



Ricerca di Sistema elettrico

Progettazione di massima dell'impianto sperimentale P2G/L

F. Dessì, S. Lai, M. Mureddu, A. Porcu, S. Sollai, F. Ferrara, G. Cau,
R. Cara, A. Orsini, D. Marotto, S. Meloni, P. Miraglia, G. Calì, D.
Multineddu

PROGETTAZIONE DI MASSIMA DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE P2G/L

F. Dessì, S. Lai, M. Mureddu, A. Porcu, S. Sollai, F. Ferrara, G. Cau, R. Cara, A. Orsini, D. Marotto, S. Meloni, P. Miraglia, G. Calì, D. Multineddu

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – II-III annualità

Obiettivo: Sistema Elettrico

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

Work package: 3 Power-to-gas

Linea di attività: LA 3.18 – Power to Gas/Liquid: progettazione dell'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 CO₂"

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana

Responsabile scientifico Co-beneficiario SOTACARBO: Marcella Fadda

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PROGETTAZIONE DI MASSIMA DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE P2G/L.....	8
2.1 SEZIONE DI ALIMENTAZIONE	10
2.2 SEZIONE DI MISCELAZIONE E PRE-RISCALDO DELLA MISCELA GASSOSA.....	16
2.3 SEZIONE DI REAZIONE	16
2.4 SEZIONE DI RICIRCOLO.....	23
2.5 SEZIONE DI SEPARAZIONE E RACCOLTA DEI PRODOTTI.....	24
2.6 SISTEMA CAMPIONAMENTO E ANALISI DEI PRODOTTI.....	27
2.7 STRUMENTAZIONE	31
2.8 SISTEMA DI REGOLAZIONE E CONTROLLO.....	32
2.9 TORCIA.....	34
2.10 SEZIONE DI PRODUZIONE DI IDROGENO.....	34
3 STIMA DEI COSTI DI REALIZZAZIONE E DI ESERCIZIO DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE P2G/L	43
3.1 STIMA DEI COSTI DI REALIZZAZIONE DELL'IMPIANTO	43
3.2 STIMA DEI COSTI DI ESERCIZIO DELL'IMPIANTO	47
4 CONCLUSIONI	50
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	51
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	54
7 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO	55

Sommario

La presente attività di ricerca si inquadra nell'ambito degli studi volti all'avanzamento delle conoscenze nel settore dei processi innovativi di riutilizzo dell'anidride carbonica e di accumulo dell'energia da fonti rinnovabili. In particolare, nell'ambito del Piano triennale di realizzazione 2019-2021 della ricerca di sistema elettrico nazionale, si intende realizzare un prototipo sperimentale di impianto Power-to-Gas/to-Liquid (P2G/L) per lo sviluppo dei processi di sintesi di metano, metanolo e dimetiletere (DME) mediante l'idrogenazione catalitica della CO₂ derivante da processi di cattura, con idrogeno prodotto dal surplus di produzione elettrica da fonte rinnovabile.

Nello specifico, nel presente rapporto tecnico si riporta la progettazione di massima dell'impianto sperimentale P2G/L, che è stata definita dopo aver concluso la procedura di dialogo competitivo che ha consentito di individuare la soluzione più idonea a soddisfare le specifiche esigenze del progetto e definire la configurazione finale dell'impianto. Nella progettazione è stata dedicata particolare attenzione alla tipologia dei reattori, alle condizioni operative dei processi (temperature, pressioni, ricircoli, integrazioni energetiche, ecc.) e alle criticità che li caratterizzano. In particolare, data la natura sperimentale dell'impianto, è stata selezionata una configurazione estremamente flessibile (dotata di due differenti reattori, uno monotubolare e uno multitubolare, con elevato rapporto lunghezza/diametro) che consenta da un lato l'ottimizzazione dei processi di interesse in diverse condizioni operative e dall'altro l'acquisizione di dati sperimentali per il futuro scale-up delle tecnologie. Per quanto riguarda il controllo della temperatura, l'impianto sarà dotato di un sistema innovativo, basato su un design a doppia camicia, che consente una regolazione efficiente della temperatura anche con reazioni particolarmente esotermiche. A valle della sezione di reazione, l'impianto sarà dotato di un sistema di separazione dei prodotti composto da: una trappola per il recupero di eventuali prodotti ad elevato peso molecolare; un separatore gas-liquido ad alta pressione e un separatore gas-liquido a bassa pressione per separare la fase gassosa dalle due fasi condensate (acquosa e organica). Inoltre, al fine di aumentare la resa di reazione, specialmente per la sintesi del metanolo, sarà predisposta una linea di ricircolo dei gas non reagiti. Lo studio comprende l'individuazione della strumentazione necessaria per il monitoraggio, controllo e analisi del processo. Durante lo sviluppo del progetto, anche se inizialmente non previsto, è stata analizzata la possibile integrazione di una sezione di produzione di idrogeno verde per garantire la sostenibilità dell'intero processo. Visti i tempi di realizzazione, si è valutato opportuno posticipare la realizzazione di tale sezione ad altri progetti di ricerca.

Infine, questa fase dello studio è stata completata con la stima dei costi di realizzazione e di esercizio dell'impianto.

1 Introduzione

La transizione energetica e la decarbonizzazione del sistema energetico rappresentano, attualmente, due tematiche particolarmente rilevanti a livello mondiale, dove la sostenibilità diventa un punto cardine. Il riscaldamento globale, alimentato dalle emissioni di gas ad effetto serra, negli ultimi anni è stato oggetto di studio sia dal punto di vista ambientale che energetico. In particolare, l'anidride carbonica (CO₂) è la principale responsabile di questo fenomeno, con oltre 33 Gt emesse all'anno [1]. La concentrazione di CO₂ in atmosfera è attualmente superiore ai 400 ppm, valore più elevato dell'era preindustriale (300 ppm) e si prevede che raggiungerà più di 500 ppm entro il 2050 [2]. Il 3 maggio 2020, lo storico Osservatorio di Mauna Loa (Hawaii) ha registrato una concentrazione di CO₂ pari a 418,2 ppm e, nel mese aprile 2020, di 416,18 ppm [3]. Le concentrazioni di CO₂ in atmosfera continuano ad aumentare nonostante il calo delle emissioni verificatosi durante il lockdown dovuto all'emergenza COVID-19. Con l'accordo di Parigi COP21, i Paesi membri dell'UNFCCC (Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici), tra cui l'Europa, si sono impegnati a ridurre le emissioni di CO₂ del 40% entro il 2030 e del 100% entro il 2050 [4].

L'unica strategia realisticamente possibile per il raggiungimento degli ambiziosi obiettivi europei consiste nel progressivo incremento dell'utilizzo delle fonti rinnovabili (*Renewable Energy Sources*, RES) e della loro integrazione nel sistema energetico, mitigando i problemi di stabilità delle reti e di approvvigionamento energetico. L'implementazione delle RES su larga scala implica una serie di vincoli e fattori limitanti. In particolare, a causa della loro naturale discontinuità, la produzione di energia è variabile e non del tutto prevedibile. Questo comportamento causa problemi nel bilanciamento del sistema elettrico e nella possibilità di un approvvigionamento energetico basato principalmente sulle RES. Inoltre, una produzione variabile può portare a periodi in cui la produzione di energia supera di gran lunga la domanda, richiedendo sistemi più flessibili o causando una perdita economica laddove gli impianti non riescano a convertire il surplus di energia rinnovabile in altra forma da immettere in rete. In questo contesto è necessario lo sviluppo di tecnologie che consentano l'accumulo dell'energia prodotta in eccesso e il suo riutilizzo. Una delle argomentazioni addotte è che raggiungere l'obiettivo del 100% di sistemi energetici rinnovabili non è fattibile in tempi brevi o medi e che i combustibili fossili continueranno a giocare un ruolo importante nella transizione verso un sistema energetico a zero emissioni di carbonio [5].

Le tecnologie di riutilizzo della CO₂ (*Carbon Capture and Utilization*, CCU) rappresentano una soluzione sia diretta che indiretta al problema del contenimento delle emissioni di anidride carbonica in atmosfera. Il vantaggio diretto consiste nella sostituzione di prodotti oggi prevalentemente derivati dai combustibili fossili con analoghi materiali derivanti da CO₂ riciclata e idrogeno prodotto da fonti rinnovabili [6]. Quello indiretto è invece legato alle applicazioni al settore dello stoccaggio chimico dell'energia (tecnologie *Power-to-Gas* e *Power-to-Liquids*, P2G/L), con conseguenti vantaggi sulla stabilizzazione della rete elettrica [7, 8].

La trasformazione dell'energia rinnovabile in vettori energetici liquidi e gassosi offre un modo per limitare la discontinuità delle RES e mitigare uno dei principali vincoli della loro distribuzione su larga scala. Tutti i combustibili sintetici potrebbero inoltre essere integrati direttamente nell'infrastruttura esistente (ad es. stazioni di servizio) senza incorrere in costi eccessivi per la loro produzione, stoccaggio e trasporto. Il ricorso all'utilizzo di queste forme energetiche innovative porterebbe conseguenze positive non solo nel settore dei trasporti ma anche in quelli in cui i combustibili sintetici potrebbero essere utilizzati come vettori finali di energia e materie prime. L'apporto di carbonio richiesto per il processo di sintesi può essere ottenuto da CO₂ riciclata, ad esempio catturata da grandi fonti puntuali come le centrali elettriche a combustibile fossile o dall'aria stessa [9,10]. Con i processi CCU si valorizza la CO₂, considerandola non più uno scarto ma una risorsa, e si evitano le difficoltà tecniche e i problemi di sicurezza – nonché quelli relativi all'accettazione da parte della popolazione – associati allo stoccaggio a lungo termine (*Carbon Capture and Sequestration*, CCS) [11]. Pertanto, le tecnologie P2G/L, poiché derivanti dalla combinazione di *input* rinnovabili (energia da fonti rinnovabili e CO₂ catturata), portano ad un ciclo di vita del combustibile potenzialmente *carbon neutral*, riducendo notevolmente le emissioni di CO₂ [12, 13, 14].

Le tecnologie P2G/L includono principalmente le seguenti sezioni (figura 1.1):

- Elettrolisi dell'acqua, che sfrutta le RES per produrre H₂.
- Cattura della CO₂ da diverse fonti, quali impianti di generazione elettrica, processi industriali e aria ambiente.
- Idrogenazione catalitica della CO₂ per la produzione di combustibili (quali metano, metanolo e dimetiletere).

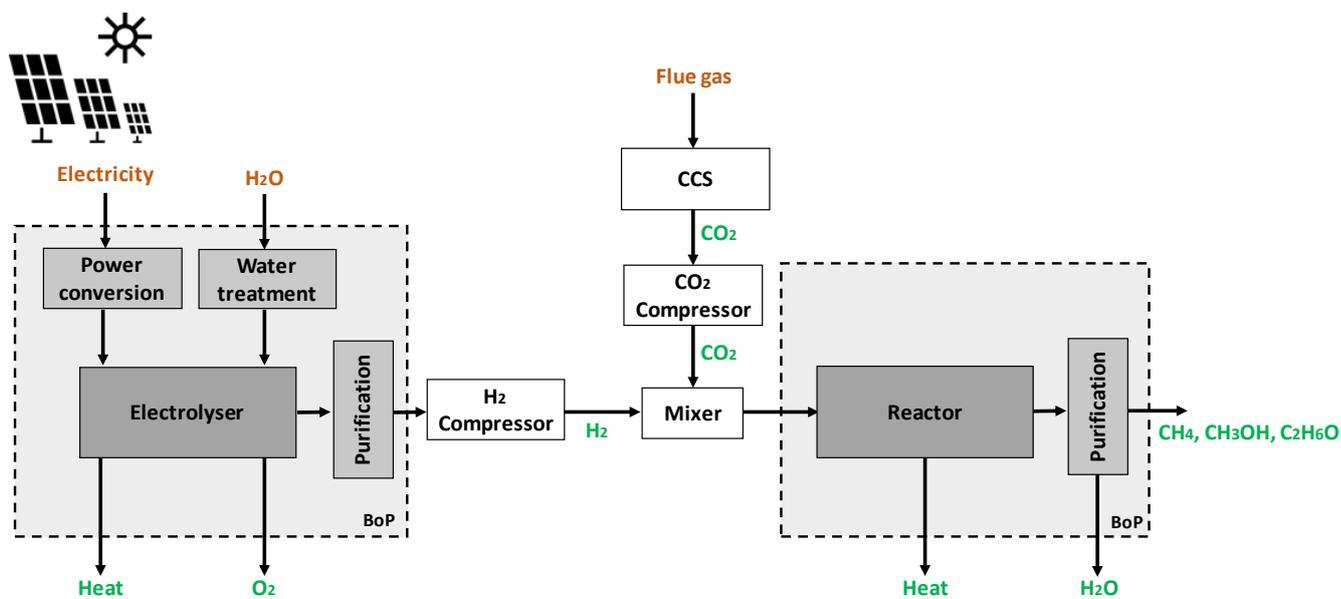


Figura 1.1. Processo di produzione di metano, metanolo e DME mediante tecnologie P2G/L.

Nel caso di un processo PtL vengono generalmente prodotti combustibili liquidi; al contrario nel processo PtG vengono sintetizzati combustibili gassosi, attraverso, per esempio, la reazione di metanazione della CO₂ (nota anche come reazione di *Sabatier*) per produrre metano. Rispetto al metano, i combustibili liquidi presentano numerosi vantaggi come la maggiore densità di energia, il valore aggiunto e la facilità di stoccaggio e trasporto.

Il presente rapporto tecnico, realizzato nell'ambito dell'Accordo di Programma MISE-ENEA - PTR 2019-2021-progetto 1.2 - WP3 - LA3.18 riporta la progettazione di massima di un impianto prototipale *Power-to-Gas/Liquids* (P2G/L) per la produzione di metano, metanolo e DME mediante idrogenazione catalitica di CO₂. L'impianto sperimentale verrà installato presso la piattaforma pilota del Centro Ricerche Sotacarbo e i risultati della ricerca saranno messi a disposizione degli utenti finali del sistema elettrico nazionale nonché della comunità scientifica internazionale e delle realtà industriali per lo sviluppo e la diffusione commerciale delle tecnologie P2G/L con CO₂ derivante da processi di cattura e idrogeno dal surplus di produzione elettrica da fonte rinnovabile.

La progettazione dell'impianto sperimentale P2G/L è stata definita dopo aver concluso la procedura di dialogo competitivo, regolata dall'art. 64 del D.Lgs. 18 aprile 2016, n. 50 e ss.mm.ii.¹. Quest'ultima ha consentito di individuare la soluzione più idonea a soddisfare le specifiche esigenze del progetto e di definire la configurazione finale dell'impianto. L'impianto P2G/L è stato dimensionato per una capacità oraria massima di 5 kg/h (120 kg/giorno) di prodotto finale. La potenzialità, a seconda del prodotto desiderato

¹ Il dialogo competitivo è una procedura di affidamento nella quale la stazione appaltante avvia un dialogo con diversi operatori economici, ammessi a partecipare, al fine di elaborare la soluzione tecnica più idonea. Sulla base di questa gli operatori sono poi invitati a presentare le loro offerte. La scelta di ricorrere a tale procedura è stata dettata dal carattere prototipale e altamente innovativo dell'intervento.

(metano, metanolo e DME), del catalizzatore e dell'efficienza di conversione, ha permesso di determinare quantitativamente i gas reagenti da alimentare all'impianto e, di conseguenza, di dimensionare il sistema di alimentazione dei gas. L'idrogeno risulta il reagente di maggior consumo nel processo di sintesi sia di metano sia di metanolo/DME e pertanto l'impianto sperimentale P2G/L potrebbe essere integrato, in futuro, con una sezione di produzione di idrogeno che garantisca la sostenibilità dell'intero processo. Tra le diverse tecnologie disponibili per la produzione di idrogeno, quella a minor impatto ambientale è rappresentata dall'elettrolisi dell'acqua combinata con le RES. Il principio dell'elettrolisi dell'acqua consente la realizzazione di diverse varianti tecnologiche basate su aspetti fisico-chimici ed elettrochimici diversi, che si basano principalmente su tre tecnologie: celle alcaline (AEC), celle basate su membrane polimeriche a scambio protonico (PEM) e celle ad ossidi solidi (SOEC).

Sulla base delle specifiche tecniche, definite attraverso l'esperienza che Sotacarbo ha maturato sull'impianto *bench-scale Xtl* presente nei propri laboratori, sono state individuate le sezioni e le corrispondenti condizioni operative (temperature, pressioni, ricircoli, integrazioni energetiche, ecc.) dell'impianto. Particolare attenzione è stata rivolta alla sezione di reazione, con la selezione della tipologia di reattore, che influisce sulle prestazioni catalitiche, e l'ingegnerizzazione dell'intera sezione. A seguito dell'approfondita analisi condotta sulla tipologia dei processi considerati in termini di condizioni operative, e al fine di garantire la necessaria flessibilità operativa, l'impianto è stato pensato e progettato con due differenti reattori. Per quanto riguarda il controllo della temperatura, l'impianto sarà dotato di un sistema innovativo, basato su un design a doppia camicia, che consente una regolazione efficiente della temperatura anche con reazioni particolarmente esotermiche. A valle dei reattori sarà presente una zona di raccolta e separazione dei prodotti di reazione che dovrà garantire il recupero dei prodotti di interesse e la separazione dei gas che vengono reindirizzati alla sezione di ricircolo. Infatti, la reazione di idrogenazione catalitica della CO₂, con riferimento alla produzione di metanolo/DME, a causa della limitata conversione all'equilibrio, sarà provvista di una sezione che consenta il ricircolo dei composti non reagiti. Una sezione fondamentale dell'impianto sperimentale P2G/L riguarda il campionamento e l'analisi dei fluidi in gioco nelle varie fasi del processo, al fine di conoscere in tempo reale e con precisione come questo sta evolvendo. Perciò l'installazione del sistema di campionamento e di analisi permetterà di misurare le concentrazioni delle specie coinvolte nel processo in modo costante, affidabile e sicuro, senza influenzare il processo stesso. Un sistema di regolazione e controllo consentirà inoltre il monitoraggio e la regolazione istante per istante dei parametri di processo (temperature, pressioni, portate, etc). Infine, lo studio è stato completato con la stima dei costi di realizzazione e di esercizio dell'impianto P2G/L.

2 Progettazione di massima dell'impianto sperimentale P2G/L

L'impianto prototipale P2G/L, dedicato alla conversione della CO₂ in metano, metanolo e dimetiletere (DME), è stato progettato per una produzione massima di 5 kg/h (120 kg/giorno) di prodotto finale. Nella figura 2.1 è riportato uno schema semplificato del processo, ottimizzato a partire da quello proposto nel report della precedente annualità.

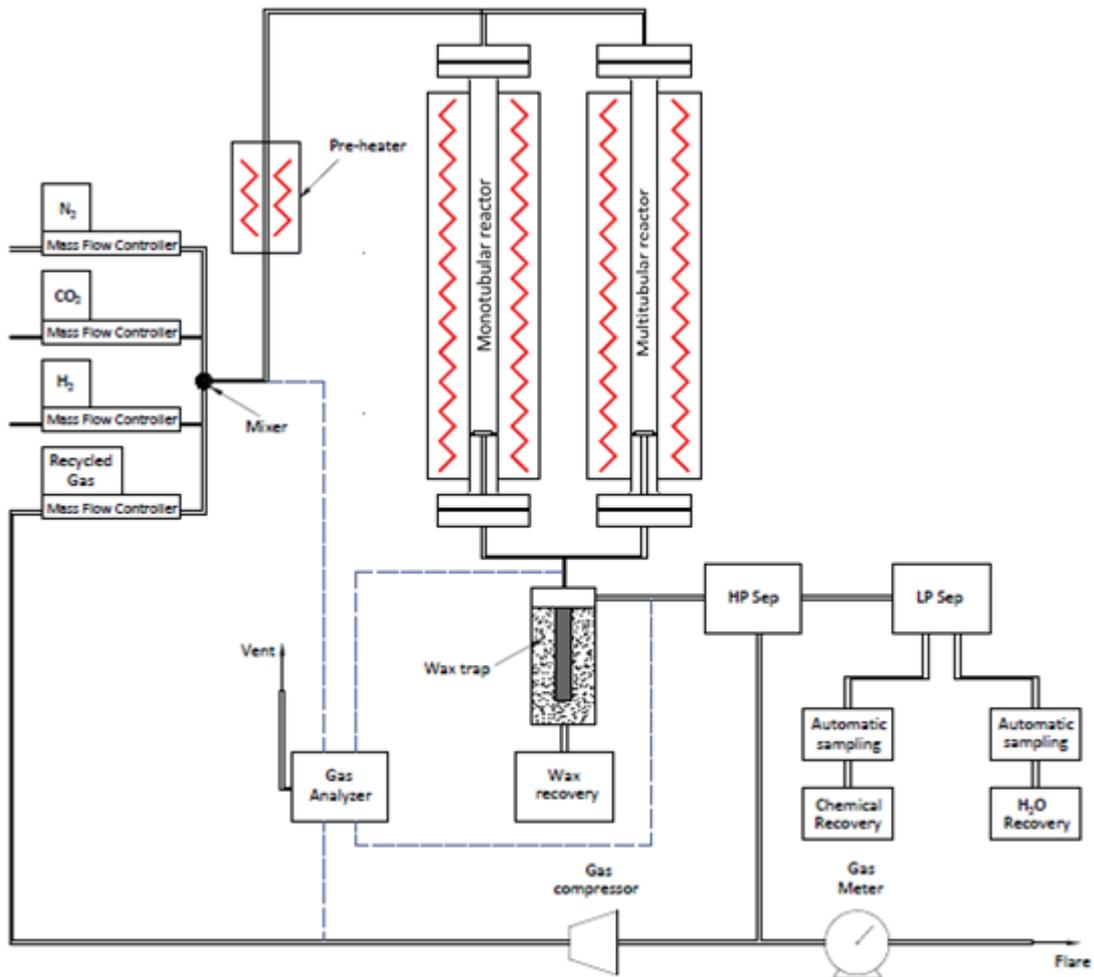


Figura 2.1. Schema semplificato del processo.

Nello specifico, l'impianto risulta essenzialmente costituito dalle seguenti sezioni:

- Sezione di alimentazione.
- Sezione di miscelazione e preriscaldamento della miscela gassosa.
- Sezione di reazione.
- Sezione di ricircolo.
- Sezione di separazione e raccolta dei prodotti.
- Sistema campionamento e analisi dei prodotti.
- Sistema di regolazione e controllo.
- Strumentazione.

Tutti i componenti e tutte le linee dell'impianto saranno realizzati in materiale compatibile con le condizioni operative individuate e specificate nei successivi paragrafi. Tutte le sezioni di impianto dovranno poter essere isolate tramite linee di bypass o valvole multiviva ad alta pressione e temperatura per facilitare le prove di

2.1 Sezione di alimentazione

La sezione di alimentazione sarà costituita da un impianto di decompressione, distribuzione e regolazione dei seguenti gas puri: anidride carbonica (CO₂), idrogeno (H₂) e azoto (N₂). La tabella 2.1 riporta le condizioni operative dei gas in ingresso all'impianto.

Tabella 2.1. Gas dal sistema di alimentazione.

Gas	Pressione (barg)	Temperatura (°C)	Strumento di misura/regolazione
CO ₂	40÷60	Ambiente	Misuratore, regolatore massico di portata ad effetto Coriolis
H ₂	40÷80	Ambiente	Misuratore, regolatore massico di portata ad effetto Coriolis
N ₂	40÷80	Ambiente	Misuratore, regolatore massico di portata termico

Ogni singola linea gas sarà equipaggiata con controllori di flusso massico (MFC, opportunamente calibrati per il gas di interesse), manometri, valvole a serraggio manuale, valvole di controllo e valvole di sicurezza. Per alcuni gas di processo (CO₂ e H₂) si prevede l'installazione di regolatori massici basati sull'effetto Coriolis. Tutti i controllori massici saranno integrati nel sistema di allarme dell'intero impianto, in modo che, in caso di superamento di determinate soglie di allarme, si interrompa in modo automatico il flusso del gas reagente.

Fanno inoltre parte del sistema di alimentazione una linea per l'azoto a bassa pressione e una linea per l'idrogeno necessario per il funzionamento dei sistemi di analisi gascromatografici.

Come anticipato, l'impianto P2G/L è dimensionato per una capacità oraria massima di 5 kg/h (120 kg/giorno) di prodotto finale. A seconda del prodotto desiderato e delle condizioni operative del processo è possibile stimare la quantità di gas reagenti che è necessario alimentare all'impianto e di conseguenza dimensionare il sistema di alimentazione gas.

La reazione di sintesi del metanolo (CH₃OH, anche abbreviato in MeOH) da anidride carbonica, anche nota come idrogenazione della CO₂, è la seguente:



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/Al₂O₃. Contestualmente a questa reazione, nel reattore avviene anche la seguente 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. Il bilancio di massa, per unità di metanolo prodotto, è mostrato nella tabella 2.2.

Tabella 2.2. Bilancio di massa stechiometrico della reazione di sintesi del metanolo (kg/kg_{MeOH}).

Componente	kg/kg _{MeOH}
CO ₂ all'ingresso	1,374
H ₂ all'ingresso	0,189
MeOH in uscita	1
H ₂ O in uscita	0,562

Per la produzione di 5 kg/h (120 kg/giorno) di metanolo sono quindi necessarie le quantità di gas riportate nella tabella 2.3.

Tabella 2.3. Quantità di reagenti e prodotti nella reazione di sintesi del metanolo.

	Produzione stechiometrica specifica (kg/kg _{MeOH})	Portata stechiometrica (kg/h)	Portata stechiometrica (Nm ³ /h)
<i>Reagenti</i>			
CO ₂	1,374	6,87	3,5
H ₂	0,189	0,94	10,5
<i>Prodotti</i>			
CH ₃ OH	1	5,00	3,5
H ₂ O	0,562	2,81	3,5

La reazione di sintesi del metano (CH₄) da anidride carbonica, anche nota come metanazione chimica della CO₂, è la seguente:



La sintesi è termodinamicamente favorita verso destra alle basse temperature e alte pressioni. I reattori catalitici di metanazione operano tipicamente 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/Al₂O₃. Il bilancio di massa, per unità di metano prodotto, è mostrato nella tabella 2.4.

Tabella 2.4. Bilancio di massa stechiometrico della reazione di sintesi del metano (kg/kg_{CH4}).

Componente	kg/kg _{CH4}
CO ₂ all'ingresso	2,743
H ₂ all'ingresso	0,503
CH ₄ in uscita	1
H ₂ O in uscita	2,246

Per la produzione di 5 kg/h di metano sono necessarie le quantità di gas riportate nella tabella 2.5.

Tabella 2.5. Quantità di reagenti e prodotti nella reazione di sintesi del metano.

	Produzione stechiometrica specifica (kg/kg _{CH₄})	Portata stechiometrica (kg/h)	Portata stechiometrica (Nm ³ /h)
<i>Reagenti</i>			
CO ₂	2,743	13,72	6,98
H ₂	0,503	2,51	27,94
<i>Prodotti</i>			
CH ₄	1	5,00	6,99
H ₂ O	2,246	11,23	13,97

Per quanto riguarda il metanolo, l'efficienza globale del processo è fortemente condizionata dalle condizioni operative dello stesso (temperatura, pressione e rapporto di ricircolo). Per il metano invece, si può stimare un'efficienza del processo pari al 96% e sulla base di tali valori è possibile dimensionare il sistema di alimentazione. La tabella 2.6 riporta quindi le portate massiche e volumetriche orarie e giornaliere.

Tabella 2.6. Quantità di reagenti e prodotti nella reazione di sintesi di 5 kg/h di metano con efficienza 96%.

	kg/h	kg/giorno	Nm ³ /h	Nm ³ /giorno
<i>Reagenti</i>				
CO ₂	14,29	342,9	7,28	174,6
H ₂	2,62	62,8	29,11	6,6
<i>Prodotti</i>				
CH ₄	5,00	120,0	6,99	167,7
H ₂ O	11,23	269,5	13,97	335,3

Come si può osservare, per entrambi i processi, il reagente di maggior consumo è l'idrogeno per il quale sono state valutate tre possibilità di alimentazione:

- Alimentazione in pacchi bombole da 16 unità: ogni pacco bombole è costituito da 16 bombole da 40 litri in cui il gas è stoccato a 200 bar, per una capacità totale di circa 117 Nm³. Considerando una pressione media di utilizzo finale di 35 bar, l'idrogeno utilizzabile per ogni pacco bombole è pari a circa 97 Nm³. Considerando le portate di utilizzo riportate nelle tabelle precedenti, una fornitura di due pacchi bombole consentirebbe di effettuare test per una durata complessiva di circa 7 ore.
- Alimentazione in pacchi bombole da 25 unità: ogni pacco bombole è costituito da 25 bombole da 40 litri (200 bar), per una capacità totale di 183 Nm³. Considerando sempre una pressione media di utilizzo di 35 bar, l'idrogeno utile è pari a circa 151 Nm³ a pacco. Quindi una fornitura di due pacchi bombole avrebbe una durata di circa 10 ore.
- Alimentazione tramite carro bombolaio da 24000 litri: la quantità di idrogeno contenuta in un carro bombolaio è pari a circa 4400 Nm³, e considerando una pressione di estrazione e utilizzo dell'idrogeno di 35 bar, la capacità effettivamente utilizzabile è pari a circa 3630 Nm³. La durata sarebbe quindi di 125 ore.

Per la fornitura di anidride carbonica si considera un pacco bombole costituito da 16 bombole da 30 kg cadauna, per un totale di 250 Nm³ stoccati a 60 bar in stato liquido. La quantità utilizzabile, considerando un impiego a 35 bar, è pari a circa 225 Nm³. Pertanto, la durata della fornitura di CO₂ tramite pacchi bombole è di circa 31 ore. La tabella 2.7 riepiloga le ipotesi considerate.

Tabella 2.7. Durata dei sistemi di alimentazione per produzione di 5 kg/h di metano.

Produzione di metano	(kg/h)	5
Durata 2 pacchi bombole idrogeno (2 x 16 bombole da 40 dm ³)	(h)	6,6
Durata 2 pacchi bombole idrogeno (2 x 25 bombole da 40 dm ³)	(h)	10,4
Durata carro bombolaio da 24000 litri di idrogeno	(h)	124,6
Durata pacco bombole CO ₂ (16 bombole da 40 dm ³)	(h)	31,0

Poiché si prevede per l'impianto una conduzione discontinua e in considerazione dell'analisi effettuata, si ritiene che la soluzione migliore per l'alimentazione dell'idrogeno sia quella rappresentata da due pacchi bombole da 25 bombole ciascuno. Ciascuna campagna sperimentale sarà perciò impostata per una durata complessiva dipendente dalla durata di tali pacchi bombole. I pacchi bombole verranno alloggiati in un deposito a norma per lo stoccaggio di idrogeno.

I reattori hanno inoltre la necessità di essere riscaldati nelle fasi iniziali della sperimentazione. Per tale motivazione è stata prevista un'alimentazione di azoto per impiego come fluido di riscaldamento e di raffreddamento. L'azoto inoltre può 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 2.8. Consumo di azoto.

Produzione di metano	(kg/h)	5
Portata di azoto	(kg/h)	16,9
Durata pacco bombole azoto	(h)	11,2

Per il reattore di metanazione il consumo sarà di 16,9 kg/h (13,5 Nm³/h). Considerando che un pacco bombole di 25 bombole da 40 litri di azoto stoccato a 200 bar contiene una quantità di azoto pari a circa 229 kg (183 Nm³), e ipotizzando una pressione di impiego di 35 bar, la quantità di azoto utilizzabile è pari a circa 189 kg (151 Nm³). La durata del pacco bombole sarebbe quindi pari a circa 11 ore (tabella 2.8).

La tabella 2.9 riassume i gas che saranno forniti all'impianto tramite il sistema di alimentazione: nella tabella vengono indicati per ogni gas il titolo minimo, la pressione e temperatura al limite di batteria dell'impianto e la portata massima che verrà impiegata durante le campagne sperimentali.

Tabella 2.9. Gas dal sistema di alimentazione.

Gas	Titolo minimo	Pressione massima (barg)	Pressione nominale (barg)	Temperatura (°C)	Portata massima (kg/h)	Portata massima (Nm ³ /h)
CO ₂	3,0	60	35	Ambiente	14,3	7,3
H ₂	5,0	80	35	Ambiente	2,6	29,1
N ₂	5,0	80	35	Ambiente	16,9	13,5

Si assume che ogni campagna sperimentale verrà svolta fino a consumare interamente due pacchi bombole di idrogeno, che rappresenta il gas di maggior consumo, e che la durata di ciascuna campagna dipenderà quindi dalla durata di tali pacchi bombole. L'analisi è riassume nella tabella 2.10.

Tabella 2.10. Sistema di alimentazione.

Gas	Num. di pacchi bombole	Num. di bombole a pacco	Vol. di ciascuna bombola (dm ³)	Volume totale di gas (Nm ³)	Massa totale di gas (kg)
CO ₂	2	16	40	504,2	990
H ₂	2	25	40	366,5	33
N ₂	2	25	40	366,5	458

La figura 2.3 mostra una pianta con il posizionamento dei gas del sistema di alimentazione. La CO₂ e l'N₂ (indicate in rosso in figura) troveranno alloggio su una platea a ridosso dell'impianto, su uno spazio indicativamente di dimensioni 5 x 1,5 m. La platea sarà fornita di un sistema di protezione, dalle intemperie e dall'insolazione diretta, dei sistemi di riduzione pressione dei pacchi bombole.

L'idrogeno (indicato in magenta in figura) verrà alloggiato in un apposito box certificato già esistente, di dimensioni interne di 4,3 x 3,4 m. La linea dell'idrogeno avrà una lunghezza di circa 150 m complessivi con due attraversamenti interrati. Il box dell'idrogeno sarà equipaggiato con un sistema di rilevazione delle fughe di idrogeno con intervento di una valvola automatica automatico di chiusura della tubazione di mandata dei gas dei pacchi bombole.

Ciascun gas sarà fornito con un sistema di due pacchi bombole collegati ad un gruppo di riduzione di pressione di primo stadio che permetterà lo scambio semi-automatico dei pacchi bombole, in modo da garantire la continuità di erogazione del gas durante la campagna sperimentale. I pacchi bombole e le linee saranno dotati di trasduttori di pressione per il monitoraggio da sala controllo delle pressioni. Da ciascun gruppo di riduzione, i gas verranno convogliati a dei punti di presa ai confini con i limiti di batteria dell'impianto.

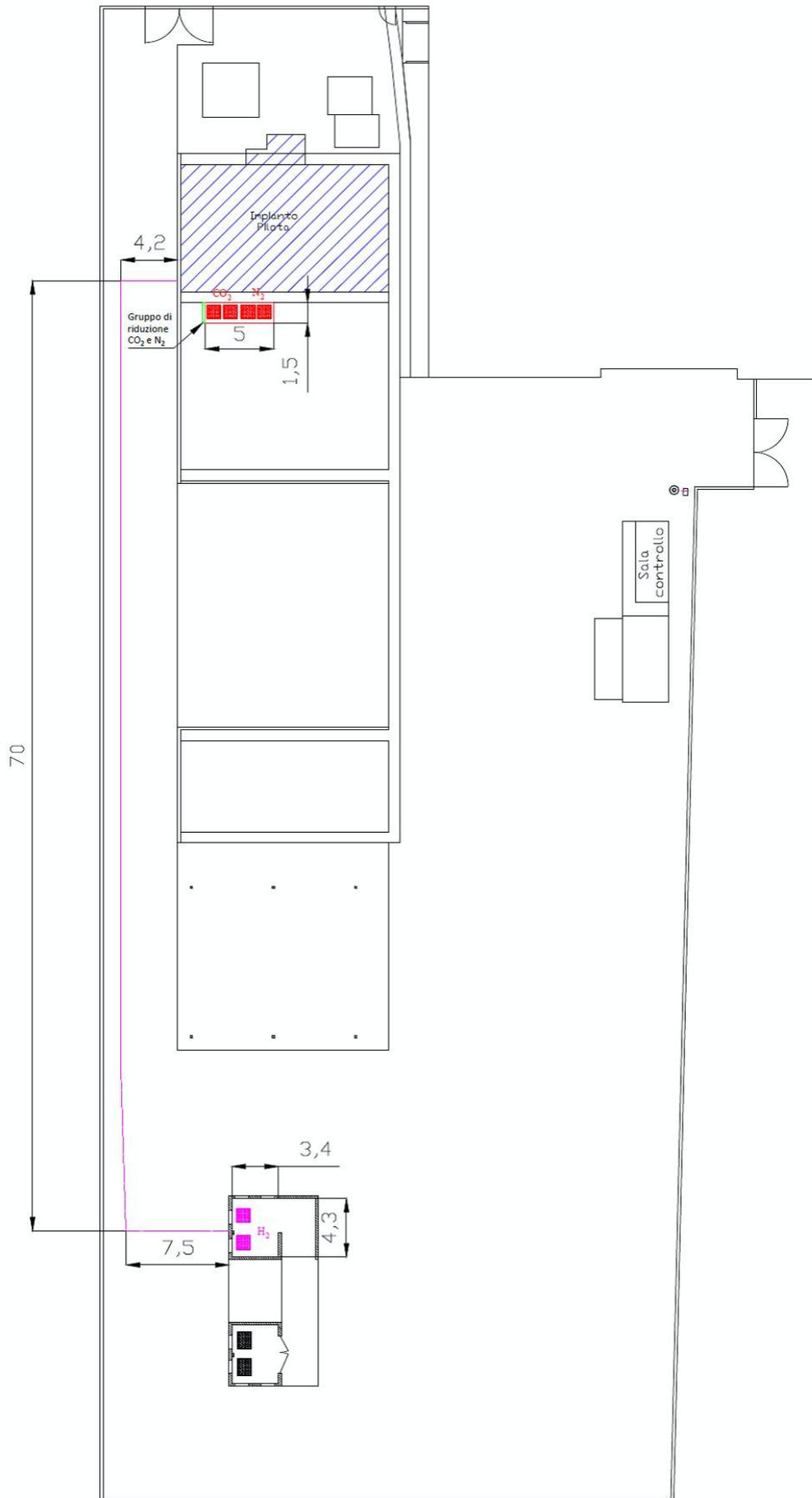


Figura 2.3. Schema semplificato della linea del sistema di alimentazione (misure in metri).

2.2 Sezione di miscelazione e pre-riscaldamento della miscela gassosa

L'impianto sarà dotato di un sistema di miscelazione dei gas puri ad elevata pressione, provenienti dal sistema di alimentazione, in grado di formare una miscela omogenea con la composizione desiderata, in accordo con gli intervalli di concentrazione riportati nella 2.11.

Tabella 2.11. Range di concentrazione dei gas nella miscela (a monte della sezione di reazione).

Gas	Concentrazione (%vol)
CO ₂	0÷50
H ₂	0÷80
N ₂	0÷100

Le condizioni operative del miscelatore prevedono temperatura ambiente e pressione massima di 60 bar.

La linea di alimentazione della sezione di reazione sarà dotata di un riscaldatore elettrico indipendente in grado di portare la temperatura della miscela di gas da valori ambiente alla temperatura operativa nominale in tempi ridotti, che saranno definiti durante la fase di progettazione di dettaglio. A monte dei reattori la miscela avrà una temperatura compresa tra 200 e 400 °C e una pressione compresa tra 30 e 60 bar.

2.3 Sezione di reazione

La sezione di reazione costituisce il cuore dell'intero impianto. È infatti all'interno di questa sezione che avvengono le reazioni di interesse e si formano i prodotti desiderati. Per tale motivo, è stata dedicata particolare attenzione alla selezione della tipologia di reattore, che va ad influire sulle prestazioni catalitiche finali, insieme ad un'attenta ingegnerizzazione dell'intera sezione. Sono stati presi in considerazione diversi fattori per la corretta progettazione della sezione di reazione: la rispondenza alle condizioni operative dettate dai processi di idrogenazione coinvolti, la flessibilità operativa e la scalabilità dei risultati ottenuti. Inoltre, dal punto di vista prettamente tecnico, sono stati presi in considerazione diversi parametri fondamentali e imprescindibili, quali:

- Natura delle fasi presenti nel sistema.
- Aspetti termodinamici e cinetici.
- Range di pressione e temperatura di esercizio.
- Proprietà e caratteristiche di reagenti, prodotti e catalizzatori (proprietà chimico-fisiche, stabilità termica, aggressività chimica, fenomeni di esplosività).
- Qualità desiderata dei prodotti.
- Caratteristiche di scambio e di controllo termico.
- Resistenza meccanica e chimica dei materiali.

L'analisi termodinamica fornisce due indicazioni fondamentali ai fini del design del reattore. La prima è la quantità di calore, prodotta o assorbita, e la seconda è il massimo grado di avanzamento raggiungibile dalla reazione. D'altro canto, l'analisi cinetica definisce le variabili che influenzano la velocità della reazione, cioè la quantità di prodotto ottenibile nell'unità di tempo.

I processi di idrogenazione catalitica per la sintesi di metano, metanolo e DME coinvolgono, nel loro complesso, reazioni di tipo esotermico; perciò, il reattore deve essere progettato per consentire un controllo efficiente della temperatura. Il processo di produzione del metano è più severo per quanto riguarda le temperature di esercizio, mentre quello del metanolo/DME opera a pressioni molto maggiori. È

comprensibile come il design del reattore debba rispondere alle esigenze primarie sia in termini di temperatura che di pressione.

Per quanto riguarda la reazione di sintesi del metanolo, nella figura 2.4 sono riportati gli andamenti della conversione all'equilibrio insieme alla selettività verso il prodotto desiderato in funzione della temperatura. Tali andamenti, uniti all'esperienza acquisita da Sotacarbo sull'impianto *bench-scale XtL* presente presso i propri laboratori sui processi di idrogenazione della CO₂, sono stati impiegati per la progettazione di massima della sezione di reazione.

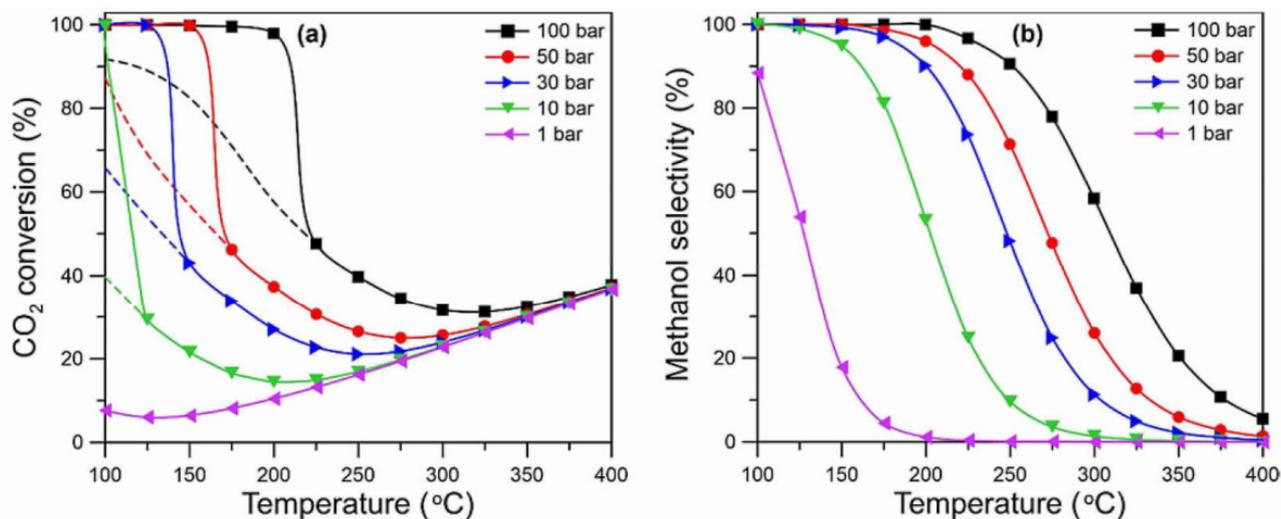


Figura 2.4. Andamenti della conversione e della selettività al metanolo per una miscela H₂/CO₂ (3:1 mole/mole) in funzione di temperatura e pressione. Le linee tratteggiate rappresentano l'equilibrio in fase gas [15].

Per questioni termodinamiche è preferibile l'impiego di basse temperature operative e di elevate pressioni, conseguenza della riduzione del numero di moli durante la sintesi; d'altro canto, per ragioni legate alla cinetica, sono preferibili elevate temperature operative. Un compromesso può essere trovato per temperature comprese tra 230 e 250 °C in cui alla pressione di 50 bar l'equilibrio raggiunge il 30% di conversione, assieme ad un'alta velocità di reazione e una buona selettività verso i prodotti di reazione. Tutti questi fattori sono stati presi in considerazione per la progettazione del reattore. Questo deve essere in grado di operare ad alta pressione e a temperatura moderata e, ancora più importante, deve essere in grado di operare una rimozione efficiente del calore e un buon ricircolo. Per quanto riguarda la rimozione del calore, questa può avvenire attraverso un fluido (acqua/vapore o altro) in cui il calore viene recuperato attraverso scambiatori di calore. Riguardo il ricircolo, considerando una conversione del 25%, il rapporto di ricircolo dovrà essere almeno pari a 5.

Per quanto riguarda invece la reazione di sintesi del metano (conosciuta come metanazione della CO₂), la condizione operativa ottimale (teorica) è a bassa temperatura, dove la conversione della CO₂ e la selettività del CH₄ possono raggiungere il 100% [16]. Tuttavia, la velocità di reazione aumenta con la temperatura. L'aumento di temperatura al di sopra dei 500 °C favorisce la reazione di *reverse water-gas shift*, come si può osservare dalla figura 2.5a. In aggiunta, le alte temperature richiedono una maggior stabilità del catalizzatore e possono causare la deposizione del carbonio (coke) [17]. In accordo con il principio di Le Chatelier, la metanazione della CO₂ è favorita ad elevate pressioni. L'effetto della pressione sulla conversione di equilibrio della CO₂ è stato determinato ed è mostrato in figura 2.5b. Nell'intervallo tipico di temperatura compreso tra 200 e 500 °C, l'aumento della pressione è efficace fino a un certo valore e un ulteriore incremento non porta ad alcun miglioramento. Inoltre, lavorare in condizioni di pressione comprese tra 10 e 30 bar evita i problemi relativi alla sinterizzazione del catalizzatore.

Anche in questo caso il controllo della temperatura è di fondamentale importanza poiché la reazione di metanazione, essendo di carattere esotermico, comporterà un aumento della temperatura in operazioni su larga scala.

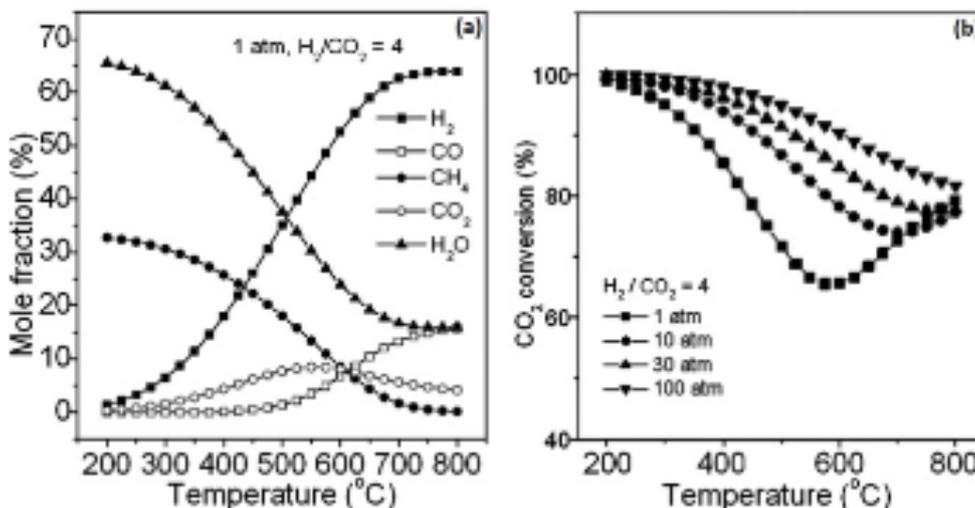


Figura 2.5. (a) Frazione di prodotti all'equilibrio per la metanazione della CO₂ calcolata a 1 atm (1,013 bar); (b) effetto della pressione sulla conversione della CO₂ a differenti temperature [16].

A seguito dell'approfondita analisi condotta sulla tipologia dei processi considerati in termini di condizioni operative e, al fine di garantire la necessaria flessibilità operativa, l'impianto è stato pensato e studiato attraverso l'impiego di due differenti reattori. Nello specifico, la configurazione individuata di questa sezione si basa sull'utilizzo di un reattore multitubolare e di un reattore monotubolare, entrambi con elevato rapporto lunghezza/diametro (L/D), per consentire da un lato l'analisi di un ampio spettro di problematiche che devono essere affrontate nello studio di questi processi e dall'altro la scalabilità dei risultati ottenuti. Ciascun reattore è stato progettato e realizzato in rispondenza alle condizioni operative riportate nella tabella 2.12 per entrambi i processi (60 barg @ 350 °C e 30 barg @ 450 °C). Sotacarbo ha infatti individuato gli intervalli di pressione e temperatura ottimali per i diversi tipi di processo a seguito sia dell'evidenza sperimentale ottenuta su scala di laboratorio, sia dell'intensiva analisi bibliografica su simili processi su scala pilota, dimostrativa e industriale.

Tabella 2.12. Condizioni operative per i due processi.

	Processo di sintesi del metanolo e DME	Processo di sintesi del metano
Pressione nominale	35 barg	8 barg
Pressione massima	60 barg	30 barg
Temperatura nominale	250 °C	325 °C
Temperatura massima	350 °C	450 °C

Poiché il controllo della temperatura è uno dei parametri fondamentali per questi processi, si è optato per l'utilizzo di reattori isotermi. I reattori adiabatici non sono stati contemplati poiché sono impiegati quando il calore di reazione è contenuto o comunque quando vi è un solo percorso di reazione in modo tale che la selettività al prodotto desiderato non ne venga inficiata. Si è optato per reattori multifunzionali, ovvero adatti sia per la sintesi del metanolo/DME, che per la reazione di metanazione, in modo da rendere l'intero impianto

altamente flessibile. I reattori saranno entrambi collegati ad un modulo di regolazione della temperatura comune che può fungere da riscaldatore o refrigeratore in base ai requisiti di processo.

I reattori tubolari sono un particolare tipo di reattori continui in cui i reagenti, in fase fluida, vengono alimentati ad elevata velocità in regime turbolento. In questo modo il trasporto convettivo è prevalente rispetto al termine di trasporto diffusivo così da limitare fenomeni di retrodiffusione dei prodotti di reazione. Inoltre, i reattori tubolari permettono, soprattutto in vista di una loro applicazione industriale, elevata produttività e lunghi cicli di produzione senza *shut-down* dell'impianto. Per tale ragione sono quelli più adatti alle applicazioni commerciali della tecnologia oggetto dello studio.

Per entrambe le configurazioni, si propone un design del reattore con un rapporto L/D molto elevato e una regolazione della temperatura tramite circolazione del fluido con doppia camicia: la combinazione di questi parametri può garantire un funzionamento isoterma anche con reazioni altamente esotermiche. Inoltre, per soddisfare il criterio di "scalabilità dei risultati", applicazioni industriali su larga scala vengono condotte normalmente su reattori multitubolari. A tal fine, è stata presa in considerazione la proposta di un reattore tubolare di dimensioni comparabili a quelle usate industrialmente nei reattori multitubolari; questo consentirà un semplice *scale-up* dei risultati su scala più grande (anche rappresentativo del livello pre-industriale).

Configurazione multitubolare

Tale configurazione si basa sull'impiego di un reattore multitubolare composto da 10 tubi che funzionano in parallelo. Questo tipo di reattore consente di realizzare rapporti sufficientemente elevati tra superficie di scambio e volume di reazione ed è quindi particolarmente indicato per la conduzione di reazioni ad elevata e media termicità. In base ai bilanci di massa riportati nel report della precedente annualità e insieme allo studio affrontato in sede di dialogo competitivo, le caratteristiche tecniche e operative del reattore multitubolare individuate sono riportate nella tabella 2.13.

Tabella 2.13. Caratteristiche tecnico/operative del reattore multitubolare.

Caratteristica	Valore
Materiale di costruzione	Acciaio inox SS316
N° tubi	10
Volume del reattore (singolo tubo)	800 cm ³
Capacità massima di carico del catalizzatore	ca. 610 cm ³ in zona isoterma
Modalità operativa	Isoterma
Temperatura massima	450 °C
Pressione massima	60 barg @350 °C o 30 barg @450 °C
Rapporto L/D	ca. 1200/29

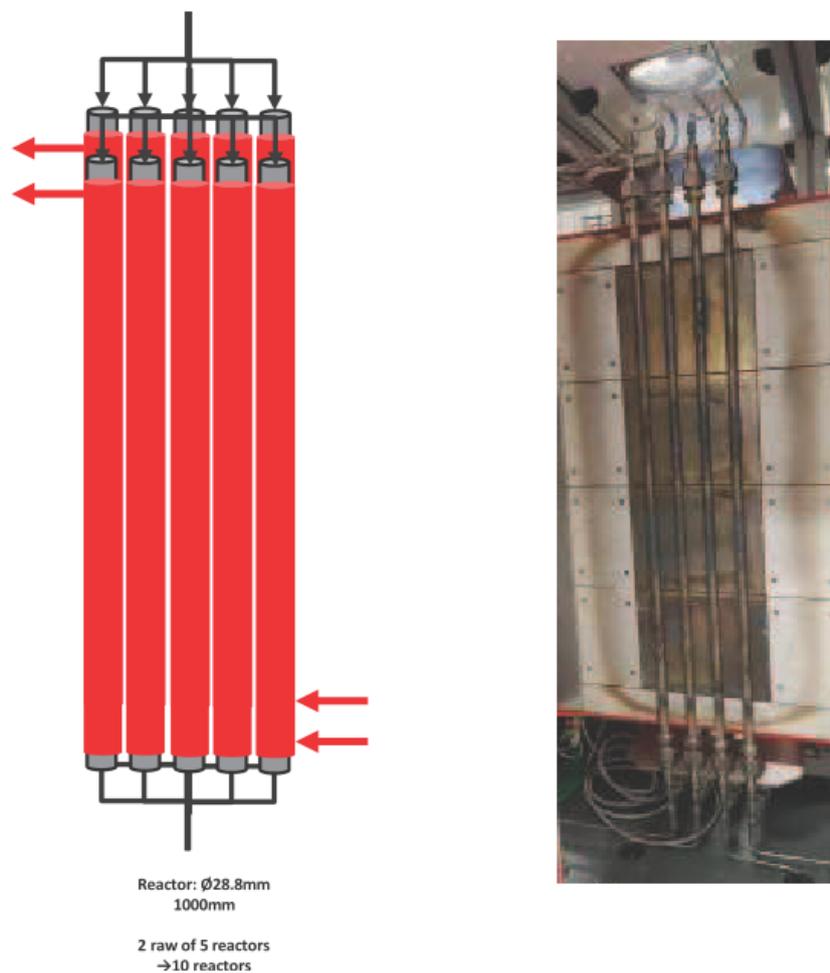


Figura 2.6. Rappresentazione grafica della configurazione reattoristica multitubolare (sinistra) e esempio di reattore multitubolare alloggiato in un forno elettrico (destra).

Ciascun reattore sarà coibentato e dotato di un sistema di riscaldamento e raffreddamento, in grado di garantire una zona isoterma al suo interno in corrispondenza di tutto il letto catalitico. Il dimensionamento del reattore sarà oggetto della progettazione di dettaglio.

Tra le altre caratteristiche dei reattori multitubolari si deve sottolineare che questi consentono di operare in modo da contenere il cosiddetto *back-mixing*. Questo fenomeno si manifesta ogni qualvolta non è verificato il flusso a pistone, dando luogo ad un rimescolamento tra reagenti e prodotti e, in ultima analisi, a un incremento del tempo di permanenza dei prodotti nel reattore. È quindi opportuno limitare tale fenomeno in tutti i casi in cui i prodotti di reazione possono subire trasformazioni indesiderate (che vanno ad inficiare la selettività e la resa del processo) permanendo nel reattore per tempi troppo elevati.

Configurazione monotubolare

Come accennato in precedenza, al fine di facilitare lo *scale-up*, è stata individuata una configurazione reattoristica costituita da un singolo reattore tubolare (monotubolare) con dimensioni confrontabili alla scala industriale. In base ai bilanci di massa riportati nel report della precedente annualità e insieme allo studio affrontato in sede di dialogo competitivo, le caratteristiche tecniche e operative del reattore monotubolare sono quelle riportate nella tabella 2.14.

Tabella 2.14. Caratteristiche tecnico/operative del reattore monotubolare.

Caratteristica	Valore
Materiale di costruzione	Acciaio inox SS316
N° tubi	1
Volume del reattore	5700 cm ³
Capacità massima di carico del catalizzatore	ca. 5400 cm ³ in zona isoterma
Modalità operativa	Isoterma
Temperatura massima	450 °C
Pressione massima	60 barg @350 °C o 30 barg @450 °C
Rapporto L/D	ca. 6000/35

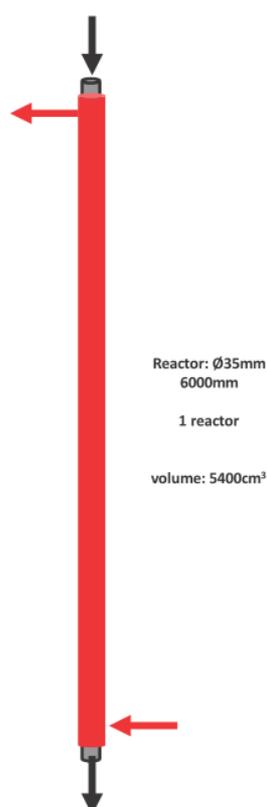


Figura 2.7. Rappresentazione grafica della configurazione reattoristica a singolo reattore (monotubolare).

Entrambi i reattori confluiranno in uscita ad una trappola per cere, realizzata in acciaio, che viene raffreddata al fine di consentire l'eventuale condensazione di prodotti pesanti, e la loro facile rimozione una volta che il test sperimentale è terminato. I reattori sono inoltre dotati di trasmettitori per monitorare la caduta di pressione e diverse termocoppie multipunto per monitorare la temperatura interna del letto catalitico lungo tutto l'asse del reattore. Per motivi di sicurezza, e per evitare sovrappressioni, entrambi i reattori sono dotati di valvola di sicurezza della pressione con disco di rottura. All'uscita dei reattori sarà predisposto un sistema di filtraggio per polveri, in modo da evitare l'eventuale trascinarsi di particelle di catalizzatore lungo tutte le sezioni dell'impianto.

Nella maggior parte dei reattori a letto fisso su scala industriale, l'apporto e/o la rimozione diretta o indiretta di calore dal letto catalitico sono impiegati per regolare il profilo di temperatura in modo tale da raggiungere un profilo di reazione ottimale. A tale scopo, durante la fase di progettazione di massima e durante la fase di dialogo competitivo si è cercato di studiare il miglior sistema di regolazione della temperatura e dei flussi di calore. Infatti, il controllo termico assume particolare importanza nelle reazioni di nostro interesse. Il risultato

ha portato ad un modulo innovativo per una regolazione rapida ed efficiente della temperatura dei reattori, combinando il riscaldamento e il raffreddamento attraverso la circolazione di un fluido apposito attraverso la doppia camicia del reattore. Il riscaldamento del fluido avverrà tramite un riscaldatore elettrico, mentre il raffreddamento viene effettuato inviando il fluido circolante ad uno scambiatore di calore. Lo schema in figura 2.8 riporta le due modalità di riscaldamento e raffreddamento selezionate.

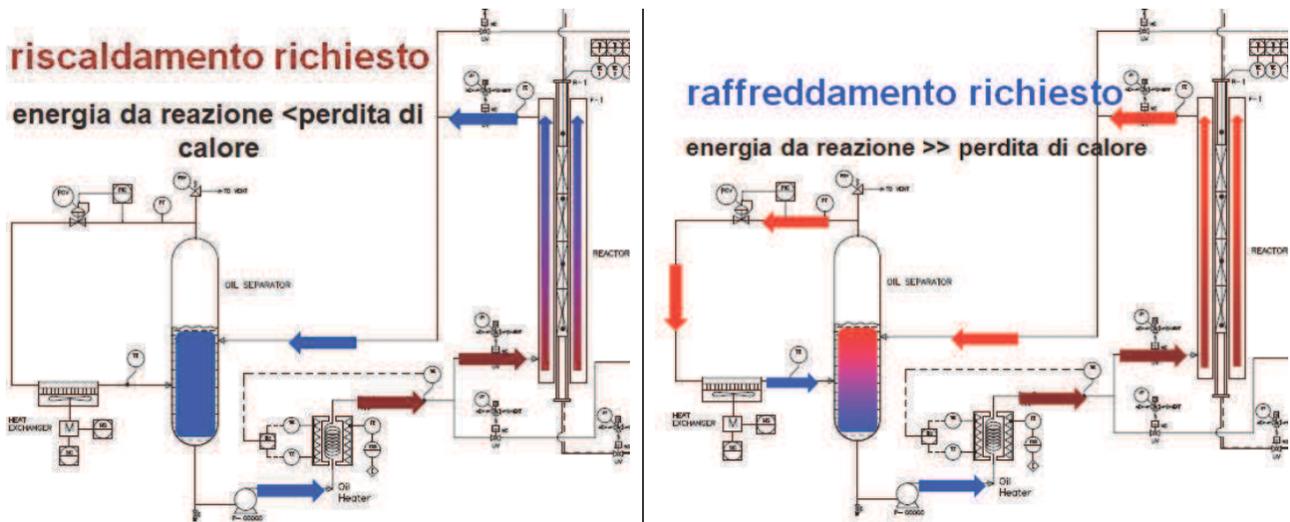


Figura 2.8. Schema del sistema di regolazione della temperatura del reattore.

La modalità di riscaldamento è necessaria per riscaldare il corpo del reattore portandolo alla temperatura di esercizio e per mantenerla nel corso del tempo, mentre il raffreddamento in questo tipo di processi è necessario per sottrarre calore dalle reazioni esotermiche, evitando in questo modo sovratemperature indesiderate che potrebbero portare svantaggi sia dal punto di vista dell'efficienza del processo che dal punto di vista della sicurezza. Il raffreddamento del reattore avverrà attraverso una pompa di circolazione a fluido e sarà di gran lunga migliorato attraverso la vaporizzazione del fluido. Il passaggio di stato del fluido (dalla fase liquida a quella gassosa) è un modo molto efficiente per sottrarre calore dal reattore. Inoltre, la natura del fluido di ricircolo e la regolazione della sua pressione consentono di coprire un ampio intervallo di temperature operative del reattore con la massima efficienza di regolazione. Le caratteristiche tecniche e operative del modulo di regolazione, comune ad entrambi i reattori, sono riportate nella tabella 2.15.

Tabella 2.15. Caratteristiche tecniche e operative del modulo di regolazione della temperatura.

Caratteristica	Valore
Tipo di riscaldamento e potenza	Elettrico da 3 kW
Temperatura operativa	Fino a 450 °C
Pressione operativa	Da definire
Tipologia pompa	Pompa a ingranaggi
Tipo di raffreddamento	Scambiatore di calore aria/liquido
Temperatura operativa	Fino a 450 °C
Pressione operativa	Da definire

2.4 Sezione di ricircolo

Come più volte evidenziato, l'idrogenazione catalitica della CO₂, con particolare riferimento alla produzione di metanolo/DME, a causa della limitata conversione all'equilibrio, richiede la presenza di una sezione che consenta il ricircolo dei composti non reagiti, realizzando in questo modo un processo di idrogenazione *multistep*. All'uscita dei reattori i reagenti e i prodotti sono miscelati tra loro; per tale motivo, i prodotti di reazione devono venire separati in modo da recuperarli ed eventualmente sottoporli ad ulteriore purificazione. In questo modo, la rimanente porzione dei composti non reagiti può essere ricircolata. Nella fattispecie, i prodotti di reazione principali attesi nel processo di sintesi del metanolo/DME sono questi ultimi e acqua. Inoltre, l'uso di un ricircolo permette di avere condizioni di reazione più favorevoli rispetto ad una configurazione a singolo passo, in termini di: alte velocità di reazione a causa della presenza del monossido di carbonio (CO, prodotto intermedio) insieme ad una minore pressione parziale dell'acqua; più efficiente rimozione del calore dovuta alla maggiore velocità del gas; conversione complessiva più alta; possibilità di variare il rapporto molare H₂/CO₂ nel reattore, rendendolo sovrastechiometrico. Infatti, quest'ultimo è il solo parametro operativo che ha il potenziale di aumentare la conversione della CO₂.

La figura 2.9 riporta uno schema a blocchi esemplificativo della sezione di ricircolo, composta essenzialmente dai seguenti componenti:

- Compressore.
- Sistema di controllo della portata ricircolata.

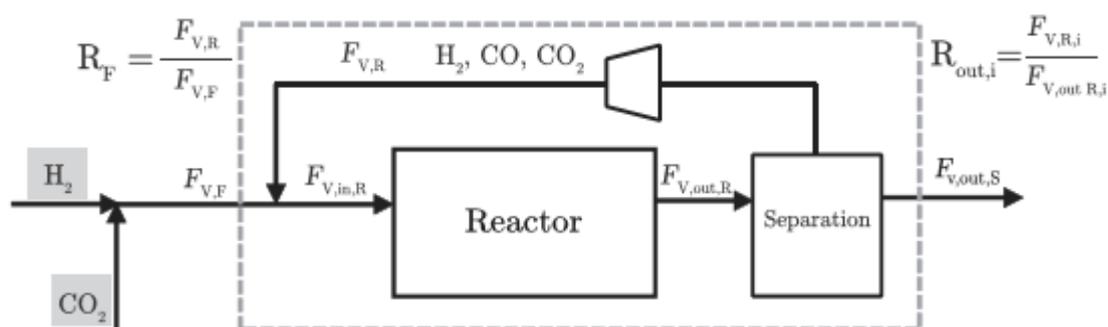


Figura 2.9. Schema a blocchi della sezione di ricircolo.

In sede di dialogo competitivo è stato approfondito l'argomento riguardante tale sezione in virtù della pericolosità degli eventuali trafilamenti del monossido di carbonio ricircolato. Per tale motivo il compressore individuato sarà un compressore elettrico a due teste non lubrificato, per evitare trascinalamenti di olio nel flusso di ricircolo, che funzionerà in modalità "loop-mode" in modo da consentire un ampio intervallo di portate di ricircolo (tabella 2.16). La selezione della frazione di ricircolo dei prodotti di reazione sarà realizzata tramite un sistema Coriolis per la misura ed il controllo della portata di gas ricircolato (tabella 2.17). L'intera sezione sarà conforme alla normativa ATEX.

Tabella 2.16. Caratteristiche tecniche e operative del compressore di ricircolo.

Caratteristica	Valore
Portata massima	20 Nm ³ /h
Pressione massima	70 barg
Pressione differenziale massima	10 barg
Consumo di acqua massimo	10 dm ³ /min (a 20 °C)
Consumo energetico	(400 V, 50 Hz); da definire

Tabella 2.17. Caratteristiche tecniche e operative del controllare massico di portata del sistema di ricircolo.

Caratteristica	Valore
Tipologia	Ad effetto Coriolis
Portata	10 kg/h
Pressione massima	80 barg
Accuratezza	±0,5% sul valore misurato

In fase di progettazione è stato inoltre dato risalto al massimo grado di automazione possibile di questa sezione; infatti, essendo la sezione di ricircolo altamente dinamica e dipendente dalla composizione dei prodotti in uscita dai reattori e dall'alimentazione "fresca" (*fresh feed*), si è scelto di dotare la sezione di un blocco logico, direttamente interfacciato al sistema *online* di analisi gas, che consenta la regolazione della portata dei gas freschi sulla base del rapporto stechiometrico (H_2/CO_2 o $H_2/(CO_2+CO)$) presente nel gas di ricircolo. Nello specifico, il sistema di controllo sarà in grado, a seconda dei valori di concentrazione di H_2 , CO_2 e CO osservati dall'analizzatore gas *online*, di regolare in modo automatico i valori di *set-point* dei regolatori di portata in ingresso in modo da mantenere il rapporto stechiometrico prefissato e/o desiderato.

Operativamente, a supporto della progettazione di massima e di quella di dettaglio (fase successiva), sono stati condotti dei calcoli preliminari al fine della determinazione della composizione del gas di ricircolo e di quella che, una volta miscelata con la corrente gassosa fresca, viene rialimentata al reattore. La corrente fresca viene unita alla corrente ricircolata; le due vengono miscelate e preriscaldate nella sezione descritta nel par. 2.2. Le condizioni operative sono state discusse e concordate in sede di dialogo competitivo e sono di seguito elencate:

- La composizione, in termini di frazioni molari, della corrente *fresh feed* è la seguente: $y_{CO_2} = 0,225$, $y_{H_2} = 0,750$, $y_{N_2} = 0,10$. Tale corrente contiene i due reagenti CO_2 e H_2 in rapporto stechiometrico e il 10% di N_2 .
- La corrente *fresh feed* e quella di ricircolo vengono portate alle condizioni operative di processo, ($T = 250$ °C, $P = 50$ bar).

Nel separatore viene effettuato un *flash* della corrente di processo ad una determinata temperatura (che potrà essere variata e definita in fase di progettazione di dettaglio). La corrente liquida in uscita sarà una miscela costituita prevalentemente da metanolo e acqua. La corrente gassosa in uscita dal separatore contiene le specie volatili, CO_2 , H_2 , CO e N_2 , prevalentemente. Una frazione della corrente gassosa può essere spurgata o inviata ad analisi gascromatografica e la frazione rimanente viene ricompresa a 50 bar dal compressore e ricircolata.

2.5 Sezione di separazione e raccolta dei prodotti

A valle dei reattori sarà presente una zona di raccolta e separazione dei prodotti di reazione condensabili e incondensabili costituita da un sistema di separazione gas-liquido. Questo dovrà garantire una separazione efficace tra il gas (fase incondensabile) e il liquido (fase condensabile) e al contempo dovrà assicurare un trascinamento minimo del gas separato nella fase liquida raccolta. Questa sezione ha la duplice finalità di consentire il recupero dei prodotti di interesse e la separazione dei gas che vengono reindirizzati alla sezione di ricircolo. Basandosi sull'esperienza maturata da Sotacarbo negli stessi processi su scala da laboratorio, è stato definito che l'unità finale sarà composta dai seguenti componenti:

- Trappola per cere per il recupero di eventuali prodotti ad elevato peso molecolare che potrebbero formarsi durante la reazione.
- Separatore gas-liquido ad alta pressione.
- Separatore gas-liquido a bassa pressione per separare la fase gassosa dalle due fasi condensate (acquosa e organica).

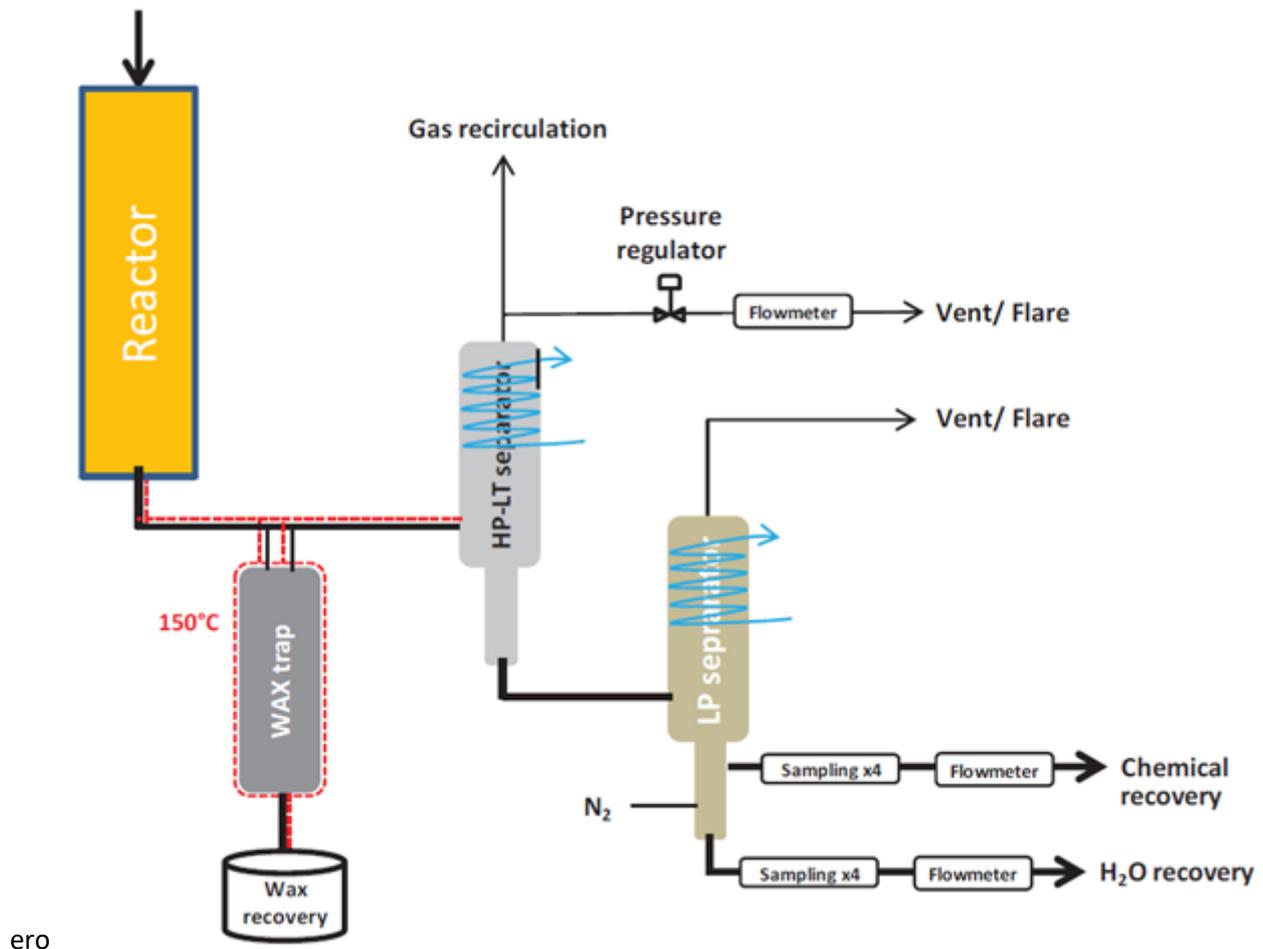


Figura 2.10. Schema semplificato della sezione di separazione e raccolta dei prodotti.

Trappola per cere

La trappola per cere è costituita da un contenitore in acciaio inossidabile, posto in uscita del sistema di reazione e comune sia al reattore monotubolare che multitubolare, con la funzione di separare e recuperare eventuali sottoprodotti ad elevato peso molecolare. Nei processi di produzione del metanolo/DME e del metano tali sottoprodotti non dovrebbero formarsi, ma per sicurezza si è optato per includere anche tale trappola. Infatti, in condizioni critiche o con l'impiego di catalizzatori scarsamente selettivi, è stata contemplata la possibile formazione di idrocarburi pesanti in fase di progettazione: in tal caso la trappola recupererebbe tali sottoprodotti, evitando di trascinarli lungo il *piping* dell'impianto con potenziali rischi dovuti a problemi di condensazione nei punti freddi, che potrebbero costituire delle ostruzioni in alcune linee dell'impianto.

Tabella 2.18. Caratteristiche tecniche e operative della trappola per cere.

Caratteristica	Valore
Materiale	Acciaio inox SS316L
Pressione di esercizio	Fino a 60 barg
Temperatura di progetto	200 °C
Temperatura di esercizio	Fino a 150 °C
Volume totale	1000 cm ³

Separatore gas-liquido ad alta pressione

Questo componente è in grado di separare i prodotti gassosi non reagiti durante la normale marcia dell'impianto dalla fase liquida permanente, minimizzando il trascinamento di particelle liquide nel gas. La condensazione dei liquidi all'interno del separatore viene effettuata tramite la circolazione di acqua di rete all'interno della doppia camicia posta nella parte superiore del separatore ad alta pressione o tramite un fluido derivante da bagno termostato. Infatti, si è cercato di consentire al separatore di operare nel più ampio range di temperature in modo tale da permettere una condensazione quanto più spinta possibile. Le specifiche tecniche individuate per questo componente sono riportate in tabella 2.19.

Tabella 2.19. Caratteristiche tecniche e operative del separatore gas-liquido ad alta pressione.

Caratteristica	Valore
Materiale	Acciaio inox SS316L
Pressione di esercizio	Fino a 60 barg
Temperatura di progetto	150 °C
Temperatura di esercizio	Da 5 °C a temperatura ambiente
Volume della fase liquida	500 ÷ 1500 cm ³
Volume totale	500 cm ³

La fase gassosa viene recuperata in modo continuo dal separatore ad alta pressione e inviata al condensatore di alta pressione (tabella 2.20), anch'esso raffreddato, costituito da un tubo spiralato di lunghezza pari a 6 metri, seguito da un contenitore per recuperare la fase liquida, che viene poi rinviata al fondo del separatore di alta pressione.

Tabella 2.20. Caratteristiche tecniche e operative del condensatore ad alta pressione.

Caratteristica	Valore
Materiale	Acciaio inox SS316L
Pressione di esercizio	Fino a 60 barg
Temperatura di progetto	150 °C
Temperatura di esercizio	Da 5 °C a temperatura ambiente
Volume totale	500 cm ³

I prodotti incondensabili recuperati nella parte superiore del separatore, a seguito del passaggio in un controllore massico ad effetto Coriolis, possono essere inviati alla sezione di ricircolo, in cui vengono compressi e rinviati al reattore, o ad un analizzatore online (gascromatografo), o essere spurgati e inviati alla torcia. Le caratteristiche tecnico/operative del controllore massico saranno oggetto della progettazione di dettaglio.

Separatore gas-liquido a bassa pressione

Una volta che la fase liquida è recuperata nella parte inferiore del separatore ad alta pressione, viene inviata al separatore a bassa pressione. Questo componente consente la separazione di tre distinte fasi, una gassosa e due liquide: queste ultime potrebbero formarsi dalle più comuni reazioni di idrogenazione dando origine ad una fase idrofila e una idrofobica. In questo modo sarà possibile spillare in tutta sicurezza e separatamente in diversi contenitori i due liquidi immiscibili tra loro. L'unità sarà dotata di un *loop* di controllo del livello del liquido attraverso un set di valvole di controllo poste sulla linea di prelievo del liquido.

Tabella 2.21. Caratteristiche tecniche e operative del separatore a bassa pressione.

Caratteristica	Valore
Materiale	Acciaio inox SS316L
Pressione massima di progetto	5 barg
Temperatura di progetto	100 °C
Temperatura di esercizio	Da 5 °C a temperatura ambiente
Volume della fase liquida	1500 cm ³
Volume totale	2500 cm ³

Al fine di incrementare l'efficienza di separazione, questa unità sarà dotata di un'iniezione supplementare di azoto a bassa pressione per migliorare lo *stripping* tra la fase gas e quella liquida. Ciascuna fase liquida viene recuperata separatamente, quantificata attraverso controllori massici ad effetto Coriolis, e spillata attraverso una serie di valvole pneumatiche in un apposito sistema di campionamento. Quest'ultimo sarà costituito da otto contenitori (quattro per la fase polare e quattro per quella apolare) con un volume massimo di 250 cm³ ciascuna. Lo spillamento del liquido sarà effettuato in maniera automatizzata.

2.6 Sistema campionamento e analisi dei prodotti

Una sezione fondamentale dell'impianto sperimentale P2G/L riguarda il campionamento e l'analisi dei fluidi nelle varie fasi del processo, al fine di conoscere in tempo reale e con precisione come questo stia evolvendo. Perciò il sistema di campionamento e analisi deve permettere una misurazione delle concentrazioni delle specie coinvolte nel processo che sia precisa, affidabile e sicura, senza influenzare il processo stesso. A tal fine verranno realizzati opportuni punti di campionamento compatibili con le condizioni operative (temperatura e pressione) dell'impianto e provvisti, dove occorra, di sistemi di pulizia in modo da consentire la successiva corretta misurazione dei fluidi da analizzare. Di seguito si riporta (tabella 2.22) il dettaglio dei fluidi coinvolti nel processo di idrogenazione della CO₂ e dei punti di campionamento delle singole specie.

Sulla base delle caratteristiche dell'impianto e della specificità dei componenti in ingresso e uscita sono necessarie due diverse tipologie di sistema di analisi *online* degli *stream* gassosi, con punti di campionamento mostrati in figura 2.11.

La tecnologia individuata per la quantificazione in tempo reale degli effluenti gassosi è del tipo *Non-Dispersive Infrared* (NDIR). Questi analizzatori saranno in grado di determinare i principali composti coinvolti nel processo, in particolare CO, CH₄ e CO₂. Per la determinazione dell'idrogeno ci si affiderà invece ad un rilevatore a conducibilità termica (TCD).

Tabella 2.22. Specie coinvolte nella reazione di idrogenazione della CO₂ e punti di campionamento.

Stato fisico	Specie	Punti di campionamento minimi (stream)	
		In uscita da	In ingresso a
REAGENTI			
Gas	CO ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , N ₂	<ul style="list-style-type: none"> Miscelatore di gas Testa trappola cere Testa separatore HP Testa condensatore LP Testa separatore LP 	<ul style="list-style-type: none"> Preriscaldatore Separatore gas-liquido HP Torcia Miscelatore di gas (ricircolo), sistema di analisi e torcia Torcia
PRODOTTI			
Gas	CH ₃ OH, CH ₃ OCH ₃ , H ₂ O, altri	<ul style="list-style-type: none"> Testa trappola cere Testa separatore LP Testa condensatore HP 	<ul style="list-style-type: none"> Separatore gas-liquido HP Torcia Miscelatore di gas (ricircolo), sistema di analisi e torcia
Liquido	CH ₃ OH, H ₂ O, altri Idrocarburi	<ul style="list-style-type: none"> Fondo separatore LP 	<ul style="list-style-type: none"> Vessel recupero prodotti

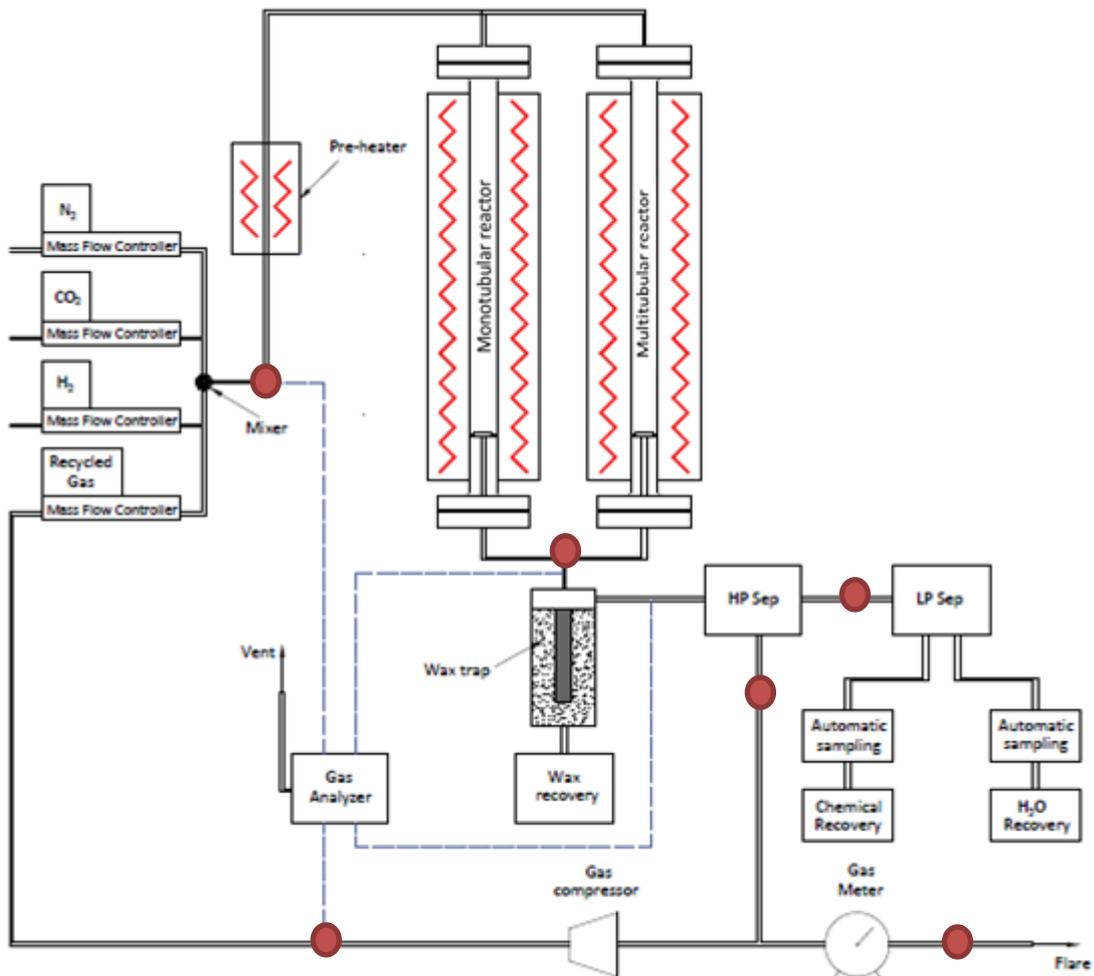


Figura 2.11. Schema semplificato del processo con i punti di campionamento gas (simbolo ●).



Figura 2.12. Esempio di analizzatore Non-Dispersive Infrared (NDIR).

Nella tabella 2.23 sono riportati i range di concentrazione per le specie coinvolte.

Tabella 2.23. Gas da analizzare con analizzatori online (NDIR e TCD) e relativi range di concentrazioni.

Gas	Concentrazione (%vol)
CO ₂	0 ÷ 50
CH ₄	0 ÷ 100
CO	0 ÷ 30
H ₂	0 ÷ 80

La tipologia di analizzatori NDIR consente la misurazione con una notevole sensibilità, oltre a fornire un'elevata stabilità per lunghi periodi di tempo. I componenti principali sono la sorgente di infrarossi, una camera del gas campione, un filtro per la lunghezza d'onda ed un rivelatore a infrarossi. La concentrazione viene rilevata in modo elettro-ottico tramite l'assorbimento del gas mentre il segnale d'uscita del rivelatore è direttamente proporzionale all'assorbimento della luce infrarossa allo specifico numero d'onda. La determinazione dell'H₂, effettuata col rivelatore di conducibilità termica (TCD) mette a confronto la conducibilità termica di due flussi di gas: il *gas carrier* puro (riferimento) e il campione. Le variazioni nella temperatura dei cavi del rivelatore riscaldati elettricamente sono influenzate dalla conducibilità termica del gas che fluisce attorno al rivelatore. Le variazioni relative alla conducibilità termica vengono rilevate come variazioni della resistenza elettrica e come tali vengono misurate.

Al fine di garantire una misura più accurata possibile, è necessario prevedere la possibilità di utilizzare analizzatori differenti o con doppie celle di misura, specie per la determinazione della concentrazione di quelle specie con più ampio campo di misura. Inoltre, oltre alla misurazione in tempo reale, risulta indispensabile un grado di precisione minimo del 4% ($\pm 4\%$) per ciascun componente.

Per la determinazione quantitativa dei gas non rilevabili con i sistemi che effettuano una misura in tempo reale (NDIR e TCD) e per gli altri prodotti condensabili come il metanolo (ed eventualmente l'acqua) si può ricorrere a strumentazione che utilizza la tecnica della gascromatografia, la più appropriata per raggiungere gli obiettivi di precisione e affidabilità delle misure. La gascromatografia si basa sulla ripartizione dei componenti di una miscela da analizzare tra una fase stazionaria e una fase mobile gassosa, in funzione della diversa affinità di ogni componente della miscela con le fasi. Il gas-cromatografo (GC) ad iniezione di gas richiede almeno due colonne di separazione e due rivelatori: uno a conducibilità termica (TCD) e un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) collegati in serie (figura 2.13). Con questa configurazione a due rivelatori è possibile eseguire la determinazione di tutti i composti gassosi coinvolti nel processo, riassunti nel dettaglio nella tabella 2.24; nella tabella sono inoltre specificati per ciascuno i range di concentrazione previsti. Il sistema eseguirà automaticamente, inoltre, il bilancio di massa.

Il sistema di analisi sarà inoltre provvisto di valvole multiporta programmabili, azionate ad aria, che consentano il trasferimento del campione tra le colonne e quindi un'efficace separazione dei composti. Per evitare la condensazione dei prodotti come metanolo e acqua, è necessario che tutte le linee di passaggio del gas, dall'uscita del reattore sino all'ingresso al GC, siano riscaldate almeno alla temperatura di 120÷150 °C.



Figura 2.13. Esempio di gascromatografo ad iniezione di gas.

Tabella 2.24. Gas da analizzare con GC e relativi range di concentrazioni.

Gas	Concentrazione (%vol)
H ₂	0 ÷ 80
CO ₂	0 ÷ 50
N ₂	0 ÷ 100
CO	0 ÷ 30
CH ₄	0 ÷ 100
CH ₃ OCH ₃	0 ÷ 90
CH ₃ OH	0 ÷ 90
Idrocarburi leggeri	0 ÷ 10

Le analisi GC saranno programmate e avviate dal PLC dell'impianto. Vista la notevole quantità di dati, i risultati saranno fruibili in un formato tabellare (xls o csv) in modo da renderne agevole l'elaborazione. I valori di concentrazione in tempo reale (NDIR/TCD) di H₂, CO₂ e CO permetteranno di regolare i valori di *setpoint* dei regolatori di flusso all'ingresso del processo in modo tale da mantenere il rapporto H₂/(CO+CO₂) desiderato.

Si precisa che la necessità di un doppio sistema di analisi è fondamentale, oltre che per la completa quantificazione dei componenti, anche per una valutazione più accurata dell'andamento del processo, con una doppia misura ripetuta (e con tecniche analitiche differenti) delle specie coinvolte nel processo.

Gli analizzatori (GC e NDIR/TCD), come anche i componenti fondamentali per il loro funzionamento, saranno alloggiati in un apposito armadio che troverà posto in un box dedicato.

Data la presenza dei separatori ad alta e bassa pressione, del condensatore ad alta pressione e dei serbatoi di recupero dei prodotti di reazione, si prevede inoltre la possibilità di raccogliere campioni non gassosi. Si considera quindi la possibile integrazione di un gascromatografo da banco accoppiato ad uno spettrometro di massa (GC-MS) per la loro analisi (figura 2.14). La spettrometria di massa consentirà di rilevare anche sostanze sconosciute e in tracce grazie al suo sistema di identificazione della frammentazione di massa delle specie chimiche sottoposte all'analisi. Il sistema dovrà essere equipaggiato con un iniettore *split/splitless* e provvisto di un raffreddamento del forno rapido, robuste capacità di *backflush*, funzioni di automazione avanzate e rampe del forno veloci. L'iniezione del campione liquido all'interno dello strumento deve poter avvenire manualmente mediante l'utilizzo di siringhe oppure attraverso un sistema di campionamento automatizzato. Il punto di campionamento di queste frazioni deve essere individuato in fase di progettazione

dell'impianto e deve essere accessibile agevolmente e in qualsiasi momento dall'operatore incaricato durante l'esperimento.

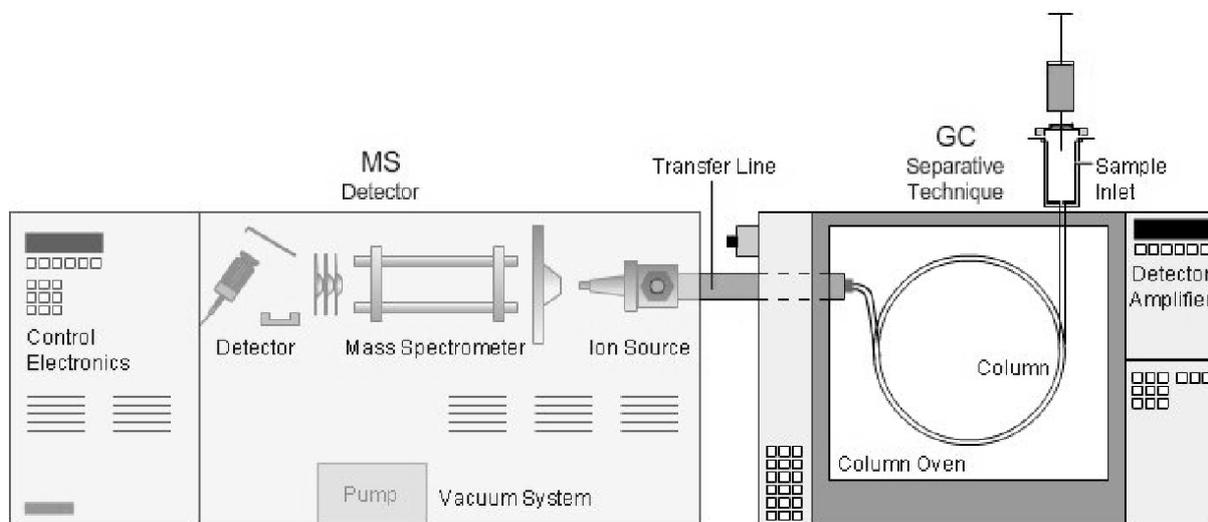


Figura 2.14. Diagramma schematico di un gascromatografo da banco accoppiato ad uno spettrometro di massa (GC-MS).

2.7 Strumentazione

La strumentazione di misura è parte integrante della progettazione di massima dell'impianto P2G/L, essa è necessaria per misurare, monitorare e regolare i principali parametri di processo. Le misure minime che saranno implementate sull'impianto sono le seguenti:

- Misure di temperatura e pressione a valle del miscelatore di gas.
- Misure di temperatura e pressione a valle della sezione di preriscaldamento.
- Misura della temperatura e pressione in ingresso e in uscita da ciascun reattore.
- Misura della temperatura in almeno tre punti del letto catalitico di ciascun reattore.
- Misure di temperatura e pressione nella sezione di ricircolo.
- Misure di temperatura e pressione nella sezione di separazione gas-liquido.
- Misura di portata (di tipo Coriolis) per ciascun gas in ingresso al miscelatore.
- Misura di portata della miscela gassosa in ingresso e in uscita da ciascun reattore.
- Misura di portata nella sezione di ricircolo.
- Misura di portata nella sezione di separazione gas-liquido.



Figura 2.15. Termocoppia tipo K.



Figura 2.16. Misuratore di portata (Coriolis).

I sensori di misura implementati nel progetto hanno un'alta classe di precisione nelle condizioni di riferimento (campi di temperatura e pressione, portate, posizione degli strumenti, etc), definite sulla base dello specifico processo. Tutta la strumentazione è gestibile da remoto, attraverso il sistema di regolazione e controllo dell'impianto. L'impianto sarà inoltre dotato di rilevatori di gas critici che possono formarsi durante il processo (H_2 , CO, CO_2 etc).

2.8 Sistema di regolazione e controllo

Il sistema di regolazione e controllo consente il monitoraggio e la regolazione istante per istante dei parametri di processo. Tale apparato consente il settaggio dei parametri ed è in grado di rilevare e registrare in tempo reale le grandezze fisiche misurate dalla strumentazione in campo (temperature, pressioni, portate, etc). Il sistema di controllo comprende l'hardware e il software necessari per la gestione dell'impianto e gestisce le condizioni di emergenza garantendo la massima sicurezza. L'architettura di base del sistema di controllo risulta essere estremamente semplice e altamente funzionale, in modo da adattarsi perfettamente alle complesse esigenze di controllo del processo; essa è gestita tramite una apposita interfaccia uomo-macchina.

Il sistema di controllo è essenzialmente costituito da due componenti principali:

- L'hardware, ossia un armadio elettrico costituito da uno o più unità che contengono tutti i dispositivi necessari per consentire la comunicazione completa e il trasferimento bidirezionale di informazioni tra il campo e la sala controllo.
- Il software, installato in una workstation per il controllo e la supervisione del processo.

Questa configurazione del sistema di regolazione e controllo consente una supervisione altamente affidabile dei parametri operativi per un funzionamento automatizzato.

L'hardware è costituito da una postazione di lavoro gestita da un software di controllo e regolazione. Il software del sistema di controllo è configurato in base ai requisiti operativi specifici dell'impianto.

La workstation è dedicata alla configurazione del processo, al controllo dell'operatore, alla gestione degli allarmi, alla visualizzazione dei trend e degli storici, al backup dei dati, alla generazione di report e alla ricerca della cronologia degli eventi dell'operatore. Il database storico supporterà un componente aggiuntivo del software Microsoft Excel per una rapida analisi ed estrapolazione dei dati. Ciò consentirà all'utente di visualizzare e manipolare i dati di processo raccolti storicamente in Excel.

La progettazione dell'impianto include la configurazione iniziale del software (versione Run Time) per l'acquisizione dei dati e la supervisione dell'impianto, nello specifico il software sarà in grado di svolgere le seguenti operazioni:

- Acquisizione di misure di dati grezzi (temperatura, pressione, portate, etc).
- Visualizzazione continua delle misure sotto forma, ad esempio, di linee di tendenza.
- Registrazione delle misure nel computer.
- Strutture di stampa.
- Strutture di supervisione che visualizzano il sinottico generale del sistema e indicano lo stato di ciascun componente principale, i valori della misurazione e i *setpoint*.

L'impianto è progettato con strumentazione di comprovata qualità (Allen Bradley Rockwell o Honeywell) tale da ottenere un controllo robusto del processo.

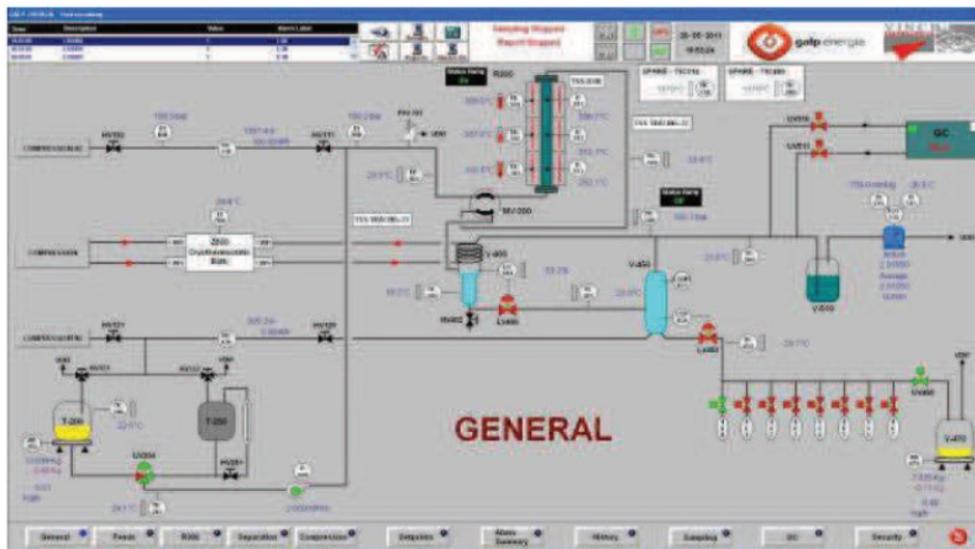


Figura 2.17. Esempio di sinottico del software di controllo e regolazione.

Il quadro elettrico e di controllo è l'interfaccia tra il pacchetto software del computer e l'impianto in campo. Esso contiene tutti i componenti necessari al corretto funzionamento del sistema, come i moduli I/O per acquisizione dati, gli alimentatori, i relè allo stato solido e i fusibili; esso è realizzato con lati rimovibili per rendere più semplici le operazioni di manutenzione e ispezione. Nell'armadio saranno incorporati allarmi, interruttori e pulsanti di arresto di emergenza; l'armadio elettrico verrà predisposto direttamente sullo *skid* meccanico dell'unità.

2.9 Torcia

L'impianto sperimentale P2G/L sarà collegato ad una torcia esistente presso la piattaforma pilota e sarà dotato di un sistema di vent che assicuri la fuoriuscita dei gas in caso di eventi anomali dovuti a mal funzionamenti dell'impianto stesso.

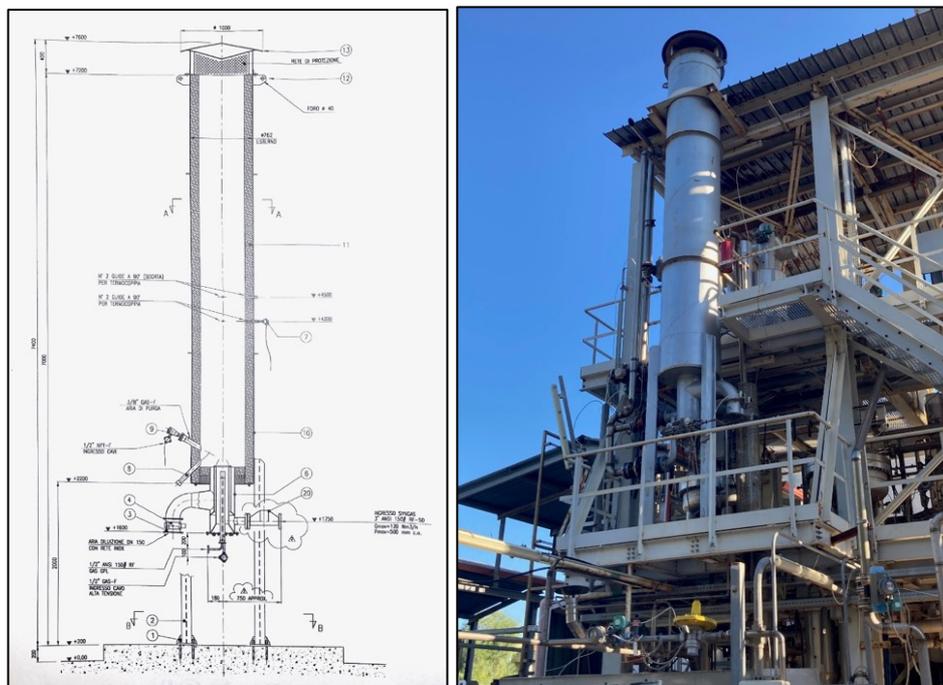


Figura 2.18. Schema e foto della torcia esistente.

2.10 Sezione di produzione di idrogeno

Il sistema di alimentazione dell'impianto sperimentale P2G/L, in alternativa o in combinazione con l'impiego di pacchi bombole, può venire integrato con una sezione di produzione di idrogeno. L'idrogeno è infatti il reagente di maggior consumo nel processo di sintesi sia del metano che del metanolo/DME, come evidenziato al par. 2.1. Anche se la sezione di produzione idrogeno non verrà realizzata, è stata, comunque, svolta un'analisi approfondita sulle diverse tecnologie disponibili; quella a minor impatto ambientale è rappresentata dall'elettrolisi dell'acqua combinata con fonti energetiche rinnovabili. L'impiego di tale tecnologia garantirebbe pertanto la sostenibilità dell'intero processo.

L'analisi si è focalizzata sui processi elettrochimici basati su celle alcaline (AEC), celle a membrana polimerica (PEM) e celle a ossidi solidi (SOEC). Nello specifico, la tecnologia che si basa sulle celle alcaline è la più matura e disponibile su grande scala, ma necessita di un *input* costante di energia, e pertanto risulta problematica laddove venga direttamente accoppiata a fonti di energia rinnovabile, per loro natura fluttuanti e intermittenti. Gli elettrolizzatori con membrana polimerica (PEM) sono in fase dimostrativa e in grado di processare un *input* energetico fluttuante, ma presentano capacità produttive limitate, un tempo di vita breve ed elevati costi di investimento. Infine, gli elettrolizzatori ad ossidi solidi rappresentano un concetto avanzato di elettrolisi dell'acqua, o per meglio dire di vapore ad alta temperatura (600÷900 °C), con una maggiore efficienza rispetto alle celle alcaline o PEM [18]. Le SOEC possiedono interessanti vantaggi di natura termodinamica ed elettrocatalitica, ma essendo allo stato attuale ancora in fase sviluppo presentano costi particolarmente elevati [19, 20]. I principali problemi associati a questa tecnologia risultano la rapida degradazione del materiale, la limitata stabilità a lungo termine dovuta alle alte temperature di

funzionamento e l'alto costo [20, 21]. L'accoppiamento della SOEC con i processi di produzione di metano e di metanolo/DME risulta un'opzione interessante in quanto, poiché si tratta di reazioni esotermiche, il calore del processo può essere utilizzato per la vaporizzazione dell'acqua [22, 23, 24]. Anche se la SOEC è la tecnologia più promettente, soprattutto in combinazione con i processi di interesse, nella presente attività si ritiene opportuno focalizzare l'attenzione sugli elettrolizzatori alcalini e PEM.

Elettrolizzatore alcalino

Un sistema alcalino è costituito da celle elettrolitiche collegate in serie (*stack*), dove gli elettrodi (catodo e anodo) vengono immersi in una soluzione alcalina ad elevata conducibilità normalmente composta da KOH (30-35% in peso) o NaOH (15-25% in peso). In seguito all'applicazione di una differenza di potenziale tra gli elettrodi, le semireazioni avvengono simultaneamente ai due elettrodi. Nel catodo, l'acqua viene ridotta ad idrogeno, generando ioni OH⁻, che migrano verso l'anodo dove cedono i loro elettroni e chiudono il circuito elettrico della cella (figura 2.19).

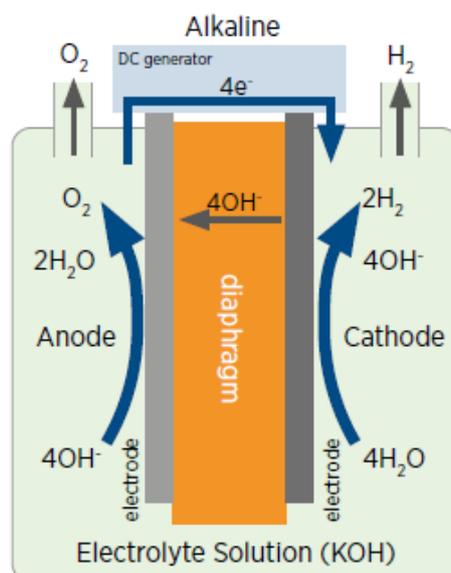
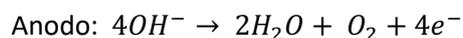
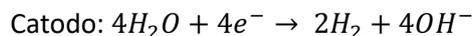


Figura 2.19. Schema di funzionamento di una cella di elettrolisi alcalina.

Di seguito vengono riportate le reazioni che avvengono nei due compartimenti di una cella alcalina:



Gli elettrodi sono realizzati in materiali a basso costo (nichel, acciaio inox, leghe nickel-molibdeno) e sono separati da un diaframma permeabile agli ioni di idrossido (OH⁻) che garantisce la separazione dei gas prodotti, per questioni di efficienza e sicurezza. Il diaframma è realizzato in un materiale molto resistente ai mezzi alcalini, ad alta porosità ed elettricamente isolante, come la Zirfon® (prodotta da AGFA). La pressione nei compartimenti anodico e catodico è uguale, in modo tale da garantire l'integrità meccanica del diaframma.

La maggior parte degli elettrolizzatori commerciali opera tra 60 e 80 °C e a una pressione di esercizio inferiore a 30 bar. L'efficienza complessiva del sistema raggiunge valori del 75÷80% considerando una densità di corrente nominale di 0.4 A/cm². In tabella 2.25 sono riportate le principali caratteristiche tecnico/operative di un elettrolizzatore alcalino [21].

Tabella 2.25. Caratteristiche tecnico/operative di un elettrolizzatore alcalino.

Caratteristica	Valore
Elettrolita	Miscela di acqua-KOH (20÷40 wt% KOH)
Catodo	Ni, leghe Ni-Mo
Anodo	Ni, leghe Ni-Co
Densità di corrente	0,2 ÷ 0,4 A/cm ²
Tensione di cella	1,8 ÷ 2,4 V
Efficienza di tensione	62 ÷ 82 %HHV
Area della cella	< 4 m ²
Temperatura operativa	60 ÷ 80 °C
Pressione operativa	< 30 bar
Produzione di H ₂	< 760 m ³ _{H₂} /h
Energia dello stack	4,2 ÷ 5,9 kWh _e /m ³ _{H₂}
Energia del sistema	4,5 ÷ 6,6 kWh _e /m ³ _{H₂}
Purezza H ₂	> 99.5%
Range dinamico inferiore	10 ÷ 40%
Risposta del sistema	secondi
Tempo di avvio a freddo	< 60 min
Vita utile dello stack	60000 – 90000 h

Sebbene il cuore del sistema di elettrolisi sia lo *stack*, sono necessarie una serie di apparecchiature e di sistemi ausiliari che consentano il funzionamento dello stesso e l'ottenimento di idrogeno nelle condizioni desiderate. Questo insieme di sistemi ausiliari viene chiamato *Balance of Plant* (BoP) (figura 2.20).

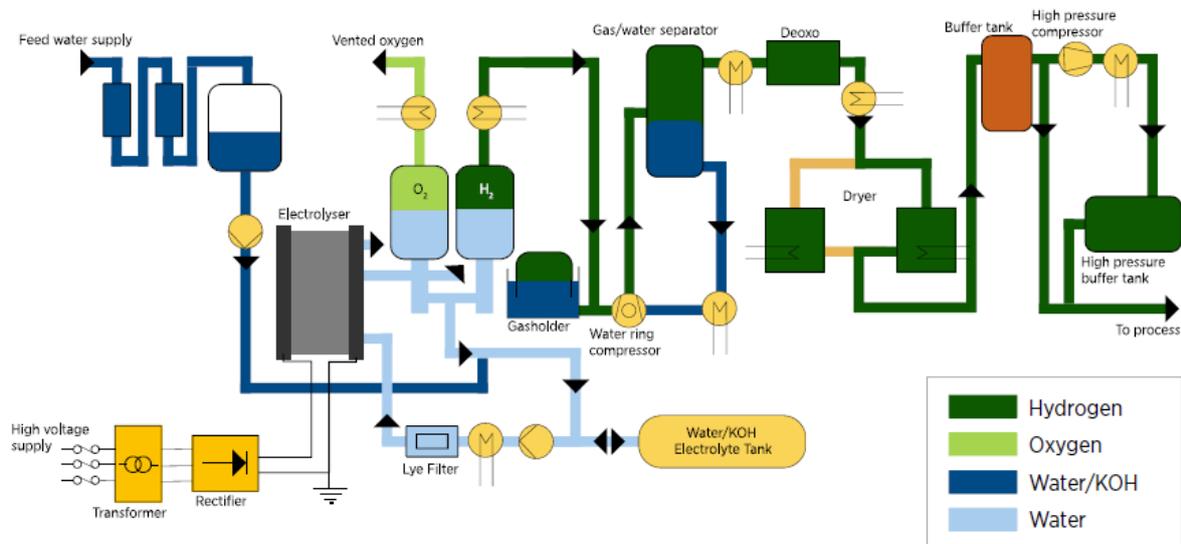


Figura 2.20. Balance of Plant (BoP) di un sistema di elettrolisi alcalina [25].

Pertanto, l'elettrolizzatore alcalino è costituito principalmente dai seguenti sottosistemi:

- Sistema elettrochimico di produzione di H₂

La cella è il cuore dell'elettrolizzatore in cui avviene il processo elettrochimico con la produzione di ossigeno e idrogeno. Lo *stack* ha una portata più ampia, in quanto comprende più celle collegate in serie, distanziatori (materiale isolante tra due elettrodi opposti), guarnizioni, telai (supporto meccanico) e piastre terminali (per evitare perdite e per la raccolta dei fluidi).

- Sistema di separazione dei gas

L'elettrolita alcalino, dopo aver lasciato lo *stack*, viene separato dai gas prodotti (H₂ e O₂) nei separatori bifasici gas-liquido. La fase acquosa viene rimossa dal fondo mentre quella gassosa dalla parte superiore. Il separatore è posizionato ad una data altezza dallo *stack*. Il battente d'acqua all'interno del separatore, che funge anche da *buffer*, consente di modificare le specifiche di carico.

- Sistema di trascinamento dell'elettrolita e di essiccazione della corrente

Le correnti gassose passano attraverso un sistema di filtri a coalescenza, che consentono di rimuovere l'elettrolita trascinato, e attraverso filtri ad assorbimento per eliminare l'umidità residua. La soluzione elettrolitica verrà successivamente riciclata nello *stack*.

- Sistema di purificazione ed essiccazione

Un reattore "*deoxo*" elimina le eventuali impurità di ossigeno trascinato dalla corrente di idrogeno: un catalizzatore a base di palladio favorisce la reazione dell'ossigeno residuo con l'idrogeno, producendo vapore acqueo, che viene successivamente condensato.

- Sistema ad acqua deionizzata

Il sistema di gestione dell'acqua regola il livello di riempimento di ciascun separatore gas-liquido considerando la permeabilità dell'acqua attraverso la membrana della cella. L'acqua può essere trasportata verso l'anodo dalle specie e dalle cariche solvate. Inoltre, è prevista la sostituzione dell'acqua deionizzata che deve possedere una determinata purezza e conducibilità (< 5 μS/cm²) in modo tale da evitare la contaminazione dei componenti dello *stack*.

- Sistema di gestione termica

Una parte importante dell'energia elettrica fornita allo *stack* viene trasformata in calore a causa dell'irreversibilità del processo. Pertanto, è necessario un sistema di raffreddamento per il

mantenimento della temperatura dello *stack* al di sotto di un determinato valore. Una temperatura eccessiva favorirebbe inoltre la degradazione dei componenti del sistema. Il controllo della temperatura avviene attraverso il raffreddamento dell'elettrolita.

- Sistema di controllo della pressione

Sono installate valvole di regolazione della pressione in quanto l'accumulo dell'idrogeno e dell'ossigeno che si produce aumenta la pressione del sistema.

- Sistema di monitoraggio e controllo

È necessario predisporre istante per istante il monitoraggio e la regolazione dei diversi parametri di processo dell'elettrolizzatore (*stack* e BoP). Ciò può essere effettuato grazie a sensori, trasduttori e attuatori che permettono il funzionamento corretto e in sicurezza dell'impianto.

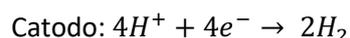
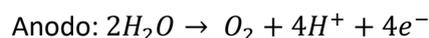
- Sistema di elettronica di potenza

Tale sistema è necessario per l'alimentazione dello *stack* con energia elettrica in modo continuo ed entro certi intervalli di tensione e corrente.

L'elettrolisi alcalina è la tecnologia commercialmente più matura ed è attualmente utilizzata su scala industriale in una moltitudine di applicazioni. Pertanto, l'ampia conoscenza della tecnologia permette di determinarne i costi effettivi e di assicurarne la stabilità a lungo termine. Il non utilizzo di materiali PGM (composti con metalli nobili) contribuisce a renderla una tecnologia relativamente a basso costo rispetto alle altre tecnologie attualmente in uso. Ciononostante, il suo utilizzo comporta alcuni svantaggi, a partire dalla capacità relativamente limitata di rispondere alle fluttuazioni degli *input* elettrici, di notevole importanza quando si integra l'impianto con fonti rinnovabili come l'eolico e il solare. Inoltre, il diaframma non previene completamente la ricombinazione dei gas prodotti e pertanto si potrebbe verificare la diffusione dell'ossigeno nel compartimento catodico, con un conseguente calo dell'efficienza dell'elettrolizzatore. La cella alcalina presenta lunghi tempi di avviamento e se si vuole raggiungere un grado purezza di idrogeno del 99,999%, si avrà la necessità di installare impianti di depurazione complessi. Un altro svantaggio è legato all'elettrolita liquido corrosivo che risulta inadatto ad operare a pressioni elevate, rendendo ingombrante la configurazione dello *stack*. Per produrre gas in pressione, l'intera unità (anodo e catodo) dovrebbe essere pressurizzata, aggiungendo così ulteriori costi. L'elettrolita ricircola nell'impianto grazie a un sistema a circuito chiuso intelligente che non sempre necessita dell'utilizzo di una pompa.

Elettrolizzatore PEM

Gli elettrolizzatori PEM (*Proton Exchange Membrane*), a differenza degli elettrolizzatori alcalini, utilizzano un elettrolita solido. Il diaframma è così sostituito da una membrana polimerica a scambio protonico (H^+) che funge sia da separatore dei gas prodotti sia da elettrolita. Pertanto, nelle celle PEM circola solo acqua deionizzata. Di seguito sono riportate le reazioni che avvengono in un elettrolizzatore PEM:



La figura 2.21 descrive in dettaglio la configurazione della cella PEM. I suoi elementi principali sono la membrana polimerica (solitamente Nafion®), gli elettrodi, i distributori di acqua e gas e le piastre bipolari. L'assemblaggio membrana-elettrodo (catodo e anodo) è chiamato MEA (*Membrane Electrode Assembly*) ed è considerato il componente principale di questo tipo di sistemi.

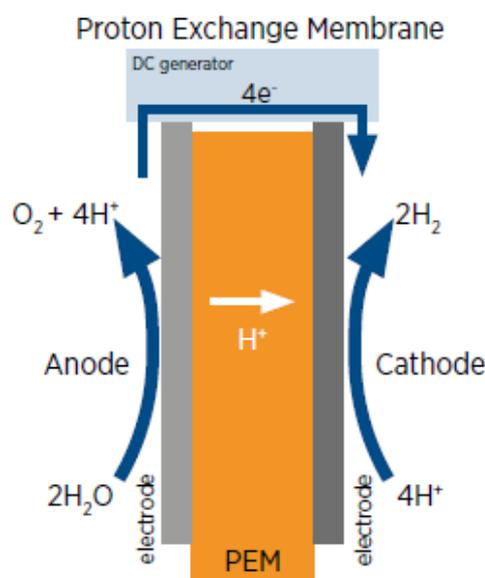


Figura 2.21. Schema di funzionamento di una cella di elettrolisi PEM.

Gli elettrolizzatori PEM possono operare a valori molto più elevati di densità di corrente rispetto agli alcalini, raggiungendo i 2 A/cm^2 . Le perdite ohmiche tendono a limitare la densità di corrente ma, con una membrana in grado di fornire una buona conducibilità di protoni ($0,1 \pm 0,02 \text{ S/cm}$), si possono raggiungere alti valori di densità di corrente. Le PEM possono operare a pressioni di esercizio elevate. L'efficienza del sistema varia dal 67 all'82% (sul potere calorifico superiore) e la temperatura di esercizio tra 60 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. L'efficienza di un elettrolizzatore PEM è influenzata dalla tensione applicata allo *stack* per mantenere costante la produzione di idrogeno. Ciò causa processi di deterioramento e corrosione che aumentano la resistenza elettrica dello *stack*. In tabella 2.26 sono riportate le principali caratteristiche tecnico/operative di un elettrolizzatore PEM [21].

Tabella 2.26. Caratteristiche tecnico/operative di un elettrolizzatore PEM.

Caratteristica	Valore
Elettrolita	Membrana polimerica
Catodo	Pt, Pt-Pd
Anodo	RuO_2 , IrO_2
Densità di corrente	$0,6 \div 2,0 \text{ A/cm}^2$
Tensione di cella	$1,8 \div 2,2 \text{ V}$
Efficienza di tensione	$67 \div 82 \text{ \%HHV}$
Area della cella	$< 0,3 \text{ m}^2$
Temperatura operativa	$50 \div 80 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressione operativa	$< 200 \text{ bar}$
Produzione di H_2	$< 40 \text{ m}^3_{\text{H}_2}/\text{h}$
Energia dello stack	$4,2 \div 5,5 \text{ kWh}_e/\text{m}^3_{\text{H}_2}$
Energia del sistema	$4,2 \div 6,6 \text{ kWh}_e/\text{m}^3_{\text{H}_2}$
Purezza H_2	$> 99,99\%$
Range dinamico inferiore	$0 \div 10\%$
Risposta del sistema	millisecondi
Tempo di avvio a freddo	$< 20 \text{ min}$
Vita utile dello stack	$20000 - 60000 \text{ h}$

I sistemi PEM sono molto più semplici di quelli alcalini. Richiedono tipicamente l'uso di pompe di circolazione, scambiatori di calore e sistemi di controllo e monitoraggio della pressione. Sul lato anodico (ossigeno) viene installato un separatore bifasico gas-liquido, mentre sul lato catodico (idrogeno) oltre al separatore bifasico si ha la presenza di un reattore *deoxo* per rimuovere l'ossigeno residuo, un sistema di essiccazione del gas e uno *step* finale di compressione. La presenza dell'elettrolita solido permette il funzionamento sotto pressione, tipicamente da 30 a 70 bar. Questo, tuttavia, richiede una membrana più spessa per migliorare la stabilità meccanica e diminuire la permeazione del gas, che tende a limitare l'efficienza. Si potrebbe verificare la necessità di utilizzare un catalizzatore aggiuntivo per riconvertire l'idrogeno che permea maggiormente nell'acqua a causa delle pressioni più elevate. Deve essere presente un sistema di approvvigionamento idrico che fornisca e controlli il flusso di acqua nello *stack*. L'acqua viene solitamente prelevata dalla rete idrica, e poi depurata fino ad una conducibilità di $2 \mu\text{S}/\text{cm}^2$. Deve inoltre essere presente un sistema di modulazione della corrente in ingresso allo *stack* (AC/DC), in modo tale che la reazione di elettrolisi possa essere effettuata nelle condizioni desiderate.

Pertanto, come nei sistemi alcalini, per il corretto funzionamento dell'elettrolizzatore PEM sarà necessaria la presenza di sistemi ausiliari che permettano di controllare i parametri di funzionamento, di massimizzarne l'efficienza e di garantirne la sicurezza (figura 2.22).

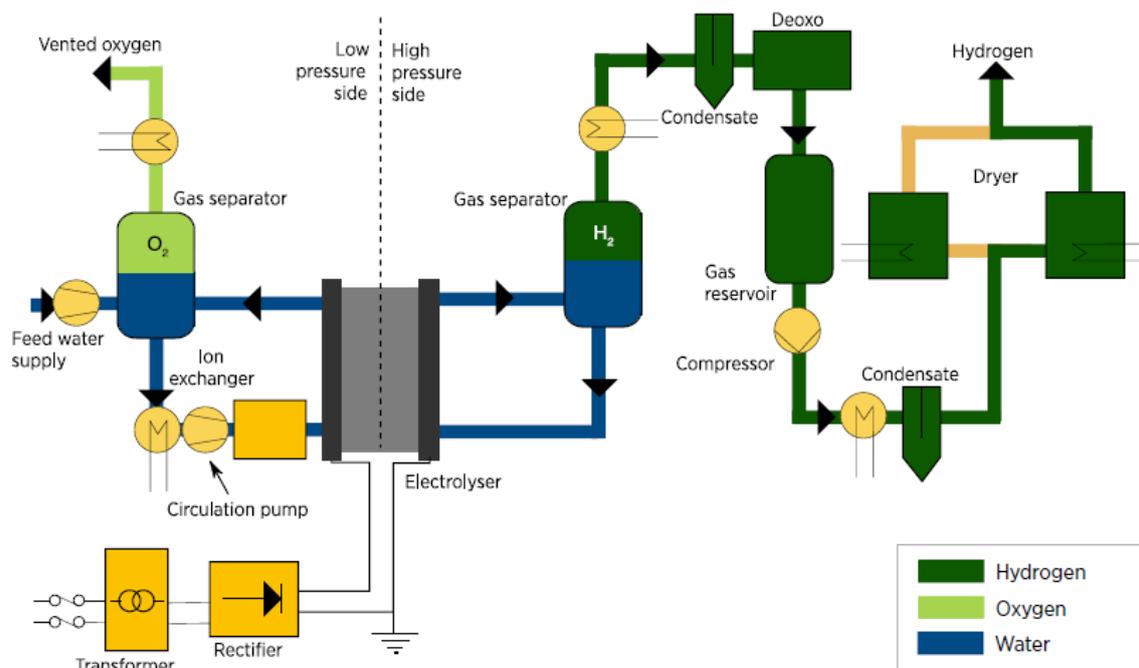


Figura 2.22. Balance of Plant (BoP) di un sistema di elettrolisi PEM [25].

Lo stato di sviluppo di questa tecnologia è meno maturo rispetto all'elettrolisi alcalina e fino a poco tempo fa è stata utilizzata esclusivamente per applicazioni su piccola scala. Tuttavia, ha ricevuto molta attenzione negli ultimi decenni in relazione al livello di efficienza, all'alta densità di corrente, e all'elevata purezza del gas prodotto. La tecnologia PEM permette di operare in modalità molto flessibile (è caratterizzata da un breve avviamento e una veloce rampa di salita e discesa), anche a carichi parziali tra 0÷100%. Questi vantaggi si applicano perfettamente alle fluttuazioni degli *input* elettrici, di notevole importanza quando si integra l'impianto con fonti rinnovabili. La principale debolezza di questa tecnologia è la difficoltà di scalabilità dovuta alla complessità del sistema e all'uso di materiali costosi. Materiali a base di titanio, catalizzatori a base di metalli nobili e rivestimenti protettivi sono necessari non solo per fornire stabilità a lungo termine ai componenti dello *stack*, ma anche per avere un'ottimale conduttività elettrica. Questi requisiti hanno reso gli elettrolizzatori PEM più costosi degli alcalini.

In questa fase dello studio, nell'intento di limitare i costi, l'attenzione si è concentrata principalmente su elettrolizzatori di tipo alcalino. Nello specifico, è stato selezionato un elettrolizzatore con una portata di produzione sufficiente a garantire una fornitura continua durante le campagne sperimentali dell'impianto P2G/L nelle condizioni più onerose (che si verificano nel caso di sintesi di 5 kg/h di metano, per cui è necessaria una fornitura di circa 29 Nm³/h di idrogeno). La pressione di produzione di 30 bar è quella massima che questa tipologia di apparecchiature tipicamente sono in grado di fornire. Per raggiungere una pressione di 60 bar, in modo da garantire con l'elettrolizzatore le stesse condizioni all'ingresso dell'impianto P2G/L che si otterrebbero con l'impiego di pacchi bombole, va considerata l'aggiunta di un compressore di idrogeno. Nel caso si consideri l'impiego del compressore, è sufficiente dotarsi di un elettrolizzatore con pressioni di fornitura inferiori a 30 bar (i modelli base arrivano a 5÷12 bar), per ridurre il costo dell'apparecchiatura. Riguardo al grado di purezza dell'idrogeno prodotto, per i processi che verranno impiegati nell'impianto pilota è sufficiente una purezza dell'idrogeno del 99% (sufficiente a evitare l'avvelenamento del catalizzatore nel reattore). Nel caso invece di uso del compressore risultano necessarie purezze elevate (>99,999%). La tabella 2.27 riepiloga le principali caratteristiche degli elettrolizzatori considerati.

Tabella 2.27. Caratteristiche tecniche della sezione di elettrolisi.

Caratteristica	Valore
Produzione di idrogeno	32 Nm ³ /h
Produzione di ossigeno	16 Nm ³ /h
Pressione operativa	5 ÷ 12 ÷ 30 bar
Alimentazione elettrica	400 V AC, 50 Hz
Consumo elettrico totale	160÷170 kWh
Consumo di acqua demineralizzata	27,2 dm ³ /h
Purezza H ₂	99,5% ÷ 99,8% ÷ 99,9995%
Punto di rugiada	-10 / -70 °C

Per quanto riguarda lo stoccaggio dell'idrogeno, si possono valutare due alternative di progettazione concettuale della sezione sulla base della pressione dell'idrogeno generato dal sistema di elettrolisi. Se quest'ultimo sarà in grado di operare a pressioni pari o maggiori di 30 bar, l'idrogeno prodotto potrà essere immagazzinato direttamente in un *buffer*. L'impianto, quindi, sarà costituito da un sistema di elettrolisi e da un *buffer* che immagazzina un volume di idrogeno nelle condizioni definite. L'indipendenza di questo sistema dall'impianto dipenderà dal volume di stoccaggio e dalla pressione alla quale viene regolata l'uscita del *buffer* (figura 2.23). All'uscita del *buffer* verrà pertanto installato un regolatore di pressione e un controllore di flusso che adatti l'uscita alle esigenze.

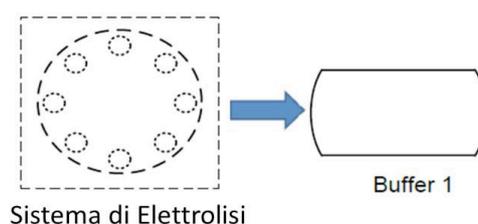


Figura 2.23. Schema di un sistema di produzione di H₂ con l'elettrolizzatore a 30 bar.

Se invece il sistema di elettrolisi non sarà in grado di raggiungere la pressione di esercizio di 30 bar, come nel caso della maggior parte dei sistemi commerciali, sarà necessario introdurre un primo *buffer* seguito da un compressore. Quest'ultimo permetterà di raggiungere la pressione di uscita richiesta, prima di stoccare

l'idrogeno nel secondo *buffer*. L'indipendenza del sistema di elettrolisi dall'impianto dipenderà dal volume di stoccaggio del secondo *buffer* e dalla pressione alla quale può essere immagazzinato. Anche in questo caso sia la pressione che la portata in uscita dal secondo *buffer* saranno gestite da un sistema di controllo per il raggiungimento delle condizioni operative desiderate.

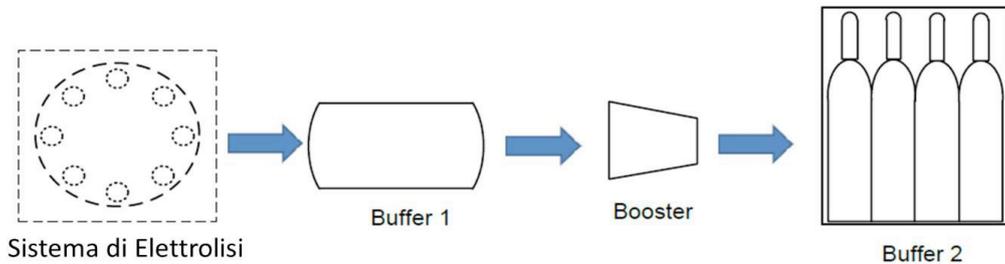


Figura 2.24. Schema di un sistema di produzione di H₂ con l'elettrolizzatore a pressione inferiore a 30 bar.

La pressione minima di ingresso al compressore sarà funzione della pressione di esercizio del sistema di elettrolisi e della pressione più bassa a cui il compressore può operare per ottenere un flusso adeguato. Maggiore è la pressione raggiunta dal compressore, maggiore è la quantità di idrogeno immagazzinata nel secondo *buffer*. A seconda dell'alternativa progettuale che verrà scelta, sarà necessario uno stoccaggio costituito da un *buffer* alla pressione finale oppure da un *buffer* di pressione intermedia (a valle del sistema di elettrolisi) più uno di pressione superiore a 60 bar (a valle del compressore). È possibile considerare due diversi tipi di *buffer* di stoccaggio: i serbatoi di stoccaggio e il *rack* di bombole che devono consentire l'ingresso e l'uscita dell'idrogeno in modo continuo. I serbatoi di stoccaggio tendono ad avere un design allungato, per limitare l'utilizzo di acciaio e quindi risparmiare sui costi. Il *rack* è una struttura zincata che può essere costituita da bombole di 50 kg e pressione massima di 200 bar. La struttura è dotata di collettori all'ingresso/uscita per collegare le bombole tra loro.

La funzione del primo *buffer* o *buffer* intermedio è quella di garantire una pressione di esercizio nel compressore che soddisfi i requisiti di compressione e che ammortizzi le fluttuazioni generate dall'apparecchiatura durante il funzionamento in modo tale da non interferire con il sistema di produzione di idrogeno. Nel caso in cui il sistema non richieda un compressore, il primo *buffer* sarà progettato con la pressione massima di elettrolisi, che deve soddisfare i requisiti dell'impianto. La funzione del secondo *buffer* o *buffer* finale sarà quella di immagazzinare l'idrogeno proveniente dal compressore ad alta pressione e, insieme al regolatore di pressione e al regolatore di flusso, di fornire un flusso di idrogeno al processo. La progettazione dipenderà dalla pressione massima che il compressore è in grado di raggiungere e dalla quantità di idrogeno che si può immagazzinare in un dato volume.

3 Stima dei costi di realizzazione e di esercizio dell'impianto sperimentale P2G/L

L'obiettivo principale di questa analisi è quello di stimare il costo per la realizzazione e l'esercizio dell'impianto, con riferimento alla taglia scelta, corrispondente a una produzione massima di 5 kg/h di prodotto finale.

3.1 Stima dei costi di realizzazione dell'impianto

Come riportato, lo studio riguarda lo sviluppo dei processi di sintesi di metano, metanolo e dimetiletere mediante l'idrogenazione catalitica della CO₂, derivante da processi di cattura, con idrogeno prodotto dal surplus di produzione elettrica da fonte rinnovabile. Lo studio preliminare sugli impianti di P2G/L ha fatto emergere l'elevato costo del sistema di produzione e compressione dell'idrogeno alle pressioni coinvolte nei processi in esame. È stata pertanto selezionata una taglia per l'impianto che rappresenti un compromesso tra l'esigenza di ottenere risultati rilevanti per la scalabilità dei processi e l'esigenza di contenere i costi dell'impianto.

Per quanto riguarda i reattori di metanazione catalitica per la produzione di metano, la tecnologia è attualmente ancora in fase di sviluppo e le informazioni sui costi dei reattori sono limitate. Per questo motivo i costi di investimento per un impianto di metanazione sono soggetti a un ampio grado di incertezza. In letteratura è possibile trovare qualche stima di massima sui costi specifici di tali reattori. La determinazione dei costi di investimento è ulteriormente complicata dalla varietà dei processi, dei tipi di reattore e dei modelli utilizzati. Inoltre, negli studi analizzati i limiti di batteria degli investimenti riportati non sono sempre ben definiti, il che complica la comparabilità di tali studi. Generalmente i costi specifici di investimento sono dati in €/kW_{CH₄} (potenza di uscita riferita alla produzione di metano), ma a volte i costi vengono riferiti alla potenza elettrica dell'elettrolizzatore posto a monte del sistema per la generazione di idrogeno, e in tal caso sono indicati in €/kW_e. I due costi possono essere convertiti l'uno nell'altro usando il rendimento combinato del processo di elettrolisi e del processo di metanazione. Considerando un rendimento del 70% per il processo di elettrolisi e di 80% per quello di metanazione, si determina un rendimento combinato di sistema del 56%, che può essere usato per passare da un tipo di costo specifico all'altro [26]. Nella tabella 3.1 si riportano alcuni costi specifici per sistemi di piccola taglia reperiti in letteratura.

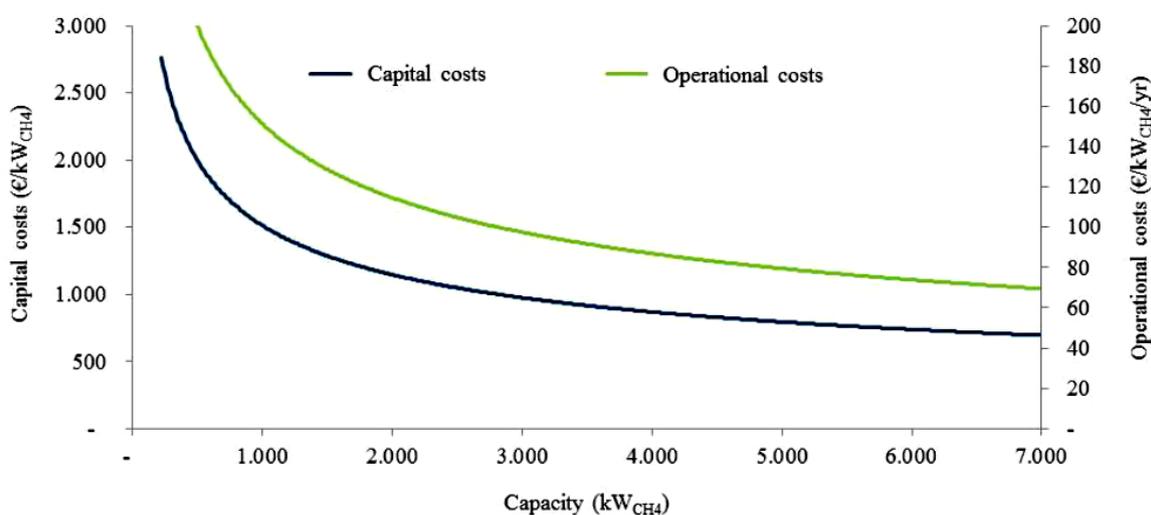


Figura 3.1. Costi capitali e operativi specifici di reattori di metanazione chimica [30].

Tabella 3.1. Costi specifici di investimento per i reattori di metanazione.

[Rif.]	Unità	Costo specifico	Taglia
[27]	[€/kW _e]	400÷1230	
[20]	[€/kW _{CH4}]	130÷1500	
[26, 28]	[€/kW _{CH4}]	300÷500	< 10 MW _{CH4}
[20, 29]	[€/kW _{CH4}]	400	5 MW _{CH4}
		160	30 MW _{CH4}
[30]	[€/kW _{CH4}]	1500	1 MW _{CH4}
		1000	3 MW _{CH4}
		750	6 MW _{CH4}
[31]	[€/kW _{CH4}]	1500	1 MW _{CH4}
[32]	[€/kW _{CH4}]	5400	112 kW _{CH4}
		4320	325 kW _{CH4}
		3470	580 kW _{CH4}

Gli ultimi valori riportati nella tabella 3.1 sono relativi agli impianti dimostrativi PtG del progetto STORE&GO [33], aventi una taglia di un solo ordine di grandezza maggiore di quella dell'impianto sperimentale P2G/L oggetto della presente progettazione. È possibile calcolare il fattore di scala m associato al passaggio di costo tra una taglia e l'altra dei tre impianti STORE&GO, tramite la nota formula:

$$\left(\frac{\text{Costo capitale}_1}{\text{Costo capitale}_2}\right) = \left(\frac{\text{Taglia}_1}{\text{Taglia}_2}\right)^m$$

da cui si determina un valore di m compreso tra 0,6 e 0,8.

Adottando quindi la formula per scalare i costi degli impianti STORE&GO alla taglia dell'impianto sperimentale Sotacarbo (pari a una produzione di 5 kg/h di metano, corrispondenti a circa 77 kW_{CH4}) si determina un costo indicativo di 450÷570 k€ per il reattore di metanazione.

Per quanto riguarda i reattori di idrogenazione catalitica della CO₂ per la produzione di metanolo o DME, le informazioni reperibili in letteratura sono ancora più limitate di quelle degli impianti di metanazione. Generalmente le analisi tecnico-economiche riportate in letteratura sono relative a un processo globale che include una sezione di produzione di idrogeno verde, una sezione di cattura dell'anidride carbonica e una sezione di reazione. Nella maggior parte dei casi, tali analisi riguardano impianti di taglia molto più grande di quelli dell'impianto Sotacarbo. Inoltre, anche per questi sistemi l'incertezza della comparabilità degli studi è complicata dalla varietà dei processi, dei modelli utilizzati e dei limiti di batteria.

A titolo di esempio, nella tabella 3.2 si riporta il costo capitale di alcuni impianti PtL di produzione di metanolo o DME ottenuti da analisi tecnico-economiche reperite in letteratura. Laddove le analisi fornivano sufficienti dati per elaborare il calcolo, è stato determinato il costo specifico della sola sezione di reazione in funzione della capacità produttiva. In linea generale, il costo specifico varia in modo non lineare al variare della taglia dell'impianto, come evidenziato anche in figura 3.2. Per quanto la figura riporti il costo per impianti di taglia maggiore di quella dell'impianto Sotacarbo, è possibile comunque notare come il costo per i sistemi di sintesi di metanolo e DME siano maggiori di quelli per la sintesi del metano (SNG), già analizzati in precedenza.

Tabella 3.2. Costi capitali e costi specifici di impianti per la produzione di metanolo e DME.

[Rif.]	Prodotto	Produzione		Costo capitale (M€)	Costo specifico sezione di reazione (€/kg/h)
		(kg/h)	(MW _{CH₃OH})		
[34]	metanolo	483	3,2	10,1	1673
[34]	metanolo	1265	8,4	21,7	1715
[35]	DME	4150	36,6	50,0	-
[35]	metanolo	5767	38,2	46,0	-
[34]	metanolo	6130	40,6	75,0	979
[36]	metanolo	8125	53,9	194,0	1354
[37]	metanolo	12500	82,8	55,5	-
[38]	DME	30700	270,5	216,3	1099
[39]	metanolo	55200	365,9	200,0	-

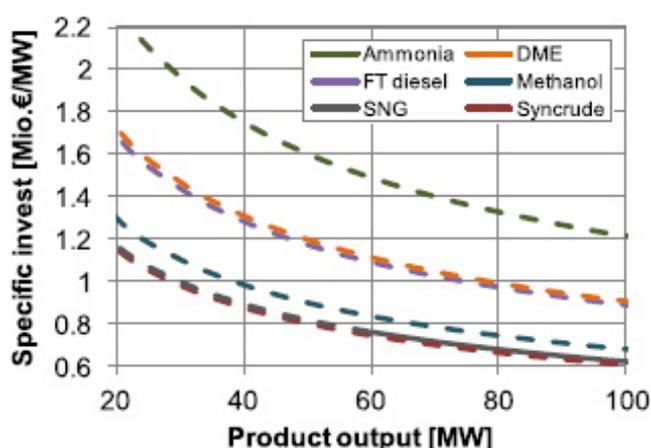


Figura 3.2. Costo di investimento totale degli impianti di sintesi chimica in funzione della produzione espressa in MW (HHV) [35].

Considerando che l'interesse di Sotacarbo è volto verso un impianto di scala pilota, in grado di produrre un massimo di 5 kg/h di metanolo, scalare questi costi non produrrebbe risultati attendibili, in quanto si rischierebbe di sottostimare fortemente il costo dell'impianto. Anche l'analisi condotta a partire dai costi sostenuti da Sotacarbo per la realizzazione dell'impianto *bench-scale XtL* presenta dei limiti. Quest'ultimo, installato presso i laboratori Sotacarbo nel 2014, è costituito dalle stesse sezioni dell'impianto pilota, fatta salva l'assenza della sezione di ricircolo dei gas non reagiti all'interno del reattore. Inoltre, l'impianto da laboratorio è alimentato con un sistema di alimentazione dei gas tecnici indipendente costituito da bombole.

Per tal motivo la stima del costo della sezione di reazione dell'impianto, che combina due reattori monotubolare e multitubolare, per la produzione sia di metano che metanolo e DME, è stata condotta attraverso un'indagine preliminare svolta con le ditte esperte nel settore. Ciò ha consentito di stimare un costo totale di realizzazione dell'impianto pari a 1,2 M€ ± 25%.

Per quanto riguarda il sistema di alimentazione dei gas di processo, la scelta della tipologia di alimentazione da adottare è stata fatta sulla base delle ore di funzionamento in continuo dell'impianto nell'arco di un anno (cfr. par. 2.1 e il successivo par. 3.2). In base alle campagne sperimentali che si prevede di svolgere, è possibile alimentare l'impianto attraverso l'utilizzo di pacchi bombole fino ad una taglia di produzione di 5 kg/h di prodotto finale. Per la valutazione del costo del sistema si è proceduto attraverso una indagine di mercato coinvolgendo le maggiori compagnie operanti nel settore. Ciò ha permesso di determinare un costo del sistema di alimentazione compreso fra 30 e 45 k€. Il sistema di alimentazione selezionato comprende i quadri

di attacco dei pacchi bombole dei tre gas coinvolti nel processo (CO₂, H₂, N₂), i gruppi di riduzione, le linee di distribuzione, la strumentazione e tutti i dispositivi di sicurezza previsti dalla normativa vigente.

È stata inoltre effettuata un'analisi delle principali tecnologie attualmente disponibili e in fase di sviluppo per la produzione di idrogeno verde. In questa fase dello studio, nell'intento di limitare i costi, l'attenzione si è concentrata principalmente su elettrolizzatori di tipo alcalino. Nello specifico, è stato selezionato un elettrolizzatore con una portata di produzione pari a 30 Nm³/h di idrogeno. La pressione di produzione di 30 bar è quella massima che questa tipologia di apparecchiature tipicamente sono in grado di fornire. Per raggiungere la pressione di 60 bar è necessario considerare l'inserimento di un compressore di idrogeno. In questo caso, è sufficiente dotarsi di un elettrolizzatore con pressioni di fornitura inferiori a 30 bar (5÷12 bar), consentendo quindi un minor costo dell'apparecchiatura.

Il costo di un elettrolizzatore alcalino che produce 32 Nm³/h di H₂ a 30 bar e con purezza 99,8%, è pari a circa 315÷320 k€, mentre il modello con modulo di purificazione fino a 99,9995% costa circa 360÷370 k€.

Per raggiungere i 60 bar, il costo di un elettrolizzatore alcalino che produce 32 Nm³/h di H₂ a bassa pressione (12 bar) e elevata purezza (99,9995%) è pari a circa 320 k€ e il compressore di idrogeno che elabora la stessa portata e lavora da 10 a 60 bar ha un prezzo pari a circa 60 k€, per un totale di 380 k€.

La tabella 3.3 riporta un riepilogo dei costi del sistema di produzione di idrogeno per le differenti configurazioni analizzate.

Tabella 3.3. Stima dei costi della sezione di elettrolisi.

Configurazione	Produzione H ₂ (Nm ³ /h)	Pressione di produzione (barg)	Purezza H ₂ prodotto (%)	Costo totale (k€)
Elettrolizzatore alcalino	32	30	99,8%	320 k€
Elettrolizzatore alcalino	32	30	99,9995%	360÷370 k€
Elettrolizzatore alcalino seguito da compressore d'idrogeno da 5 a 60 barg	32	5	99,9995%	340 k€
Elettrolizzatore alcalino seguito da compressore d'idrogeno da 10 a 60 barg	32	12	99,9995%	380 k€

Se si intende completare la sezione con sistemi di stoccaggio dell'idrogeno a 200 bar, per garantire l'indipendenza tra la sezione di elettrolisi e quella di idrogenazione catalitica della CO₂, si possono valutare le seguenti alternative:

- Un unico compressore di idrogeno che lavora da 5 a 200 bar, che ha un prezzo di 185 k€.
- Un compressore aggiuntivo, che elabora una portata inferiore (4 Nm³/h) e lavora da 60 a 220 bar, che ha un prezzo di 35 k€.

Lo stoccaggio dell'ossigeno prodotto a 200 bar si potrebbe effettuare con un costo aggiuntivo di circa 180 k€.

Per quanto riguarda gli elettrolizzatori di tipo PEM, analisi di letteratura per la taglia in esame indicano costi specifici nell'intorno di 2.000÷2.500 €/kW_e (figura 3.3).

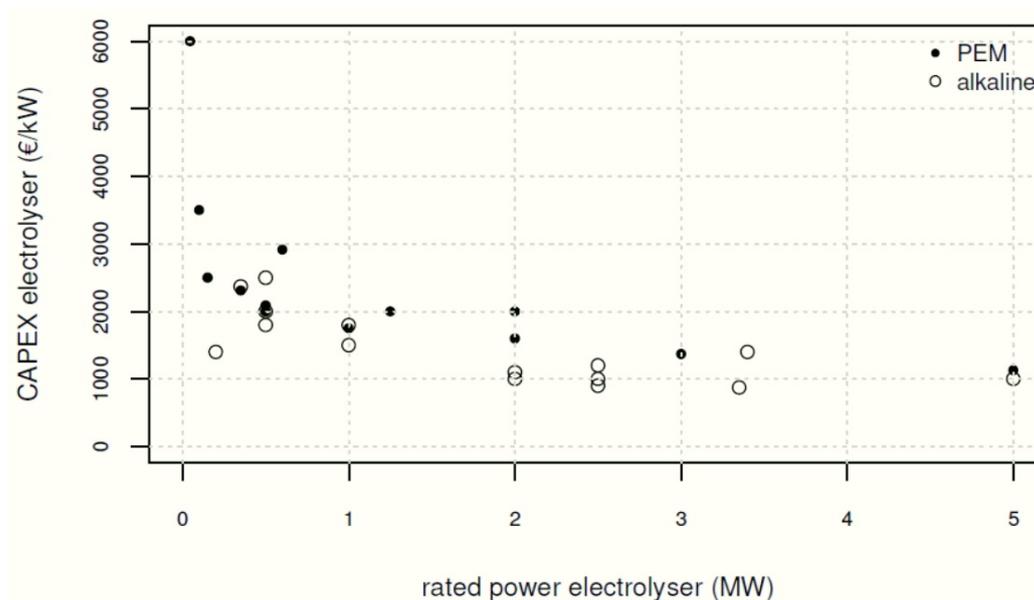


Figura 3.3. Costi d’investimento per elettrolizzatori alcalini e PEM in funzione della potenza assorbita [40].

3.2 Stima dei costi di esercizio dell’impianto

Per quanto riguarda i costi di esercizio dell’impianto prototipale, è stato valutato che ogni campagna sperimentale verrà svolta fino a consumare interamente due pacchi bombole di idrogeno, che rappresenta il gas di maggior consumo. La durata di ciascuna campagna sperimentale dipenderà quindi dalla durata di tali pacchi bombole, come descritto nella tabella 3.4.

Tabella 3.4. Durata dei sistemi di alimentazione dei tre gas di processo.

Gas	Alimentazione	5 kg/h metano
CO ₂	2 pacchi bombole (2 x 16 bombole da 40 dm ³)	62,0 h
H ₂	2 pacchi bombole (2 x 25 bombole da 40 dm ³)	10,4 h
N ₂	2 pacchi bombole (2 x 25 bombole da 40 dm ³)	22,4 h

L’azoto viene impiegato soltanto durante le operazioni di avviamento e spegnimento dell’impianto, nonché in minima quantità come *gas carrier* di processo. Si stima una durata delle operazioni di accensione e spegnimento di circa 4 ore per ogni test sperimentale.

Ipotizzando di svolgere un test sperimentale al mese e supponendo che questi vengano svolti sempre alla massima potenzialità di produzione, è possibile determinare il consumo dei pacchi bombole, come riportato nella tabella 3.5.

Tabella 3.5. Numero di pacchi bombole consumati nell’anno per i tre gas di processo.

Gas	Test annui	Ore di utilizzo all’anno	Numero di pacchi bombole all’anno
CO ₂	12 test	124,6 h	4,0
H ₂	12 test	124,6 h	24,0
N ₂	12 test	48 h	4,3

Attraverso un'indagine preliminare di mercato, nonché in base all'esperienza di Sotacarbo riguardo ai costi di fornitura dei gas, il costo medio di approvvigionamento di ogni pacco bombole è quello riportato nella tabella 3.6.

Tabella 3.6. Costo dei sistemi di alimentazione dei tre gas di processo.

Gas	Tipo di alimentazione	Costo pacco bombole	Costo trasporto e oneri di sicurezza
CO ₂	Pacco bombole da 16x40 dm ³	€ 720	€ 40
H ₂	Pacco bombole da 25x40 dm ³	€ 600	€ 140
N ₂	Pacco bombole da 25x40 dm ³	€ 700	€ 40

A questi costi va aggiunto il costo del noleggio dei pacchi bombole, pari a circa 400 €/mese per la messa a disposizione di 10 pacchi bombole.

Per quanto riguarda i costi di fornitura dei catalizzatori, si prevede di utilizzare catalizzatori commerciali a base di rame, zinco e allumina per la produzione di metanolo e a base di nichel supportato per la sintesi del metano. Il costo sul mercato per i catalizzatori sopra menzionati è pari a circa 150÷200 €/kg.

Ipotizzando di utilizzare il reattore monotubolare per entrambe le tipologie di test (sintesi del metanolo e del metano, rispettivamente), il volume di catalizzatore necessario per singolo carico del reattore è di 5,4 dm³ corrispondenti a circa 6,5 kg (tabella 3.7).

Tabella 3.7 Volume e massa del catalizzatore per il reattore monotubolare e multitubolare.

Reattore	Volume catalizzatore (dm ³)	Massa catalizzatore (kg)
Monotubolare	5,4	6,5
Multitubolare	6,1	7,3

Pertanto, il costo operativo legato all'acquisto del catalizzatore potrebbe variare tra i 980 e i 1.300 €/anno. Nel caso invece si utilizzi il reattore multitubolare (composto da 10 reattori) il volume di catalizzatore necessario per l'esecuzione dei test è pari a 6,1 dm³ corrispondenti a circa 7,3 kg di catalizzatore. Per questa tipologia di test, il costo operativo legato all'acquisto del catalizzatore può variare tra 1.100 e 1.500 €/anno (tabella 3.8).

Tabella 3.8. Previsione dei costi di esercizio per l'acquisto del catalizzatore ipotizzando un caricamento all'anno.

Test	Reattore monotubolare (€/anno)	Reattore multitubolare (€/anno)
Metanolo	980 ÷ 1.300	1.100 ÷ 1.500
Metano	980 ÷ 1.300	1.100 ÷ 1.500
Totale	1.960 ÷ 2.600	2.200 ÷ 3.000

Riepilogando, i costi per l'acquisto del catalizzatore variano tra 1.960÷2.600 €/anno per il reattore monotubolare e 2.200÷3.000 €/anno per il reattore multitubolare.

Il catalizzatore caricato nel reattore o nei microreattori può essere utilizzato per un elevato numero di ore. Tuttavia, a seconda della campagna sperimentale che si vuole attuare e delle specifiche condizioni operative che si intendono studiare, potrebbe essere necessario sostituire il catalizzatore prima del suo esaurimento.

4 Conclusioni

Nel presente rapporto tecnico si riporta la progettazione di massima dell'impianto sperimentale P2G/L per lo sviluppo dei processi di sintesi di metano, metanolo e dimetiletere (DME) mediante l'idrogenazione catalitica della CO₂, derivante da processi di cattura, con idrogeno ipoteticamente (nel caso delle applicazioni commerciali della tecnologia) prodotto dal surplus di produzione elettrica da fonte rinnovabile. Nello specifico, particolare attenzione è stata dedicata alla tipologia dei reattori, alle condizioni operative dei processi (temperature, pressioni, ricircoli, integrazioni energetiche, ecc.) e alle criticità che li caratterizzano. In particolare, per l'impianto è stata selezionata una configurazione estremamente flessibile (dotata di due differenti reattori, uno monotubolare e uno multitubolare, con elevato rapporto lunghezza/diametro) che consenta da un lato l'ottimizzazione dei processi di interesse in diverse condizioni operative e dall'altro l'acquisizione di dati sperimentali per il futuro *scale-up* delle tecnologie. Per quanto riguarda il controllo della temperatura, l'impianto sarà dotato di un sistema innovativo, basato su un design a doppia camicia, che consente una regolazione efficiente della temperatura anche con reazioni particolarmente esotermiche. A valle della sezione di reazione, sarà presente un sistema di separazione dei prodotti composto da: una trappola per il recupero di eventuali prodotti ad elevato peso molecolare; un separatore gas-liquido ad alta pressione e un separatore gas-liquido a bassa pressione per separare la fase gassosa dalle due fasi condensate (acquosa e organica). Inoltre, al fine di aumentare la resa di reazione, specialmente per la sintesi del metanolo, sarà predisposta una linea di ricircolo dei gas non reagiti. Lo studio comprende l'individuazione della strumentazione necessaria per il monitoraggio, controllo e analisi del processo. Inoltre, nonostante inizialmente non fosse previsto, è stata analizzata la possibile integrazione di una sezione di produzione di idrogeno verde per garantire la sostenibilità dell'intero processo. Tale sezione, per motivi legati anche ai tempi di acquisizione sarà integrata successivamente, nell'ambito di altri progetti di ricerca. Infine, questa fase dello studio è stata completata con la stima dei costi di realizzazione e di esercizio dell'impianto.

I risultati ottenuti risultano di fondamentale importanza per la successiva progettazione di dettaglio dell'impianto in cui verranno definite tutte le caratteristiche dei componenti da installare nell'impianto, e si valuteranno le prestazioni dei singoli componenti all'interno della globalità del processo. Verrà pertanto ridefinito il *Process Flow Diagram* (PFD), i *Piping & Instrumentation Diagrams* (P&ID) e il diagramma di *Gantt* per la realizzazione dell'impianto. Si finalizzerà il progetto con la progettazione strutturale e meccanica, l'automazione del processo e i modelli 2D e 3D dell'infrastruttura sperimentale.

5 Riferimenti bibliografici

1. International Energy Agency (IEA), “World Energy Outlook” (2019).
2. X. Ge, S. Ma, “Materials for Carbon Capture (Chapter 2) – CO₂ Capture and Separation of Metal–Organic Frameworks”, Wiley (2020).
3. <https://www.co2.earth/daily-co2>
4. European Commission, “Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Forging a climate-resilient Europe – the new EU Strategy on Adaptation to Climate Change”, Brussels (2021).
5. International Energy Agency (IEA), “CCUS in Clean Energy Transitions” (2020).
6. International Energy Agency (IEA), “Putting CO₂ to Use” (2019).
7. S. Bellocchi, M. DeFalco, M. Gambini, M. Manno, T. Stilo, M. Vellini, “Opportunities for power-to-Gas and Power-to-liquid in CO₂-reduced energy scenarios: The Italian case”, *Energy*, 175 (2019), pp. 847-861.
8. K. Ghaib, F.-Z. Ben-Fares, “Power-to-Methane: A state-of-the-art review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2018), pp. 433-446.
9. K.S. Lackner, “Capture of carbon dioxide from ambient air”, *The European Physical Journal Special Topics*, 176 (2009), pp. 93–106.
10. F.S. Zeman, D.W. Keith, “Carbon neutral hydrocarbons”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366 (2008), pp. 3901–3918.
11. D. Leung, G. Caramanna, M. Maroto-Valer, “An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39 (2014), pp. 426–443.
12. M. Jentsch, T. Trost, M. Sterner, “Optimal use of power-to-gas energy storage systems in an 85% renewable energy scenario”, *Energy Procedia*, 46 (2014), pp. 254–261.
13. M. Ferrari, A. Varone, S. Stückrad, R.J. White, “Sustainable Synthetic Fuels”, IASS Institute for Advanced Sustainability Studies Potsdam (2014).
14. N. vd Assen, P. Voll, M. Peters, A. Bardow, “Life cycle assessment of CO₂ capture and utilization: a tutorial review”, *Chemical Society Reviews*, 43 (2013), pp. 7982-7994.
15. K. Stangeland, H. Li, Z. Yu, “Thermodynamic Analysis of Chemical and Phase Equilibria in CO₂ Hydrogenation to Methanol, Dimethyl Ether, and Higher Alcohols”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018), pp. 4081–4094.
16. J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, “A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas”, *RSC Advances*, 2 (2012), pp. 2358–2368.
17. L. Jürgensen, E. A. Ehimen, J. Born, J. B. Holm-Nielsen, “Dynamic biogas upgrading based on Sabatier process: Thermodynamic and dynamic process simulation”, *Bioresource Technology*, 178 (2015), pp. 323–329.
18. G. Gahleitner, “Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013), pp. 2039–2061.
19. O. Bičáková, P. Straka, “Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012), pp. 11563–11578.
20. M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, “Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review”, *Renewable Energy*, 85 (2016), pp. 1371–1390.

21. O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few, “Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017), pp. 30470–30492.
22. E. Giglio, F. A. Deorsola, M. Gruber, S. R. Harth, E.A. Morosanu, D. Trimis, S. Bensaid, R. Pirone, “Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide Methanation: Reactor Design and Process Modeling”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018), pp. 4007–4018.
23. E. Giglio, A. Lanzini, M. Santarelli, P. Leone, “Synthetic natural gas via integrated high temperature electrolysis and methanation: Part I—Energy performance”, *Journal of Energy Storage*, 1 (2015), pp. 22–37.
24. E. Giglio, A. Lanzini, M. Santarelli, P. Leone, “Synthetic natural gas via integrated high temperature electrolysis and methanation: Part II—Economic analysis”, *Journal of Energy Storage*, 2 (2015), pp. 64–79.
25. E. Taibi, H. Blanco, R. Miranda, M. Carmo, “Green hydrogen cost reduction: scaling up electrolyzers to meet the 1.5 °C climate goal”, *International Renewable Energy Agency* (2020).
26. P. Straka, “A comprehensive study of Power-to-Gas technology: Technical implementations overview, economic assessments, methanation plant as auxiliary operation of lignite-fired power station”, *Journal of Cleaner Production*, 311 (2021).
27. C. Golling, R. Heuke, H. Seidl, J. Uhlig, “Roadmap power-to-gas”, *dena Deutsche Energie-Agentur* (2017).
28. M. Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller, M. Koppe, “Power-to-gas: Technology and Business Models (Chapter 5) – Business Models”, *Springer* (2014).
29. F. Graf, M. Götz, M. Henel, T. Schaaf, R. Tichler, “Techno-ökonomische Studie von Power-to-Gas-Konzepten”, *DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches* (2014), pp. 76–81.
30. L. Grond, P. Schulze, J. Holstein, “Systems Analyses Power to Gas” (No. GCS 13.R.23579), *DNV KEMA Energy & Sustainability* (2013).
31. E&E Consultant, “Etude portant sur l’hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l’électricité excédentaire”, *Cassel* (2014).
32. F. Mörs, R. Schlautmann, J. Gorre, R. Leonhard, “Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimization. D5.9 – Final report on evaluation of technologies and processes”, *EU Horizon 2020 Project STORE&GO* (2020).
33. <https://www.storeandgo.info/>
34. D. Bellotti, M. Rivarolo, L. Magistri, A.F. Massardo, “Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide”, *Journal of CO₂ Utilization*, 21 (2017), pp. 132–138.
35. A. Tremel, P. Wasserscheid, M. Baldauf, T. Hammer, “Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015), pp. 11457–11464.
36. M.J. Bos, S.R.A. Kersten, D.W.F. Brilman, “Wind power to methanol: Renewable methanol production using electricity, electrolysis of water and CO₂ air capture”, *Applied Energy*, 264 (2020).
37. S. Szima, C. C.Cormos, “Improving methanol synthesis from carbon-free H₂ and captured CO₂: A techno-economic and environmental evaluation”, *Journal of CO₂ Utilization*, 24 (2018), pp. 555-563.
38. S. Michailos, S. McCord, V. Sick, G. Stokes, P. Styring, “Dimethyl ether synthesis via captured CO₂ hydrogenation within the power to liquids concept: A techno-economic assessment”, *Energy Conversion and Management*, 184 (2019), pp. 262–276.
39. M. Pérez-Fortes, J.C. Schöneberger, A. Boulamanti, E. Tzimas, “Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material. Techno-economic and environmental assessment”, *Applied Energy*, 161 (2016), pp. 718–732.

40. C. Van Leeuwen, A. Zau, “Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimization. D8.3 – Report on the costs involved with PtG technologies and their potentials across the EU”, EU Horizon 2020 Project STORE&GO (2018).

6 Abbreviazioni ed acronimi

AC	Alternating Current
AEC	Alkaline Electrolysis Cell
BoP	Balance of Plant
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilization
DME	Dimetil etere
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas Cromatografo
GC-MS	Gas Chromatography–Mass Spectrometry
HHV	Higher Heating Value
HP	High Pressure
L/D	rapporto Lunghezza/Diametro
LP	Low Pressure
MEA	Membrane Electrode Assembly
MFC	Mass Flow Controller
NDIR	Non-Dispersive Infrared
P&ID	Piping and Instrumentation Diagram
P2G/L	Power to Gas / Liquid
PEM	Proton Exchange Membrane
PFD	Process Flow Diagram
PGM	Platinum-Group Metals
PLC	Programmable Logic Controller
ppm	parti per milione
PtG	Power to Gas
PtL	Power to Liquid
RES	Renewable Energy Sources
SNG	Synthetic Natural Gas
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell
TCD	Thermal Conductivity Detector
XtL	Feed (coal, biomass, CO ₂ , ...) to Liquids

7 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

L'attività di ricerca oggetto di questo rapporto è stata condotta dai ricercatori della Sotacarbo SpA, Società nata originariamente con lo scopo di sostenere con studi e ricerche scientifiche l'attività delle miniere di carbone del Sulcis, ma che da anni ha cambiato radicalmente le finalità della propria attività di ricerca, focalizzata oggi sui sistemi di conversione dell'energia caratterizzati da **basse emissioni di anidride carbonica** – per applicazioni sia nel settore della generazione elettrica che nei settori industriali – nonché sulla produzione di combustibili puliti (principalmente metanolo, dimetiletere, metano e idrogeno) ottenuti attraverso l'accumulo chimico di energia da fonti rinnovabili.

In tale ambito, l'attività di ricerca si può schematizzare – in modo molto semplificato – nei cinque macro-temi riportati sinteticamente in figura 1.1: energia da biomasse e materiali di scarto (prevalentemente mediante processi di gassificazione), separazione, riutilizzo e confinamento della CO₂ (con particolare riferimento, in quest'ultimo caso, ai sistemi di monitoraggio dei siti di confinamento geologico), produzione di e-fuels e idrogeno rinnovabile ed efficienza energetica.



Figura 1.1. Schematizzazione delle tematiche di ricerca in corso presso Sotacarbo.

I temi di cui sopra sono, come detto, pienamente **coerenti con le strategie europee** sulla riduzione delle emissioni di CO₂, tanto che il Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca e il Ministero dello Sviluppo Economico – riconoscendo il ruolo di riferimento nazionale sulle tematiche legate alle tecnologie in questione – hanno nominato due tecnici Sotacarbo come referenti italiani nell'*Implementation Working Group* sulle tecnologie CCUS del *SET Plan* europeo.

Una delle principali caratteristiche che differenzia le attività di ricerca di Sotacarbo da quelle di gran parte degli altri soggetti operanti nel settore (enti di ricerca, sistema accademico e spesso anche realtà industriali) è la disponibilità di **infrastrutture di ricerca all'avanguardia**, generalmente caratterizzate da un'elevata versatilità e dall'accuratezza dei sistemi di misura. Ciò consente di effettuare studi di ricerca applicata che costituiscono l'anello intermedio di congiungimento tra il mondo accademico (e, più in generale, della ricerca di base) e l'industria. Molte delle infrastrutture sperimentali a disposizione presso il Centro Ricerche Sotacarbo fanno parte della rete europea di laboratori di eccellenza ECCSEL-ERIC² e sono disponibili per attività scientifiche congiunte con partner internazionali.

Grazie alla natura della Società e dei finanziamenti (quasi esclusivamente di carattere pubblico), la quasi totalità dei risultati scientifici ottenuti da Sotacarbo è di **dominio pubblico** e l'attività sperimentale è sempre più finalizzata alla pubblicazione dei risultati su riviste scientifiche internazionali di alto livello.

Le attività di ricerca teorica e sperimentale sono affidate a **personale altamente qualificato**. In particolare, l'area tecnico/scientifica della società è composta da 25 ricercatori laureati (in Ingegneria, Chimica, Scienza dei Materiali e Scienze Geologiche) di cui oltre un quarto dottori di ricerca. L'attività sperimentale beneficia del supporto dell'officina meccanica interna, dell'area comunicazione e gestione progetti. Nello specifico le competenze sviluppate dal gruppo di ricerca impegnato nelle attività del piano triennale 2019-2021, riguardano:

² ECCSEL (the European Carbon Dioxide Capture and Storage Laboratory Infrastructure), rete internazionale di laboratori di eccellenza sulle CCUS – dei quali fa parte anche Sotacarbo – è stata costituita come ERIC (European Research Infrastructure Consortium) dai governi di Italia (rappresentata dal MIUR), Regno Unito, Francia, Olanda e Norvegia (che ospita la sede operativa)

- attività di ricerca teorica e sperimentale su temi quali tecnologie di gassificazione di biomasse e rifiuti plastici e di separazione, utilizzo e confinamento della CO₂ (CCUS, carbon dioxide capture, utilization and storage);
- produzione di combustibili liquidi (metanolo, dimetiletere, ecc.) e gassosi (idrogeno, metano) da biomasse e CO₂ attraverso processi termochimici ed elettrochimici;
- ricerca teorica e sperimentale su tecnologie fotoelettrochimiche applicate in campo energetico ed ambientale;
- ricerca e sperimentazione su tecnologie di separazione della CO₂ con tecniche pre-, post- e ossi-combustione;
- analisi di caratterizzazione dei combustibili e studi cinetici attraverso metodi termogravimetrici;
- studio, analisi e caratterizzazione chimico-fisica dei combustibili adatti all'impiego in sistemi per la produzione di energia;
- studio e sviluppo delle tecnologie per la separazione dell'anidride carbonica tramite assorbimento su solventi, membrane e sorbenti solidi;
- studi e sperimentazione su materiali e sistemi per la produzione di *e-fuels* attraverso processi termochimici e fotochimici;
- studi di processo e analisi dei dati sperimentali;
- studio e sviluppo di tecniche analitiche chimico-fisiche di appoggio alle attività sperimentali;
- studi di impatto ambientale e gestione con gli enti preposti ai controlli
- progettazione di apparati sperimentali;
- gestione di campagne sperimentali con strumenti da laboratorio e in impianti di taglia da banco, pilota e dimostrativa;
- definizione di procedure e tecniche di analisi;
- studi tecnico-economici e analisi di fattibilità sull'applicazione delle tecnologie CCUS in contesti industriali;
- sviluppo di modelli economici avanzati per studi di fattibilità.