotti</i>			
CH <sub>4</sub>	1	48,0 - 72,0 - 120	2,00 - 3,00 - 5,00
H <sub>2</sub> O	2,246	107,8 - 161,7 - 269,5	4,50 - 6,74 - 11,23

**Tabella 4.6. Durata dei sistemi di alimentazione per diversi valori di portata di Metano prodotto**

Produzione di Metano (kg/h)	2	3	5
Durata Pacco bombole da 17 kg Idrogeno (h)	16,3	10,9	6,6
Durata Pacco bombole da 26,4 kg Idrogeno (h)	25,4	16,9	10,2
Durata Carro bombolaia da 309 kg Idrogeno (h)	297,5	198,4	119,5
Durata Pacco Bombe da 480 kg CO <sub>2</sub> (h)	84,8	56,6	33,9

Considerando un'efficienza di conversione del 97%, per la produzione di 48-72-120 kg/giorno di metano, sono necessarie le quantità di gas riportate nella tabella 4.5.

Si considerano per l'idrogeno e l'anidride carbonica gli stessi sistemi di alimentazione già analizzati nel paragrafo precedente. La durata della fornitura di idrogeno tramite carri bombolai per la produzione da 48 a 120 kg/giorno di metano è compresa tra 120 e 300 ore. Nel caso di utilizzo di pacchi bombola di idrogeno da 17 kg si ha un intervallo compreso tra 7 e 16 ore, e compreso fra 10 e 25 ore per quelli da 26,4 kg.

La durata della fornitura di CO<sub>2</sub> tramite pacchi bombole è invece compresa tra 34 e 85 ore (come indicato in tabella 4.6).

#### 4.4.4 Il sistema di alimentazione azoto

I reattori di metanazione e di produzione di metanolo hanno la necessità di essere riscaldati nelle fasi iniziali della sperimentazione, per tale motivazione è stato previsto come fluido di riscaldamento e di raffreddamento, l'azoto, inoltre tale gas potrebbe essere utilizzato anche come *gas carrier* nel processo. Al fine di effettuare una previsione di massima dell'utilizzo di tale gas si è valutato di inviare una portata di azoto pari alla portata totale entrante nei due reattori.

**Tabella 4.7. Variazione del consumo di azoto per la produzione di Metanolo**

Produzione di Metanolo (kg/h)	2	3	5
Azoto (kg/g)	83,3	124,9	208,1
Azoto (kg/h)	3,47	5,20	8,67
Durata Pacco bombole da 229,3 kg Azoto (h)	66,1	44,1	26,4

**Tabella 4.8. Variazione del consumo di azoto per la produzione di Metano**

Produzione di Metano (kg/h)	2	3	5
Azoto (kg/g)	160,6	240,9	401,5
Azoto (kg/h)	6,69	10,04	16,73
Durata Pacco bombole da 229,3 kg Azoto (h)	34,3	22,8	13,7

Per il reattore di produzione di metanolo, il consumo di azoto sarà compreso tra 3,47 kg/h e 8,67 kg/h; per il reattore di metanazione la portata sarà compresa tra 6,69 e 16,73 kg/h. Considerando che un pacco bombola di azoto stoccato a 200 bar ha una quantità di azoto pari a 229,3 kg (corrispondenti a 200 m<sup>3</sup> in condizioni di T=15°C e p=98 kPa, con densità pari a 1,147 kg/m<sup>3</sup>), potrebbe consentire un tempo di riscaldamento compreso tra 26 e 66 ore per il reattore di produzione di metanolo e compreso tra 14 e 35 ore nel caso del reattore di produzione di metano.

## 4.5 Sistema di sicurezza

L'intera infrastruttura sarà dotata di un sistema di sicurezza multilivello con spegnimento automatico in caso di anomalia dei livelli di liquido, di pressione o di temperatura, che potranno essere configurati secondo le specifiche esigenze. Saranno inoltre presenti dei sensori per CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> che in caso di superamento della soglia di allarme interverranno interrompendo l'erogazione del gas.

Date le elevate pressioni di esercizio, dispositivi meccanici quali valvole di sicurezza saranno installati in determinate posizioni al fine di proteggere gli operatori e l'impianto in caso di sovrappressioni. Al fine di evitare sovrariscaldamenti o accumuli di gas esplosivi nel reattore, una linea dedicata di azoto sarà predisposta per inertizzare l'impianto.

## 5 Conclusioni

Il presente studio, inquadrato nell'ambito dell'Accordo di Programma MISE-ENEA "PTR 2019-2021" e concernente il tema "1.2 - LA16 - Power-to-Gas/Liquid: approfondimenti preliminari su tecnologie e processi per la definizione delle specifiche di un impianto pilota", è volto alla definizione delle specifiche tecniche dell'impianto sperimentale *Power to Gas/Liquids* (P2G/L) nel settore dei processi innovativi di utilizzo dell'anidride carbonica e di accumulo dell'energia da fonti rinnovabili. Nello specifico l'infrastruttura dovrà essere in grado di produrre combustibili liquidi e gassosi tra cui metanolo, dimetiletere e metano.

Dalle valutazioni effettuate in tal senso e dalle considerazioni sopra esposte, sono state ottenute importanti indicazioni sulla tipologia impiantistica e sono state definite le principali specifiche tecniche fino ad una progettazione concettuale dell'intera infrastruttura. È stato riportato il processo nella sua globalità definendo il *Process Flow Diagram* (PFD), individuando le principali grandezze fisiche di interesse e le condizioni nominali di esercizio. Grazie a queste ultime sono stati condotti i bilanci di massa sia per il reattore di metanazione che per quello di produzione del metanolo.

Il passo successivo sarà quello della progettazione di dettaglio in cui si dovrà predisporre il diagramma di processo e degli strumenti (P&ID), la lista dell'apparecchiatura completa e il cosiddetto *Process Data Sheet*. Occorrerà inoltre definire il *layout* di impianto e i limiti di batteria.

## 6 Abbreviazioni ed acronimi

CCU: Carbon Capture & Utilization

DME: Dimetiletere

FER: Fonti Energetiche Rinnovabili

GHSV: Gas Hourly Space Velocity

P&ID: Process and Instrumentation Diagrams

P2G/L: Power to Gas/Liquids

PFD: Process Flow Diagram