



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di modelli di simulazione e di previsione delle prestazioni di processi e sistemi energetici basati sulle tecnologie P2G/L(gas/liquids)

V. Tola, G. Cau, D. Cocco, F. Lonis, M. Petrollese



Report RdS/PTR2020/211

SVILUPPO DI MODELLI DI SIMULAZIONE E DI PREVISIONE DELLE PRESTAZIONI DI PROCESSO E SISTEMI ENERGETICI BASATI SULLE TECNOLOGIE P2G/L (GAS/LIQUIDS)

V. Tola, G. Cau, D. Cocco, F. Lonis, M. Petrollese
(Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali, Università degli Studi di Cagliari)

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

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

Work package: “Power to Gas” (P2G)

Linea di attività: LA22 “Power to Gas/Liquid: studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – fase preliminare”

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 tra ENEA e Università degli Studi di Cagliari dal titolo “Power to Gas/Liquid: studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments”

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico: Prof. Ing. Vittorio Tola

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 LE TECNOLOGIE POWER-TO-X.....	6
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	12
3.1 PRODUZIONE DI IDROGENO ED ELETTROLISI DELL'ACQUA	13
3.1.1 <i>Elettrolisi alcalina</i>	14
3.1.2 <i>Elettrolisi PEM</i>	15
3.1.3 <i>Elettrolisi SOE</i>	16
3.1.4 <i>Sintesi delle caratteristiche elettrolizzatori</i>	18
3.2 ELETTROLISI DELL'ACQUA: SVILUPPO E VALIDAZIONE DEI MODELLI	18
3.2.1 <i>Modello dell'elettrolisi alcalina</i>	18
3.2.2 <i>Modello elettrolisi PEM</i>	23
3.2.3 <i>Modello elettrolisi SOE</i>	26
3.3 PROCESSI DI SINTESI DEI COMBUSTIBILI	33
3.3.1 <i>Sintesi del metanolo: introduzione</i>	33
3.3.2 <i>Sintesi del metanolo: schema di funzionamento in ambiente Aspen-Plus</i>	34
3.3.3 <i>Sintesi del metanolo: modello di simulazione del reattore catalitico</i>	36
3.3.4 <i>Sintesi del dimetiletere: introduzione</i>	39
3.3.5 <i>Sintesi del dimetiletere: modello di simulazione in Aspen-Plus</i>	40
3.3.6 <i>Sintesi del metano: introduzione</i>	41
3.4 DEFINIZIONE DEGLI INDICI DI PRESTAZIONE	42
3.5 CASI STUDIO E RISULTATI	44
3.5.1 <i>Elettrolisi alcalina</i>	45
3.5.2 <i>Elettrolisi ad ossidi solidi</i>	46
3.5.3 <i>Sintesi metanolo</i>	47
3.5.4 <i>Sintesi DME</i>	50
3.5.5 <i>Indici di prestazione</i>	51
4 CONCLUSIONI.....	54
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	55
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	60
CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI RICERCA.....	61

Sommario

L'attività di ricerca svolta 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 attraverso le tecnologie Power-to-X (P2X) ovvero P2G/L(gas/liquids). Durante la LA22 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – fase preliminare" si sono sviluppati e validati modelli numerici per la simulazione e l'analisi delle prestazioni energetiche dei processi di sintesi di metano, metanolo e dimetiletere (DME) mediante idrogenazione catalitica della CO₂, con idrogeno "verde" prodotto dal surplus di produzione elettrica da fonte rinnovabile. Si sono inoltre sviluppati e validati modelli numerici per la simulazione di elettrolizzatori sia a bassa temperatura (a elettrolita alcalino o PEM), che innovativi ad alta temperatura (SOEC). È in fase di sviluppo l'integrazione dei modelli in un unico modello generalizzato per la simulazione dei processi P2G/L di produzione di metano, metanolo e DME.

I risultati ottenuti sono in linea con quanto atteso dai lavori presenti in letteratura. In particolare, il rendimento del processo power-to-liquid si attesta ad un valore di poco inferiore al 58% se integrato con l'elettrolisi alcalina, mentre cresce con l'elettrolisi ad ossidi solidi, grazie alla quale si raggiunge un rendimento che sfiora il 70% qualora si effettui l'integrazione termica.

1 Introduzione

L'attività di ricerca oggetto di questo rapporto 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 elettrica da fonti rinnovabili attraverso le tecnologie power-to-X (P2X), ovvero P2G/L (gas/liquids) per la produzione di *chemicals* o combustibili quali metanolo, dimetiletere (DME) e metano. In particolare, le tecnologie Power-to-X sfruttano l'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili per la produzione di idrogeno verde e la conversione di CO₂ sequestrata da altri processi o, eventualmente in futuro, direttamente dall'atmosfera. Il power-to-X può rappresentare una valida soluzione per la produzione di prodotti "green" che riducano l'impatto della CO₂ legata ai processi di produzione e utilizzo convenzionali.

L'attività di ricerca è stata sviluppata all'interno della linea di attività LA-22 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – fase preliminare". L'attività LA-22 ha riguardato lo sviluppo e la messa a punto di modelli di simulazione per l'analisi delle prestazioni energetiche delle tecnologie P2G/L, con particolare riferimento ai processi di sintesi di metano, metanolo e DME mediante conversione catalitica della CO₂. Questa attività è stata finalizzata allo sviluppo di un modello generale di simulazione numerica dei processi P2G/L. Il modello in parola è stato inizialmente utilizzato per l'esecuzione di analisi parametriche che, come detto, hanno consentito di individuare le condizioni operative ottimali per ciascuna tipologia di combustibile da produrre. Il modello è inoltre essenziale per l'applicazione delle metodologie di sperimentazione statistica basate sul "Design of Experiments" (DoE) il cui sviluppo preliminare è stato effettuato nel corso di questa prima linea di attività della ricerca e che saranno ulteriormente approfondite in quella successiva. Una descrizione dettagliata di una applicazione preliminare del Design of Experiments a queste attività è presentata nel rapporto dal titolo "Studi preliminari sulla pianificazione statistica degli esperimenti basati sulle metodologie del Design of experiments per la sperimentazione del prototipo P2G/L(gas/liquids)", sviluppato nell'ambito della linea di attività LA-23.

Le tecnologie P2G/L tra le loro finalità presentano l'essere funzionali al riciclo di CO₂ sottratta all'atmosfera e alla sua combinazione con idrogeno prodotto da fonti rinnovabili non programmabili attraverso processi elettrolitici. In ragione di ciò è parimenti necessaria l'analisi di detti processi elettrolitici per poter valutare le prestazioni del sistema complessivo a partire dalla fonte di energia primaria. Perciò, in questa linea di attività si è provveduto anche a sviluppare i modelli di simulazione di diverse tipologie di elettrolizzatori. In particolare, sono stati studiati elettrolizzatori sia di tipo commerciale, a elettrolita alcalino (AEL) o a membrana polimerica (PEM) sia di tipo innovativo basati sulla tecnologia delle celle a ossidi solidi (SOEC).

L'attività di ricerca in oggetto è strettamente connessa alle attività del centro ricerche Sotacarbo che prevedono di effettuare la progettazione, la realizzazione e la sperimentazione di un prototipo sperimentale P2G/L sui processi di sintesi di metano, metanolo e DME mediante idrogenazione catalitica della CO₂, derivante da processi di cattura, con idrogeno prodotto dal surplus di produzione elettrica da fonte rinnovabile. In particolare, l'applicazione delle metodologie del DoE al prototipo sperimentale sarà oggetto della successiva linea di attività LA-23 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments (DoE)- Validazione".

2 Le tecnologie power-to-X

Il costante aumento della domanda di energia e i problemi relativi alle emissioni di gas serra (GHG), con particolare riferimento alla CO₂, da parte dei sistemi energetici attualmente più diffusi, comportano la necessità di studiare e sviluppare nuovi sistemi di produzione di energia capaci di ridurre gli effetti derivanti dalle emissioni di gas serra. Per raggiungere questo obiettivo, la Commissione Europea fin dal 1991 sta lavorando per promuovere diverse strategie di sviluppo a basso impatto ambientale. Tra queste strategie, lo sviluppo di fonti energetiche rinnovabili (FER), la spinta verso l'efficienza energetica e la riduzione dei consumi, la tassazione delle fonti energetiche tradizionali, e lo sviluppo di un mercato del carbonio tramite il sistema di scambio di emissioni (ETS) hanno certamente un peso notevole [1]. Nel corso degli anni diverse linee guida sono state definite per ridurre le concentrazioni di GHG di origine antropica in atmosfera e limitare le conseguenze delle attività umane [2–4]. Gli obiettivi principali sono riportati nella *European Energy Roadmap*, definita per la prima volta nel 2011. Nel dicembre 2015, durante la COP21 (*United Nations Climate Change Conference*), 195 Nazioni hanno stabilito l'obiettivo di mantenere, attraverso opportune azioni sul clima, l'incremento di temperatura rispetto all'epoca pre-industriale al di sotto di 1.5 °C, con un limite massimo di non ritorno fissato a 2 °C, per il 2100 [5,6]. Il raggiungimento di tale obiettivo richiederà una riduzione del 50% delle emissioni globali di gas serra, con uno sforzo maggiore delle Nazioni sviluppate che dovranno garantire una riduzione delle emissioni pari all'80%, se confrontato con i livelli del 1990. L'Unione Europea deve ridurre le emissioni del 40% entro il 2030, del 60% entro il 2040, dell'80-95% entro il 2050. La Figura 1 mostra la riduzione attesa per il 2050 per i diversi settori (generazione elettrica, residenziale e terziario, industriale, trasporti, CO₂ agricola, CO₂ da altri settori) e quella che si riuscirebbe a raggiungere mantenendo le politiche attuali (linea rossa).

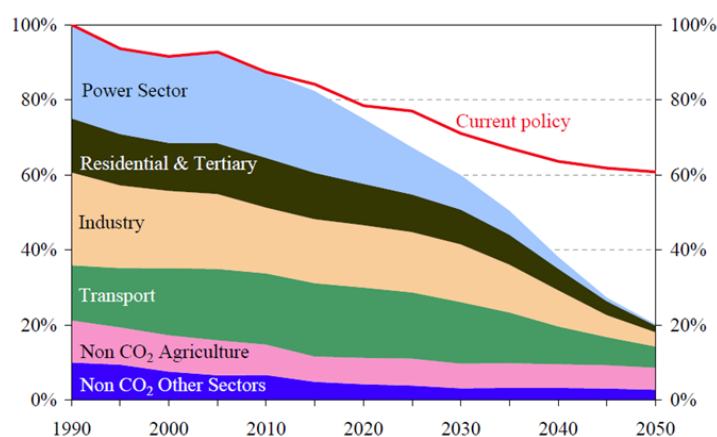


Figura 1. Riduzione delle emissioni per settore entro il 2050 - EER [7]

Come mostrato in Figura 1, il settore di produzione elettrica è quello in cui è possibile raggiungere la maggiore riduzione delle emissioni, con un obiettivo fissato quasi al 100%. La produzione di energia elettrica sfruttando le FER (come, ad esempio, il solare, l'eolico, l'idroelettrico, il moto ondoso e delle maree, le biomasse), la cattura e l'accumulo dell'anidride carbonica negli impianti di produzione tradizionali, l'uso di tecnologie a basse emissioni (*low-carbon technologies*) come il nucleare sono tutti approcci che possono permettere una più o meno marcata riduzione della concentrazione della CO₂ in atmosfera.

Lo sviluppo di una società verde e a basse emissioni, inoltre, permetterebbe lo sviluppo e la crescita dell'economia europea [8] grazie alla creazione di nuovi posti di lavoro e alla riduzione del consumo di risorse naturali, del suolo e delle acque.

Nonostante il passaggio a un'economia low-carbon richiederebbe approssimativamente 270 miliardi di euro all'anno da qui al 2050, si stima che i costi corrispondenti ai danni causati dal cambiamento climatico

risulterebbero essere maggiori [7,9]. Ad esempio, nel 2017, i danni dovuti al cambiamento climatico e ai conseguenti disastri climatici si stima siano stati pari a 283 miliardi di euro. In futuro, i disastri ambientali colpirebbero due terzi della popolazione Europea, causando danni e problemi in vaste aree. Inoltre, lo sviluppo di tecnologie low-carbon ridurrebbero i costi legati al consumo energetico. Le stime dei costi per trasformare società ed economia con un approccio low-carbon vanno da 175 a 320 miliardi di euro all'anno [7,9]. Come riportato nella EER 2050, la decarbonizzazione dell'economia e della società è possibile sia dal punto di vista tecnico che economico, e tutti gli scenari che comportano una riduzione delle emissioni di CO₂ sono caratterizzati da costi inferiori rispetto al mantenimento delle politiche attuali [10,11]. Infatti, senza gli opportuni interventi, numerosi effetti collaterali si presenterebbero nelle diverse regioni europee, dai problemi di siccità, alle inondazioni, dai problemi legati al turismo a quello di perdita della biodiversità [9,12]. Anche per questo è necessario agire in un'ottica di sostenibilità e riduzione delle emissioni.

La Figura 2a mostra la suddivisione delle emissioni GHG per settore economico. I settori della generazione elettrica e termica rappresentano la porzione maggiore (25%), seguiti dal settore agricolo e altri usi del suolo (24%), dall'industria e dai trasporti (21% e 14%), settore edile (6%), e altri settori (10%). La Figura 2b mostra, invece, la suddivisione delle emissioni di GHG per tipologia di gas. Le maggiori emissioni sono legate alla CO₂ (65%), principalmente dovuta all'uso delle fonti fossili e ai processi industriali, che insieme ai vari usi del suolo rappresentano il 75% delle emissioni complessive. Metano, ossidi di azoto, e gas fluorurati coprono il restante 16%, 6%, e 2%.

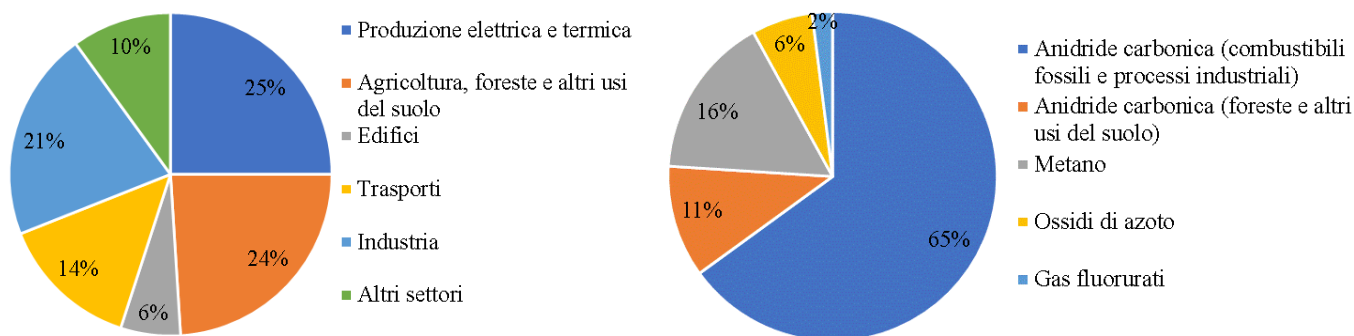


Figura 2. Emissioni di gas serra per settore economico (a, sinistra) e tipologia di gas (b, destra) [13]

Tra i principali gas serra, le emissioni di CO₂ sono le più imponenti e ognuno dei settori riportati in Figura 2a è responsabile di una consistente quota parte. Pertanto, è fondamentale studiare e sviluppare delle soluzioni che permettano di ridurre le emissioni dirette e indirette in ognuno dei settori alla base della società moderna. Infatti, l'utilizzo delle fonti fossili è fortemente presente in qualunque aspetto della società e nella stragrande maggioranza dei settori. Le fonti fossili sono impiegate per la produzione elettrica, per il riscaldamento, nel settore industriale, e in quello dei trasporti. Come mostrato, il 75% delle emissioni può essere legato direttamente all'uso delle fonti fossili o dei loro derivati. È chiaro quindi come l'ingente quantità di gas serra emessi dalle fonti fossili potrebbe essere ridotta tramite l'adozione di combustibili e prodotti chimici rinnovabili.

La sostituzione dei combustibili fossili per applicazioni energetiche e industriali con combustibili "rinnovabili" e loro derivati permetterebbe, infatti, di mitigare gli effetti negativi dovuti alle emissioni di CO₂ in atmosfera. In generale, i combustibili rinnovabili sono prodotti sfruttando fonti energetiche rinnovabili (FER) e CO₂, catturata da sorgenti puntuali oppure, in futuro, direttamente dall'atmosfera. Le tecnologie che sfruttano questi processi sono note come power-to-X (PtX o P2X) e tramite esse l'energia pulita da FER viene convertita in combustibili liquidi (power-to-liquids, PtL o P2L) o gassosi (power-to-gas, PtG o P2G) o altri composti chimici di varia natura. Questi combustibili potrebbero essere usati per originare un ciclo chiuso del carbonio, attraverso il quale l'energia elettrica da fonte rinnovabile viene usata per produrre idrogeno da elettrolisi

dell'acqua. L'idrogeno rinnovabile viene successivamente convertito in altri prodotti (nella fattispecie, metano, metanolo o DME) tramite reazione con la CO₂ che avviene all'interno di appositi reattori. Attraverso questi processi, si effettuano sia la produzione di idrogeno verde che il riutilizzo della CO₂, riducendo sia la quantità di CO₂ globalmente immessa in atmosfera che le emissioni legate alla produzione convenzionale di idrogeno da fonti fossili (il cosiddetto idrogeno grigio). Infatti attualmente il 96% dell'idrogeno prodotto è di origine fossile, provenendo per il 48% dal reforming del metano [14]. Questo approccio non solo permetterebbe di ricavare materie prime, come metanolo e dimetiletere DME, da usare in successivi processi industriali o direttamente come combustibili, ma permetterebbe anche di bilanciare la sovrapproduzione di energia da FER. Idealmente, questa tecnologia permetterebbe di creare un ciclo chiuso del carbonio migliorando al contempo la penetrazione delle fonti rinnovabili e riducendo gli sprechi. La Figura 3 mostra una rappresentazione del concetto del ciclo chiuso del carbonio, come ideato nel George Olah Plant, unico impianto commerciale di produzione di metanolo rinnovabile al mondo, sito in Islanda. La Figura 3 mostra il ciclo di riutilizzo della CO₂ contenuta nei gas di scarico industriali, che viene catturata e stoccata per poi essere convertita in metanolo insieme all'idrogeno verde.

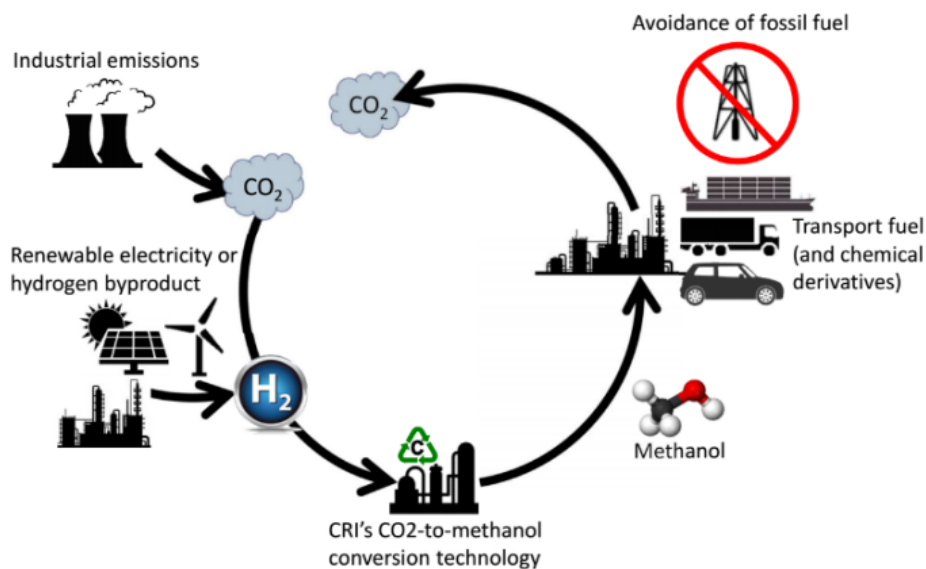


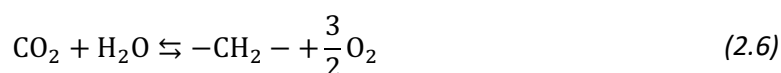
Figura 3. Renewable methanol: A Tera-Watt-Hour Scale Renewable Power and Energy Strategy - P. Wuebben [15]

Questa modalità di utilizzo delle FER rappresenta un'importante opportunità di accumulo dell'energia elettrica. Attraverso essa i picchi di produzione o l'energia elettrica in eccesso sono accumulati in un composto liquido da utilizzare successivamente con l'obiettivo di livellare la curva di carico durante la giornata. In questo ambito, i combustibili prodotti da fonte rinnovabile possono ricoprire un ruolo chiave. Infatti, in un'economia low-carbon in cui le FER prevalgono sulle fonti oggi considerate tradizionali, sarà necessario garantire un'adeguata flessibilità, stabilità e affidabilità del sistema elettrico, che potrà essere ottenuta anche attraverso l'uso di combustibili rinnovabili come sistemi di accumulo. Infatti, nonostante l'utilizzo di tali combustibili rilasci in atmosfera la CO₂ riciclata nel processo di produzione, un ciclo chiuso del carbonio in cui la stessa CO₂ presente in atmosfera venga riutilizzata più volte, idealmente risolverebbe il problema legato all'uso dei combustibili fossili, mantenendo al contempo tutti i vantaggi degli stessi. Infatti, qualunque combustibile ottenuto tramite il riciclo della CO₂ sarebbe caratterizzato sia dai vantaggi dei combustibili fossili che da quelli delle fonti energetiche rinnovabili: da un lato, le zero o quasi - zero emissioni delle FER (eolico, solare, idroelettrico, moto ondoso, ecc.), dall'altro, l'affidabilità, la densità energetica e l'intensità tipiche delle fonti fossili, senza la controparte delle emissioni di CO₂ [16].

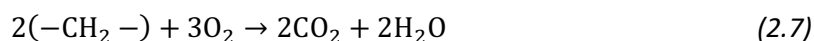
L'accumulo di energia elettrica può essere compiuto attraverso differenti processi. Uno di questi è proprio la produzione di combustibili e prodotti chimici attraverso l'idrogeno verde. L'anidride carbonica può infatti essere usata come materia prima per tale produzione. Milano et al. [17] hanno mostrato come la CO₂ possa

essere utilizzata per produrre e sintetizzare numerosi composti da utilizzare in diversi settori, direttamente o indirettamente. Per esempio, la CO₂ può essere usata direttamente nell'industria alimentare, in sistemi di trattamento acque, nei sistemi di refrigerazione, nei processi EOR (*enhanced oil recovery*, miglioramento del processo di estrazione del petrolio). La CO₂ può essere convertita, tramite idrogenazione o dry reforming, in metanolo o syngas, i quali possono essere ulteriormente convertiti in altri prodotti. Attraverso questi processi la CO₂ viene usata come composto di partenza per svariati composti chimici derivati.

I sistemi power-to-X sono stati largamente studiati da numerosi autori, considerando diversi processi e diverse condizioni operative, ricavando rendimenti anche molto diversi a seconda delle ipotesi assunte e delle configurazioni scelte. I rendimenti ottenuti, infatti, oscillano tra il 35 e il 70%, in funzione dei processi considerati e dei prodotti ottenuti. Tipicamente, le reazioni che vengono impiegate per descrivere la conversione della CO₂ in altri composti del carbonio sono: la reverse water gas shift reaction (2.1), l'idrogenazione della CO₂ in metanolo (2.2), il reforming del metano con la CO₂ (2.3), la riduzione elettrocatalitica di acqua e CO₂ (2.4), l'idrogenazione della CO₂ in metano (2.5), e la generica conversione della CO₂ in metilene (2.6), molecola di base da cui è possibile ricavare molecole costituite da catene di CH₂, come per esempio benzina, gasolio o combustibili aeronautici:



La reazione generica di combustione del metilene, attraverso la quale si ottengono 3.14 kg di CO₂ per kg di metilene, è riportata nell'equazione (2.7):



Dai prodotti delle reazioni chimiche sopra riportate si possono ottenere numerosi altri prodotti. Per esempio, si può proseguire con l'ulteriore conversione di metanolo in altri prodotti o seguire il processo Fischer-Tropsch per la conversione del syngas in idrocarburi complessi, tra cui per esempio i combustibili aeronautici.

I vantaggi dei combustibili derivanti da un processo power-to-X alimentato con energia rinnovabile sono diversi:

- ✓ la facilità di trasporto e impiego,
- ✓ l'elevata densità energetica,
- ✓ un significativo global renewable potential,

- ✓ l'ottenimento di una quasi totale carbon neutrality, dovuta a emissioni pressoché nulle nel processo di produzione,
- ✓ un ridotto consumo di risorse idriche e di suolo rispetto ai processi di produzione di biocarburanti.

I combustibili rinnovabili garantirebbero anche il rafforzamento delle economie locali tramite la valorizzazione di quelle regioni caratterizzate da elevata disponibilità da FER come l'eolico e il solare. Tra gli svantaggi principali si annoverano invece:

- ✓ gli elevati costi legati principalmente alla produzione dell'idrogeno da elettrolisi dell'acqua,
- ✓ il ritardo nello sviluppo di tali tecnologie,
- ✓ l'immissione di inquinanti a seguito della combustione come qualunque altro tipo di combustibile oggi in uso,
- ✓ la risposta dell'opinione pubblica nei confronti di un'installazione massiva di FER distribuite sui territori per garantire un efficace approvvigionamento di energia elettrica pulita [18,19].

In definitiva, le tecnologie power-to-X (PtX) stanno riscuotendo un crescente interesse grazie al potenziale di creazione di un'economia circolare, in cui l'energia rinnovabile viene convertita in numerosi prodotti per rispondere alle esigenze della società. La "X" in power-to-X, infatti, sta per combustibili (benzina, gasolio, cherosene, metanolo, DME, ecc.), composti chimici di varia natura, syngas, idrogeno, ma anche calore ed energia (power-to-heat e power-to-power). Le PtX rappresentano un modo innovativo per migliorare lo sfruttamento delle energie rinnovabili tramite diverse opportunità di accumulo. La maggior parte dei composti ricavati dal PtX sono basati sul riciclo della CO₂, che, reagendo con idrogeno rinnovabile e monossido di carbonio attraverso diversi processi, può dar luogo a una vastità di composti, utilizzabili in numerosi settori. Per esempio, la Figura 4 mostra i potenziali usi del metanolo nella produzione di derivati per la manifattura di diversi prodotti in svariati settori.

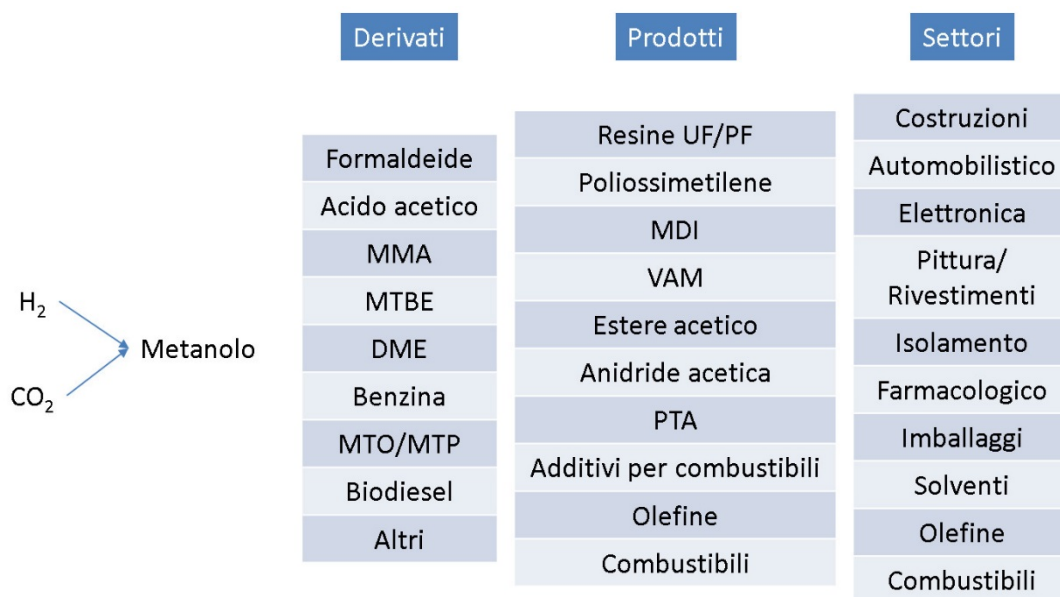


Figura 4. Derivati del metanolo, prodotti, e settori di applicazione [20]

Nell'ambito di questo progetto sono state considerate principalmente le applicazioni di accumulo energetico considerando quattro diversi vettori: idrogeno, metanolo, dimetiletere, metano. Questi processi hanno un *technology readiness level* [21] di 6-7 su un massimo di 9 [22].

Il surplus di energia elettrica da FER viene utilizzato per alimentare un elettrolizzatore per la produzione di idrogeno che, a seguito di una reazione con anidride carbonica riciclata, viene trasformato in altri prodotti

utilizzabili in numerosi settori, ampliando il campo di applicazione che si avrebbe producendo esclusivamente idrogeno.

Considerando in particolare il metanolo, ad oggi l'unico impianto commerciale per la produzione di metanolo rinnovabile tramite un processo PtX è sito in Islanda. Il George Olah Plant della Carbon Recycling International è in grado di convertire l'energia rinnovabile della rete islandese e la CO₂ emessa da un impianto geotermico in circa 4000 tonnellate all'anno di metanolo, sfruttando il processo di elettrolisi alcalina e riciclando circa 5500 tonnellate di anidride carbonica. Il processo assorbe circa 6 MW_{el} [23–25]. Inoltre, è pianificato l'ampliamento dell'impianto, fino a una capacità di 40000 t/anno [26]. Per la produzione di 1 t di metanolo, vengono riciclate 1.38 t di CO₂ emesse dall'impianto geotermico. Il processo di elettrolisi fornisce 0.19 t di idrogeno verde. Anidride carbonica e idrogeno sono successivamente convertiti in metanolo con un'efficienza di sintesi del 99%. Nella sezione di purificazione vengono separati 0.59 t di acqua per ogni tonnellata di metanolo. Grazie all'utilizzo dell'idrogeno verde, il processo garantisce una riduzione della "carbon footprint" pari al 90-99%, se confrontata con i processi convenzionali di produzione di benzina e gasolio in Europa. Se confrontato con la produzione convenzionale di metanolo da gas naturale, si risparmiano 1.53 t di CO₂ per ogni tonnellata di metanolo [25]. Tipicamente, il rendimento di un impianto PtX per la produzione di metanolo si attesta intorno al 60% [27].

Ad oggi la produzione di metanolo si basa quasi esclusivamente sui combustibili fossili e viene praticata principalmente in grandi impianti centralizzati capaci di produrre complessivamente oltre 1 milione di tonnellate annue tramite lo *steam reforming* del gas naturale o la gassificazione del carbone o dei residui del petrolio. Gli impianti di produzione convenzionale di metanolo hanno una capacità di produzione che va dalle 1500 alle 5000 tonnellate al giorno con emissioni di 1 tonnellata di CO₂ per ogni tonnellata di metanolo prodotto, quando viene sfruttato il gas naturale, e ben 3.5 tonnellate di CO₂ quando si ricorre al carbone [25].

Se si riuscisse a ottimizzare il processo di produzione di metanolo rinnovabile si potrebbe ridurre notevolmente la quantità di risorse fossili usate per la sintesi del metanolo, riducendo al contempo la quantità totale di CO₂ immessa in atmosfera. L'uso delle tecnologie power-to-X, tra cui rientra anche il power-to-methanol, permetterebbe di ridurre il carico sulle fonti fossili passando a dei composti chimici *carbon neutral*.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

Come detto, il lavoro di ricerca ha interessato lo studio di sistemi per la produzione di combustibili (liquidi o gassosi) utilizzati per l'accumulo di idrogeno e il riciclo della CO_2 a partire da energia elettrica rinnovabile. In particolare, la prima parte della ricerca ha riguardato lo sviluppo di modelli elettrochimici, chimici, e matematici sufficientemente completi per l'implementazione in modelli di simulazione in ambiente Aspen Plus. Tali modelli Aspen hanno quindi permesso di analizzare dal punto di vista macroscopico, tramite diagrammi di flusso e bilanci di massa ed energia, le prestazioni, e quindi la fattibilità tecnica, di diverse tipologie di impianti. In generale, il sistema è stato suddiviso in diverse sezioni principali, simulate e modellate con riferimento alle diverse tecnologie analizzate. Le principali sezioni presenti in un impianto P2G/L sono: a) la sezione di elettrolisi dell'acqua in cui viene prodotto l'idrogeno da fonte rinnovabile, b) la sezione di sintesi del composto chimico (nella ricerca in oggetto, metanolo, dimetiletere e metano) con annessa la sezione di compressione dell'idrogeno e della CO_2 . Inoltre, è possibile considerare integrata con l'impianto P2G/L anche una sezione di produzione elettrica in cui il composto viene riutilizzato per produrre energia e una sezione di accumulo termico, se necessaria. In Figura 5 è riportato uno schema semplificato del sistema complessivo.

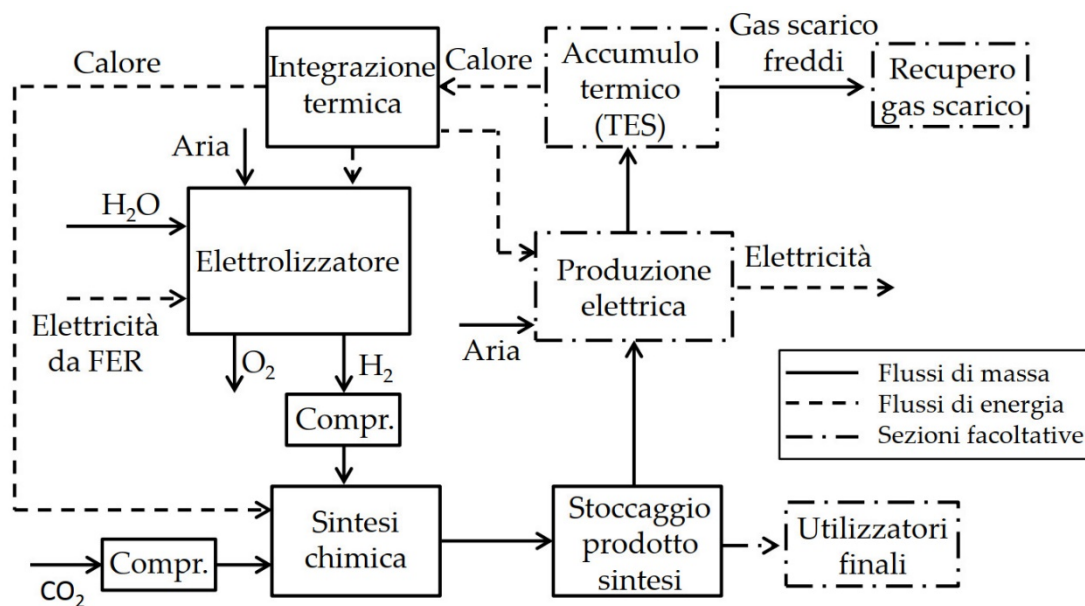


Figura 5. Schema semplificato del processo generale

Inoltre, il sistema potrebbe esser integrato con una sezione di cattura della CO_2 dai gas di scarico emessi nella fase di produzione elettrica. Nella Figura 5 con il blocco "Integrazione termica" si rappresenta una sezione fittizia in cui sono compresi tutti i sistemi di integrazione termica necessari per il funzionamento del sistema nel suo complesso: scambiatori di calore, raffreddatori, riscaldatori, ecc. Il sistema power-to-X è stato studiato ipotizzandone il funzionamento quale sistema di accumulo energetico, sfruttando l'energia rinnovabile in eccesso prodotta durante le fasi di picco e riutilizzando l'energia accumulata sotto forma di combustibile liquido quando richiesto dalla rete. Un sistema così strutturato, data la natura del mezzo di accumulo (dimensione di accumulo non legata alla dimensione del sistema, accumulo di lungo periodo senza fenomeni di auto-scarica grazie alla naturale stabilità dei composti chimici prodotti, alta densità energetica, facilità di accumulo allo stato liquido alle condizioni ambiente, ecc.), può essere utilizzato per l'accumulo energetico e il load shifting sia giornalieri che stagionali, senza significative perdite di prestazioni nel corso del tempo. Un sistema completo, comprendente sia l'accumulo che il successivo riutilizzo dell'energia,

assume la notazione di sistema power-to-power, in grado di accumulare energia in eccesso da FER e restituirla quando necessario con processi di produzione basati su celle a combustibile, turbine a gas, motori a combustione interna, ecc.

In generale, i modelli elettrochimici sviluppati sinora hanno permesso di ottenere delle curve caratteristiche di polarizzazione fedeli e ben correlate ai dati di letteratura utilizzati quali strumento di validazione. Ciononostante, si ritiene opportuno nella successiva linea di attività sviluppare ulteriori modelli semplificati, caratterizzati da curve di polarizzazione che non tengano conto dei parametri specifici delle celle utilizzate. Questi nuovi modelli permetterebbero un ridotto tempo di calcolo, con un livello di precisione che può continuare ad essere considerato accettabile.

I vari modelli sviluppati sono stati validati utilizzando dati e misurazioni ricavate dalla letteratura. Una descrizione dettagliata dei processi di validazione è riportata in [28]. Nonostante sia stato ipotizzato di alimentare i sistemi power-to-X in esame con energia proveniente da fonte rinnovabile, i modelli trattati finora sono di tipo statico, nell'ipotesi di avere una disponibilità di energia elettrica continua e costante. Nel prosieguo dell'attività di ricerca si prevede di analizzare anche il comportamento dinamico, nell'ipotesi che il sistema venga alimentato con un effettivo profilo di carico da energia rinnovabile.

Nell'ambito di questa ricerca sono stati definiti alcuni indici di prestazione per la descrizione delle efficienze e delle prestazioni delle singole sezioni e dei sistemi complessivi. Specifiche catene di rendimenti, tramite opportuni indici intermedi, sono state sviluppate per poter descrivere e confrontare opportunamente le prestazioni dei vari sistemi, anche basati su diverse tecnologie.

3.1 Produzione di idrogeno ed elettrolisi dell'acqua

Ad oggi esistono diverse tecnologie per la produzione dell'idrogeno, con il 96% della produzione totale proveniente da processi che utilizzano combustibili fossili. In particolare, i principali processi sono basati sul reforming del gas naturale (48%) e del petrolio (30%), e sulla gassificazione del carbone (18%). Solo il 3,9% della produzione odierna è rappresentata da metodi "green" tramite elettrolisi dell'acqua, e il restante 0,1% da processi di diversa natura e di rilevanza trascurabile [14,29,30].

I processi di produzione dell'idrogeno analizzati in questa linea di attività sono basati sullo sfruttamento di FER per l'elettrolisi dell'acqua. In particolare, sono state analizzate tre diverse tecnologie:

- a) elettrolisi alcalina,
- b) elettrolisi con membrana polimerica elettrolita (*polymer electrolyte membrane*, PEM),
- c) elettrolisi ad alta temperatura su celle a ossidi solidi (*solid oxide electrolyser*, SOE).

Tra queste, l'elettrolisi alcalina e quella ad alta temperatura sono state analizzate approfonditamente durante questa linea di attività, mentre per l'elettrolisi con membrana polimerica, pur se anche essa adatta a seguire le variazioni e le oscillazioni tipiche delle FER, la modellistica è ancora in fase di studio e di ottimizzazione.

L'andamento della richiesta energetica per l'elettrolisi dell'acqua è riportato in Figura 6, in funzione di temperatura (sinistra) e pressione (destra).

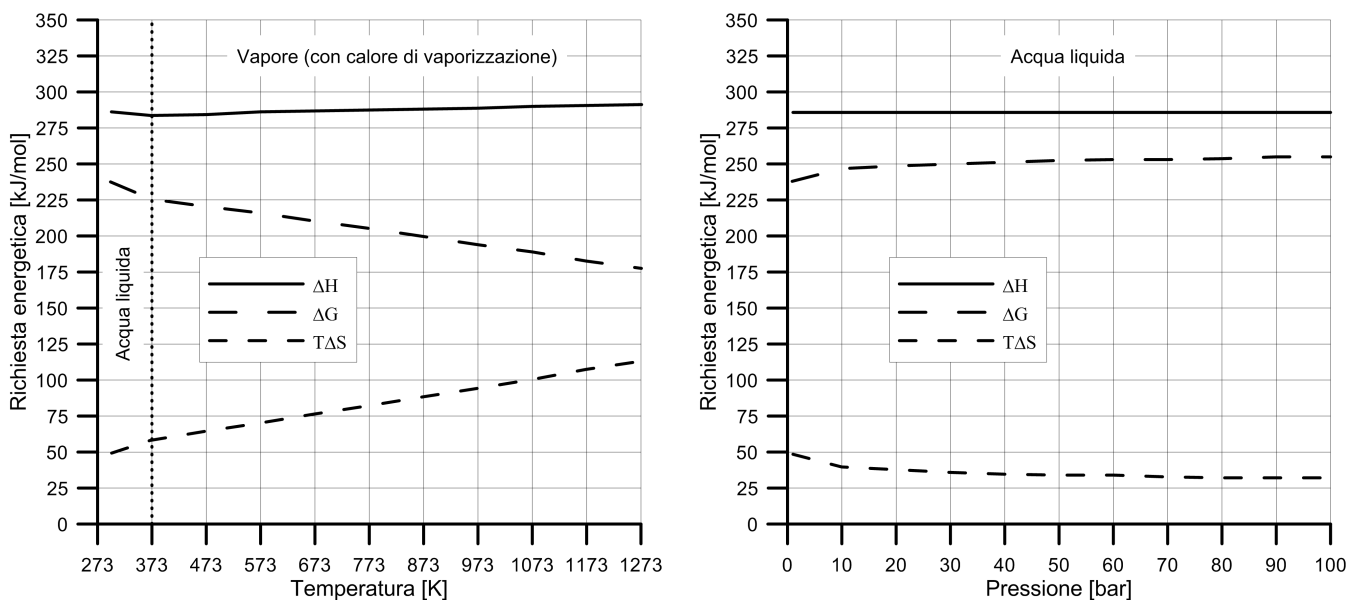


Figura 6. Consumi energetici di un elettrolizzatore ideale in funzione di temperatura (sinistra) e pressione (destra) (adattato da[31])

L'equazione generale che regola il processo di elettrolisi è la seguente (3.1):

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3.1)$$

In cui ΔH è l'energia totale necessaria alla reazione, anche nota come entalpia di formazione, ΔG è l'energia libera di Gibbs di formazione e rappresenta l'energia elettrica richiesta dalla reazione di elettrolisi. La differenza tra questi due termini, $T\Delta S$, viene fornita al sistema sotto forma di energia termica. Nel processo di elettrolisi dell'acqua, ΔH assume un valore maggiore rispetto a ΔG , la reazione è pertanto endotermica e si rende necessario fornire energia termica dall'esterno. Dalla figura emerge come un aumento della temperatura influenzi in misura marginale la richiesta energetica della reazione, mentre comporta una notevole riduzione della richiesta elettrica (ΔG), conseguentemente è richiesta una notevole integrazione di energia termica dall'esterno, energia che, come noto, è caratterizzata da una qualità più bassa rispetto all'energia elettrica [32]. La pressione ha un'influenza trascurabile sul processo di elettrolisi, se non per bassi valori per i quali vi è una maggiore richiesta di energia termica, ma riveste un ruolo importante nei successivi processi di pressurizzazione dell'idrogeno prodotto. La massima temperatura operativa è funzione della tecnologia utilizzata. L'elettrolisi alcalina tipicamente non può avvenire ad una temperatura superiore a 60-90 °C, temperatura oltre la quale l'evaporazione dell'elettrolita sarebbe troppo marcata. Analogamente, nelle PEM non è possibile superare i 100 °C a causa del possibile deterioramento della membrana polimerica. Con la tecnologia SOE, d'altra parte, è possibile lavorare fino a oltre i 1000 °C grazie alla natura dei componenti (principalmente materiali ceramici), riducendo notevolmente l'apporto di energia elettrica (alta qualità energetica) a favore di energia termica (bassa qualità energetica).

3.1.1 Elettrolisi alcalina

L'elettrolisi alcalina è un processo a bassa temperatura che sfrutta una miscela basica di acqua e idrossido di potassio (KOH) o di sodio (NaOH) per effettuare il processo di separazione dell'acqua. L'elettrolita contiene i due elettrodi separati da una membrana o diaframma attraversato dagli ioni OH^- . Le reazioni che si verificano all'anodo (3.2) e al catodo (3.3) sono rispettivamente:



In Figura 7 è riportata una rappresentazione semplificata del processo di elettrolisi alcalina.

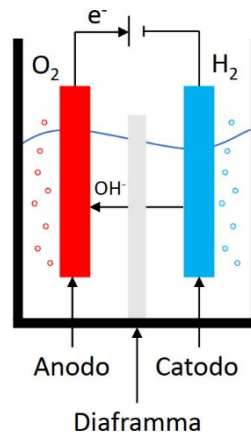


Figura 7. Rappresentazione semplificata del processo di elettrolisi alcalina (adattato da [33])

Nelle celle alcaline le tensioni di funzionamento sono comprese tra 1,8 e 2,4 V per ogni cella. Di norma, la densità di corrente è compresa tra un valore inferiore pari a 1000-2000 A/m² e uno superiore pari a 3000-4000 A/m² ed è il parametro principale che determina la velocità di reazione e quindi di produzione dell'idrogeno [34–36]. Il grado di purezza raggiungibile si attesta sul 99,5% in volume [36]. Il consumo di energia elettrica dello stack oscilla tipicamente tra 4,2 e 5,9 kWh_{el}/Nm³_{H₂} [36]. Le temperature operative sono comprese tra 60 e 90 °C, mentre la pressione massima è di 35 bar. Al crescere della pressione si riducono le perdite ohmiche dovute alla formazione di bolle, ma il guadagno in termini di rendimento è marginale. Tuttavia, i processi ad alta pressione richiedono l'utilizzo di una pompa per la compressione dell'acqua, riducendo notevolmente la richiesta energetica nei successivi processi che, se alimentati da idrogeno gassoso a pressione ambiente, richiederebbero un grande consumo energetico per la compressione dell'idrogeno gassoso. Gli elettrolizzatori alcalini commerciali sono caratterizzati da un assorbimento compreso tra 47 e 67 kWh_{el}/kg_{H₂} (da 4,2 a 6,0 kWh_{el}/Nm³_{H₂}) [37,38]. Ad oggi, i moduli per l'elettrolisi alcalina hanno raggiunto taglie di 3,2 MW_{el} con una produzione di 760 Nm³_{H₂}/h. I moduli, scalabili, possono essere organizzati in serie e parallelo per rispondere a diverse esigenze, potendo operare sia a livello di impianto centralizzato che decentralizzato. Il problema principale degli elettrolizzatori alcalini in un'ottica di affiancamento alle FER è il repentino calo delle prestazioni, e quindi del rendimento, lontano dalle condizioni di funzionamento nominali, a causa della bassa efficienza a bassi valori di densità di corrente [39,40] [38,41,42]. Gli elettrolizzatori alcalini sono caratterizzati da una lunga durata, sino a 70000-100000 ore, che corrispondono a una vita utile di 9-15 anni [40]. Possono lavorare in un range dal 15 al 100% del carico nominale, con tempi di avviamento tra 1 e 10 minuti. Nonostante i progressi compiuti negli ultimi anni, gli elettrolizzatori alcalini presentano ancora delle difficoltà nel soddisfare adeguatamente le necessità di load following delle FER. Nonostante ciò, grazie alla modularità sarebbe possibile attivare/disattivare intere sezioni di un impianto per l'elettrolisi alcalina per ottimizzare l'accoppiamento con il carico FER.

3.1.2 Elettrolisi PEM

L'elettrolisi PEM avviene attraverso una membrana polimerica, tipicamente composta da Nafion, secondo le reazioni (3.4) e (3.5):



La Figura 8 mostra una rappresentazione semplificata del processo di elettrolisi PEM

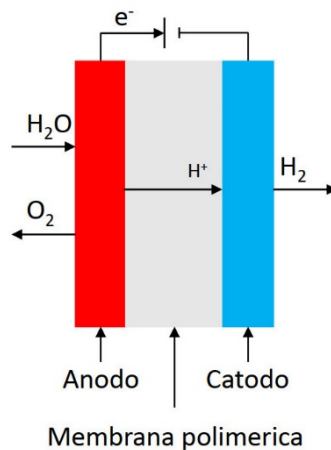


Figura 8. Rappresentazione semplificata del processo di elettrolisi PEM (adattato da [33])

Di norma, le tensioni di funzionamento per gli elettrolizzatori PEM sono comprese tra 1,8 e 2,2 V, mentre la densità di corrente tra 6000 e 20000 A/cm², decisamente maggiore rispetto ai valori tipici degli elettrolizzatori alcalini [36]. La temperatura operativa è in un intervallo tra 50 e 80 °C, valore oltre il quale la membrana subisce una perdita di conduttività dovuta al processo di deidratazione. Gli studi presenti in letteratura evidenziano una produzione massima per singolo stack pari a 30 Nm³/h, con un assorbimento di 174 kW_{el} [40]. In alcune applicazioni, il funzionamento in pressione può arrivare fino a 85 bar, anche se le pressioni di norma non superano i 30 bar. La purezza dell'idrogeno prodotto è pari al 99,99 % in volume. L'assorbimento di energia elettrica è dell'ordine di 4,5-7,5 kWh_{el}/Nm³_{H₂} (50,4-84,1 kWh_{el}/kg_{H₂}). La vita utile di uno stack commercialmente disponibile non supera le 20000 ore, risultando pertanto meno longevo rispetto ai sistemi alcalini [31,43,44]. Nonostante ciò, per operazioni in transitorio le PEM possono risultare più adatte rispetto agli elettrolizzatori alcalini. Gli elettrolizzatori PEM sono infatti capaci di operare in un range dallo 0 al 160% del carico nominale, con tempi di avvio da 1 secondo a 5 minuti, e una velocità di risposta alle variazioni di carico di pochi millisecondi [36,45].

Messi a confronto con gli elettrolizzatori alcalini, gli elettrolizzatori PEM sono caratterizzati da una vita più breve, minore rendimento nominale, maggiori costi dovuti all'uso di metalli nobili come il platino, e un alto tasso di degradazione. Nonostante ciò, in un futuro a medio termine potranno rappresentare una soluzione migliore quando alimentati da una fonte energetica rinnovabile intermittente e non programmabile [43,46,47].

3.1.3 Elettrolisi SOE

Negli ultimi anni la tecnologia SOE sta suscitando un crescente interesse per la produzione di idrogeno ad alta efficienza. Gli elettrolizzatori SOE sono sviluppati a partire dalle celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC), utilizzando di conseguenza materiali e geometrie già largamente testati e impiegati. I SOE sono costituiti da materiale ceramico poroso che garantisce il funzionamento alle alte temperature senza ricorrere all'utilizzo di costosi catalizzatori. Le reazioni che avvengono al catodo e all'anodo sono rispettivamente la (3.6), e le (3.7) e (3.8):



Gli ioni ossigeno attraversano l'elettrolita passando dal catodo all'anodo. In Figura 9 è riportato lo schema semplificato del processo di elettrolisi SOE.

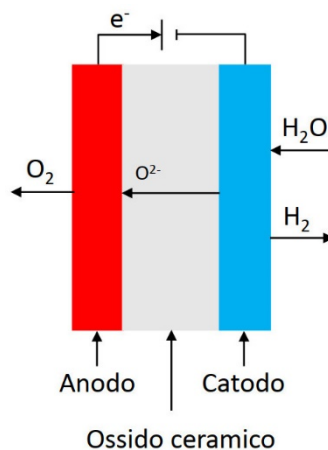


Figura 9. Rappresentazione semplificata del processo di elettrolisi SOE (adattato da [33])

Negli elettrolizzatori SOE le temperature operative sono generalmente comprese tra 600 a 1000 °C, con una produzione di idrogeno pari a 1 Nm³/h_{H₂} e una potenza nominale massima che, al momento, raggiunge solamente le poche centinaia di kW (ad esempio 150 kW in [36]). Gli elettrolizzatori SOE tipicamente operano in un range di tensione compreso tra 0,7 e 1,5 V con valori della densità di corrente compresi tra 3000 e 20000 A/m². L'assorbimento tipico è compreso tra 3,2 e 3,7 kWh_{el}/Nm³_{H₂} [36]. Le SOE possono operare a temperature molto elevate se confrontate con le altre due tecnologie, con i conseguenti vantaggi evidenziati in Figura 6 (consumo di energia in funzione della temperatura); infatti, una porzione significativa di energia può essere fornita sotto forma di energia termica. D'altra parte, le SOE, operando ad alta temperatura sono caratterizzate da significativi stress termici e meccanici derivanti dai gradienti di temperatura che si possono verificare all'interno della struttura dello stack. La durata tipica degli stack allo stato attuale dell'arte non supera le 10000 ore [36]. Fino a qualche anno fa, i sistemi SOE erano considerati poco affidabili, poco longevi, poco robusti, e poco adatti alle applicazioni FER a causa della lentezza di risposta alle variazioni di carico. Tuttavia, studi recenti hanno dimostrato come anche le SOE possano essere adatte all'alimentazione da FER, grazie alla capacità di passare, alla temperatura nominale, dallo 0 all'80% del carico nominale in pochi millisecondi senza danni alla struttura delle celle [48]. Inoltre, così come evidenziato per i sistemi alcalini, anche per i grossi impianti SOE, grazie alla natura modulare di tali installazioni, si potrebbero attivare o disattivare interi moduli o stack per seguire in modo puntuale il carico FER [48].

3.1.4 Sintesi delle caratteristiche elettrolizzatori

Le caratteristiche tipiche degli elettrolizzatori in parola sono riassunte nella seguente Tabella 1 [36].

Tabella 1. Caratteristiche degli elettrolizzatori			
Caratteristica	Alcalini	Membrana polimerica	Ossidi solidi
Elettrolita	Miscela acqua KOH (20 – 40% _{peso} KOH)	Membrana polimerica	YSZ
Catodo	Ni, leghe di Ni – Mo	Pt, Pt – Pd	Ni/YSZ
Anodo	Ni, leghe di Ni – Co	RuO ₂ , IrO ₂	LSM/YSZ
Densità di corrente (A/cm ²)	0,2 – 0,4	0,6 – 2,0	0,3 – 2,0
Tensione di cella	1,8 – 2,4	1,8 – 2,2	0,7 – 1,5
Rendimento (% _{HHV})	62 – 82	67 – 82	<110
Area cella (m ²)	<4	<0,3	<0,01
Temperatura operativa (°C)	60 – 80	50 – 80	650 – 1000
Pressione operativa (bar)	<30	<200	<25
Produzione (m ³ _{H₂} /h)	<760	<40	<40
Energia per lo stack (kWh _{el} /m ³ _{H₂})	4,2 – 5,9	4,2 – 5,5	>3,2
Energia per il sistema (kWh _{el} /m ³ _{H₂})	4,5 – 6,6	4,2 – 6,6	>3,7
Purezza gas idrogeno (%)	>99,5	99,99	99,9
Range dinamico inferiore (%)	10 – 40	0 – 10	>30
Risposta del sistema	Secondi	Millisecondi	Secondi
Tempo di avvio a freddo (min)	<60	<20	<60
Vita utile (h)	60.000 – 90.000	20.000 – 60.000	<10.000
Maturità	Maturo	Commerciale	Dimostrazione
Costi capitali (€/kWh _{el})	1000 – 1200	1860 – 2320	>2000

3.2 Elettrolisi dell'acqua: sviluppo e validazione dei modelli

Di seguito vengono presentate le descrizioni dei modelli sviluppati per l'analisi delle prestazioni degli elettrolizzatori (alcalini, PEM e SOE) e dei processi di validazione degli stessi.

3.2.1 Modello dell'elettrolisi alcalina

Durante l'attività di ricerca è stato sviluppato un modello di simulazione del processo di elettrolisi alcalina in ambiente Aspen Plus. In particolare, il modello si basa su un diagramma di flusso composto da un reattore di tipo RStoic alimentato da acqua e nel quale è stato implementato il modello elettrochimico sviluppato da Ursua e Sanchis [49]. In Figura 10 è riportato lo schema di flusso semplificato per l'elettrolizzatore alcalino come modellato in ambiente Aspen.

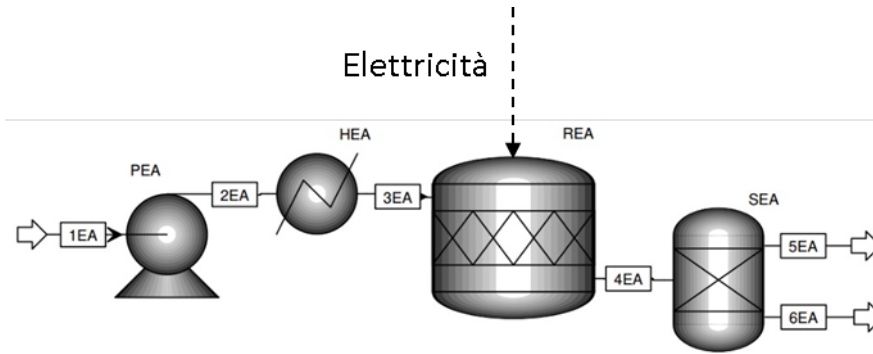


Figura 10. Schema semplificato dell'elettrolizzatore alcalino

L'acqua (1EA) viene portata alla pressione di funzionamento dell'elettrolizzatore per mezzo di una pompa (PEA) e poi riscaldata alla temperatura operativa in uno scambiatore (HEA). Nel reattore (REA) è implementata la reazione di elettrolisi dell'acqua e successivamente l'idrogeno (5EA) e l'ossigeno (6EA) vengono separati grazie ad un separatore (SEA).

Il modello elettrochimico è implementato in ambiente Aspen-Plus tramite un *user-defined model*, introducendo le equazioni elettrochimiche di Ursua e Sanchis [49]. Il modello originale è stato adattato al caso in esame, scalandolo alle dimensioni dell'elettrolizzatore dello studio considerato. Infatti, il modello originale era stato sviluppato dagli autori per simulare e caratterizzare il comportamento statico-dinamico di un elettrolizzatore composto da 22 celle da 300 cm² collegate in serie, caratterizzate da una produzione di 1 Nm³/h di idrogeno a una corrente nominale di 120 A. La reazione implementata nel reattore è la seguente (3.9):



La tensione di equilibrio è stata calcolata tramite l'equazione (3.10):

$$E_{eq} = N_s \left[E_0 + \frac{RT_c}{2F} \ln \left(\frac{(p - p_{v,KOH})(p - p_{v,KOH})^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}_2\text{O},KOH}} \right) \right] \quad (3.10)$$

In cui E_0 è il potenziale reversibile di una singola cella, R la costante universale dei gas [J/(mol K)], T_c la temperatura operativa della cella [K], F è la costante di Faraday [C/mol]. Il termine logaritmo tiene conto della pressione operativa dello stack p [bar] e della pressione del vapore $p_{v,KOH}$ [bar], mentre $a_{\text{H}_2\text{O},KOH}$ rappresenta l'attività dell'acqua nella soluzione di KOH. Il termine N_s è il numero di celle (in serie) all'interno di uno stack, o di uno ramo di stack in serie quando si considera una configurazione serie-parallelo formata da più stack.

La tensione reversibile E_0 è calcolata secondo l'equazione (3.11):

$$E_0 = 1,5184 - 1,5421 \times 10^{-3} T_c + 9,526 \times 10^{-5} T_c \ln(T_c) + 9,84 \times 10^{-8} T_c^2 \quad (3.11)$$

La pressione di vapore della soluzione KOH $p_{v,KOH}$ è calcolata secondo l'equazione (3.12):

$$p_{v,KOH} = \exp\left(2,302a + b \ln(p_{v,H_2O})\right) \quad (3.12)$$

dove a and b sono espresse attraverso le equazioni (3.13) e (3.14):

$$a = -0,0151m - 1,6788 \times 10^{-3}m^2 + 2,2588 \times 10^{-5}m^3 \quad (3.13)$$

$$b = 1 - 1,206 \times 10^{-3}m + 5,6024 \times 10^{-4}m^2 - 7,8228 \times 10^{-6}m^3 \quad (3.14)$$

in cui m è la concentrazione molare della soluzione KOH, supposta pari a 7,64 mol/kg.

Il termine p_{v,H_2O} è definito come (3.15):

$$p_{v,H_2O} = \exp\left(81,6179 - \frac{7699,68}{T_c} - 10,9 \ln(T_c) + 9,5891 \times 10^{-3} T_c\right) \quad (3.15)$$

Infine, $a_{H_2O,KOH}$ è definite come (3.16):

$$a_{H_2O,KOH} = \exp\left(-0,05192m + 0,003302m^2 + \frac{3,177m - 2,131m^2}{T_c}\right) \quad (3.16)$$

Il modello sviluppato da Ursúa e Sanchis è applicabile in un range di temperatura da 0 a 250 °C, in un range di pressione da 1 a 200 bar e per valori di concentrazione di KOH da 2 a 18 mol/kg.

La tensione netta E_{AEL} viene calcolata sommando alla tensione di equilibrio E_{eq} le sovratensioni dovute alle resistenze ohmiche η_{ohm} e di attivazione anodica e catodica $\eta_{act,an}$ e $\eta_{act,cat}$, come mostrato nell'equazione (3.17):

$$E_{AEL} = E_{eq} + [\eta_{ohm} + \eta_{act,an} + \eta_{act,cat}] \quad (3.17)$$

La perdita ohmica η_{ohm} è calcolata tramite l'equazione (3.18):

$$\eta_{ohm} = N_s \frac{r}{A} \quad (3.18)$$

in cui N_s è il numero di celle in serie all'interno di uno stack, r è l'area-specific resistance (ASR) [Ωm^2], A è l'area della cella [m^2]. L'equazione (3.19) per il calcolo dell'ASR, che definisce la dipendenza della resistenza ohmica dalla temperatura, è stata sviluppata dagli autori del modello [49]:

$$r = r_1 + r_2 T_c + \frac{r_3}{T_c} + \frac{r_4}{T_c^2} \quad (3.19)$$

Le perdite per attivazione sono da calcolare attraverso un'espressione modificata dell'equazione di Tafel, come riportato nelle equazioni (3.20) e (3.21):

$$\eta_{act,an} = N_s \eta_{act,an} = N_s s \ln \left(\frac{1}{t} i_{act,an} + 1 \right) \quad (3.20)$$

$$\eta_{act,cat} = N_s \eta_{act,cat} = N_s v \ln \left(\frac{1}{w} i_{act,cat} + 1 \right) \quad (3.21)$$

In cui $i_{act,an}$ e $i_{act,cat}$ sono le correnti di attivazione [A] dell'anodo e del catodo, mentre s , t , v , e w sono stati ottenuti dalle equazioni (3.22)-(3.25) attraverso alcuni parametri di correlazione stimati dalle prove sperimentali svolte dagli autori sullo stack:

$$s = s_1 + s_2 T_c + s_3 T_c^2 \quad (3.22)$$

$$t = t_1 + t_2 T_c + t_3 T_c^2 \quad (3.23)$$

$$v = v_1 + v_2 T_c + v_3 T_c^2 \quad (3.24)$$

$$w = w_1 + w_2 T_c + w_3 T_c^2 \quad (3.25)$$

I coefficienti di correlazione ottenuti dagli autori sono riportati in Tabella 2 [49].

Tabella 2. Coefficienti di correlazione per le perdite per attivazione [49]

i	1	2	3	4
r_i	$59,5482 \times 10^{-6} \Omega m^2$	$-340,8224 \times 10^{-9} \Omega m^2 \text{ } ^\circ C^{-1}$	$-106,9708 \times 10^{-6} \Omega m^2 \text{ } ^\circ C$	$2,7075 \times 10^{-3} \Omega m^2 \text{ } ^\circ C^2$
s_i	$25,2300 \times 10^{-3} V$	$-234,0338 \times 10^{-6} V \text{ } ^\circ C^{-1}$	$3,1832 \times 10^{-6} V \text{ } ^\circ C^{-2}$	/
t_i	$54,6185 \times 10^{-3} A$	$-2,4601 \times 10^{-3} A \text{ } ^\circ C^{-1}$	$52,1217 \times 10^{-6} A \text{ } ^\circ C^{-2}$	/
v_i	$110,3623 \times 10^{-3} V$	$-1,6466 \times 10^{-3} V \text{ } ^\circ C^{-1}$	$22,8382 \times 10^{-6} V \text{ } ^\circ C^{-2}$	/
w_i	$45,7027 A$	$0,7781 A \text{ } ^\circ C^{-1}$	$-10,5743 \times 10^{-3} A \text{ } ^\circ C^{-2}$	/

Per permettere la scalabilità del sistema, il modello è stato modificato in Aspen Plus. Gli stack possono essere arrangiati in serie e parallelo per produrre la quantità di idrogeno desiderata alle condizioni richieste, garantendo i valori di progetto per la densità di corrente sulla singola cella. La portata di idrogeno prodotto può essere calcolata tramite l'equazione (3.26):

$$n_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (3.26)$$

In cui con n_{H_2} si indicano le moli di idrogeno prodotto, con I la corrente che attraversa il sistema e con F la costante di Coulomb [C/mol].

È possibile considerare anche il rendimento di Faraday η_F che definisce il rapporto tra la produzione di idrogeno effettiva e quella teorica. Questo rendimento è legato alle caratteristiche dell'elettrolizzatore e dipende dalla temperatura operativa. Ulleberg [50] ha sviluppato una relazione empirica per il calcolo del rendimento di Faraday, riportata in (3.27).

$$\eta_F = a_1 \exp \left(\frac{a_2 + a_3 T_c + a_4 T_c^2}{I/A} + \frac{a_5 + a_6 T_c + a_7 T_c^2}{(I/A)^2} \right) \quad (3.27)$$

La Tabella 3 riporta i parametri utilizzati per il calcolo del rendimento di Faraday.

Tabella 3. Parametri rendimento di Faraday [50]						
a_1	a_2 [m ² A ⁻¹]	a_3 [m ² A ⁻¹ °C ⁻¹]	a_4	a_5 [m ² A ⁻¹]	a_6 [m ² A ⁻¹ °C ⁻¹]	a_7
0,995	-9,5788	-0,0555	0	1502,7083	-70,8005	0

Il modello appena descritto e il diagramma di flusso di Aspen Plus sono stati validati utilizzando i dati e le informazioni riportate in Ursua e Sanchis [49]. La validazione è stata effettuata impostando una pressione di 25 bar e assumendo tre differenti valori di temperatura pari a 15, 35 e 65 °C. In Tabella 4 sono riportati i parametri utilizzati per la validazione del modello.

Tabella 4. Parametri per validazione dell'elettrolizzatore alcalino [49]	
Parametro	Valore
Temperatura [°C]	15, 35, 65
Pressione operativa [bar]	25
Concentrazione molare soluzione m mol/kg	7,64
Numero celle N_s	22

Il numero di celle considerate per il processo di validazione è stato imposto pari a 22, mentre la concentrazione molare della soluzione è stata imposta pari a 7,64 mol/kg.

La Figura 11 mostra il confronto tra il modello sviluppato in Aspen Plus e le curve sperimentali presentati dagli autori [49].

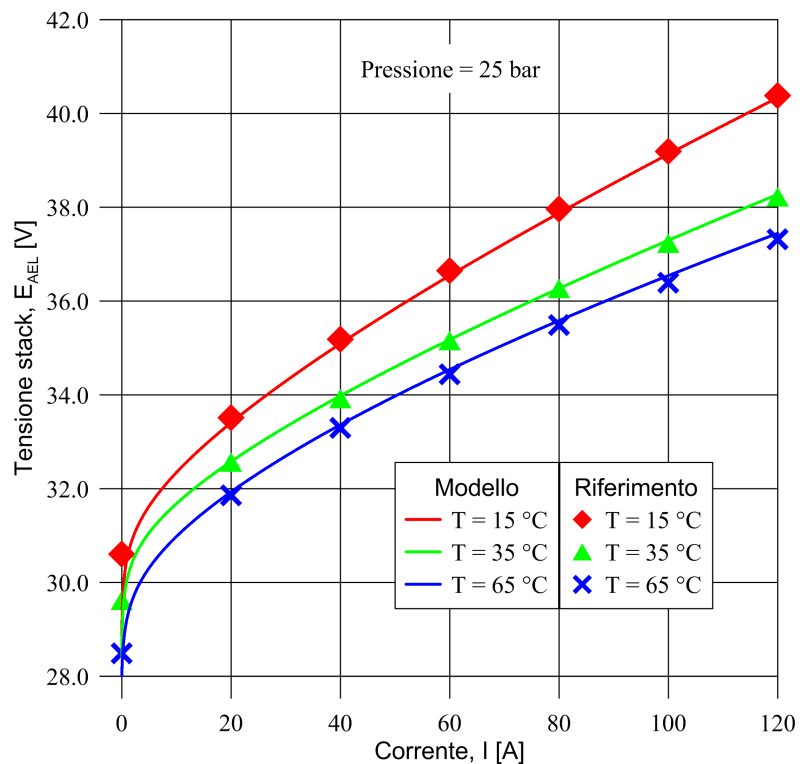


Figura 11. Confronto tra i risultati del modello Aspen e i dati sperimentali elettrolizzatore alcalino

I risultati ottenuti attraverso il modello Aspen seguono in maniera puntuale le curve sperimentali, con piccolissimi scostamenti, dimostrando l'accuratezza del modello di simulazione. Dal processo di validazione si può concludere che il modello può essere utilizzato per valutare le prestazioni di elettrolizzatori alcalini di diversa taglia e in diverse configurazioni serie-parallelo.

3.2.2 Modello elettrolisi PEM

Per simulare il processo di elettrolisi PEM è stato sviluppato un modello dedicato in Aspen-Plus di cui in Figura 12 si riporta uno schema semplificato. Il modello elettrochimico per la simulazione del processo di elettrolisi è stato adattato a partire da quello sviluppato da Zhao e Brouwer [51,52].

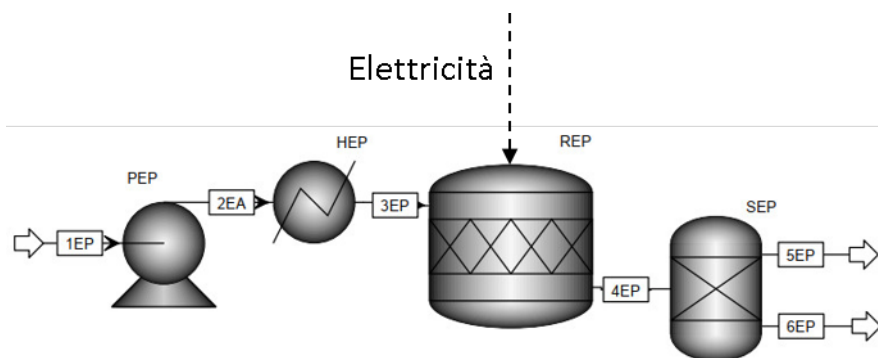


Figura 12. Diagramma di flusso semplificato per l'elettrolizzatore PEM

L'acqua (1EP) viene portata alla pressione operativa da una pompa (PEP) e successivamente riscaldata alla temperatura di funzionamento dell'elettrolizzatore attraverso uno scambiatore di calore (HEP). Nel reattore (REP) di tipo RStoic è stata implementata la reazione di elettrolisi dell'acqua (3.9). I prodotti del processo: idrogeno (5EP) e ossigeno (6EP) vengono poi separati in un apposito separatore (SEP).

La tensione di equilibrio E_{eq} è stata calcolata tramite l'equazione (3.28):

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right) \quad (3.28)$$

In cui E_0 è la tensione reversibile [V], R la costante universale dei gas [J/(mol K)], T_c la temperatura operative della cella [K], F è la costante di Faraday [C/mol], e p_i è la pressione parziale della generica specie chimica considerata. Le pressioni parziali sono calcolate come i valori medi all'ingresso e all'uscita dell'anodo e del catodo [53].

Per il calcolo di E_0 è stata utilizzata l'equazione (3.29) tratta dagli studi di Awasthi et al. [54]:

$$E_0 = 1,229 - 0,9 \cdot 10^{-3} (T_c - 298) \quad (3.29)$$

La tensione netta della PEM E_{PEM} si calcola sommando alla tensione di equilibrio E_{eq} le varie sovratensioni (ohmiche η_{ohm} , di attivazione η_{act} e di diffusione η_{diff}) come mostrato dall'equazione (3.30):

$$E_{PEM} = E_{eq} + \eta_{ohm} + \eta_{act} + \eta_{diff} \quad (3.30)$$

Le perdite ohmiche sono descritte dall'equazione (3.31):

$$\eta_{ohm} = \frac{\delta_m I}{A \sigma_m} \quad (3.31)$$

in cui δ_m è lo spessore della membrana [cm], I la corrente [A], A l'area della membrana [cm²], σ_m è la conduttività della membrana data dall'equazione (3.32):

$$\sigma_m = (0,005139 \lambda_E - 0,00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_c} \right) \right] \quad (3.32)$$

in cui λ_E è il grado di idratazione della membrana tipicamente compreso tra 14 (asciutta) e 22 (bagnata). Nel modello in esame si è assunto un valore di λ_E pari a 17, come indicato in [51].

Le perdite per attivazione sono calcolate tramite l'equazione (3.33):

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left(\frac{J}{J_0} \right) \quad (3.33)$$

in cui α è il coefficiente di trasferimento di carica (adimensionale) e z il numero di elettroni (2) coinvolti nella reazione, J la densità di corrente e J_0 la densità di corrente di scambio [A/cm^2].

Le perdite per diffusione sono calcolate tramite l'equazione (3.34):

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{\beta z F} \ln \left(1 + \frac{J}{J_{lim}} \right) \quad (3.34)$$

in cui β è il *constant coefficient* e J_{lim} la densità di corrente limite per la diffusione.

Il modello elettrochimico è stato validato con riferimento ai dati sperimentali riportati in Zhao e Brouwer [51].

In Tabella 5 sono riportati i principali parametri utilizzati durante il processo di validazione dell'elettrolizzatore PEM

Tabella 5. Parametri per la validazione della PEM [51]	
Parametro	Valore
Temperatura [K]	308, 328
Pressione operativa [bar]	30
Area membrana [cm^2]	100
Spessore membrana δ_m [cm]	0,04
Grado di idratazione membrana λ_E	17
α	0,34
β	0,06
densità di corrente di scambio J_0 [A/cm^2]	0,0013
densità di corrente limite J_{lim} [A/cm^2]	1,55

La Figura 13 riporta le curve del modello Aspen-Plus a confronto con i risultati sperimentali riportati in letteratura da Zhao e Brouwer [51].

Dall'analisi della figura emerge come, per quanto la corrispondenza tra le curve generate dal modello Aspen e i punti sperimentali non sia altrettanto evidente quanto quella riportata per l'elettrolizzatore alcalino, per lo scopo della ricerca e in una fase preliminare, i risultati ottenuti sono accettabili poiché, nonostante un evidente scostamento rispetto ai valori sperimentali, le curve conservano l'andamento tipico e i valori tipici di un elettrolizzatore PEM. Il modello in parola verrà comunque perfezionato nel proseguo dell'attività di ricerca, con l'obiettivo di sviluppare un modello in grado di seguire con l'accuratezza le curve sperimentali, riducendo al minimo gli scostamenti.

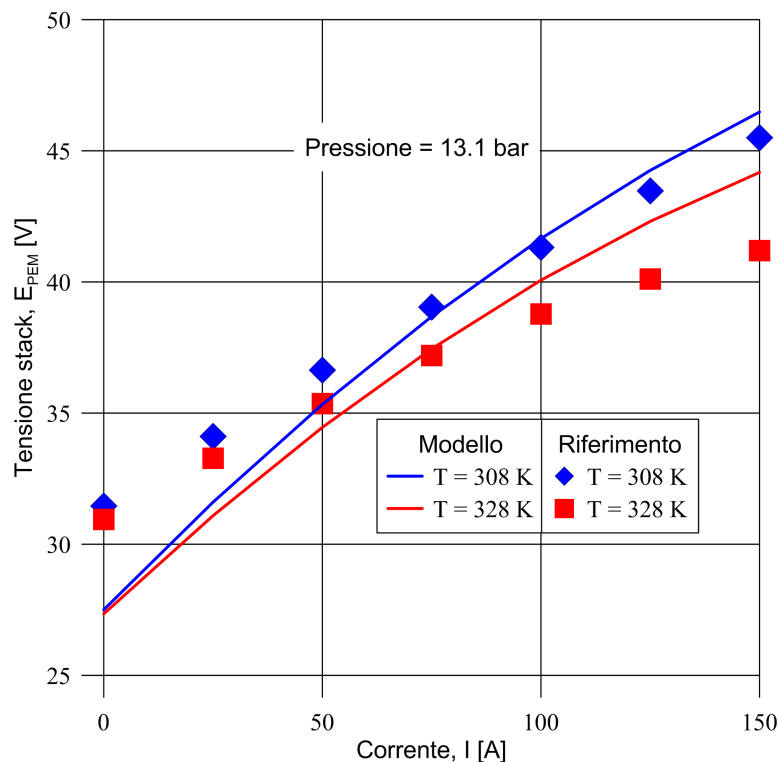


Figura 13. Tensione di cella dell'elettrolizzatore PEM in funzione della corrente (modello Aspen e dati sperimentali)

3.2.3 Modello elettrolisi SOE

Per simulare l'elettrolisi su celle a ossidi solidi è stato sviluppato un modello in Aspen-Plus che opera secondo un diagramma di flusso, che viene riportato nello schema funzionale semplificato di Figura 14. Il modello elettrochimico implementato per simulare i processi di elettrolisi SOE è basato sulle equazioni proposte da Ni et al. [55–57], valide per un elettrolizzatore SOE a celle planari.

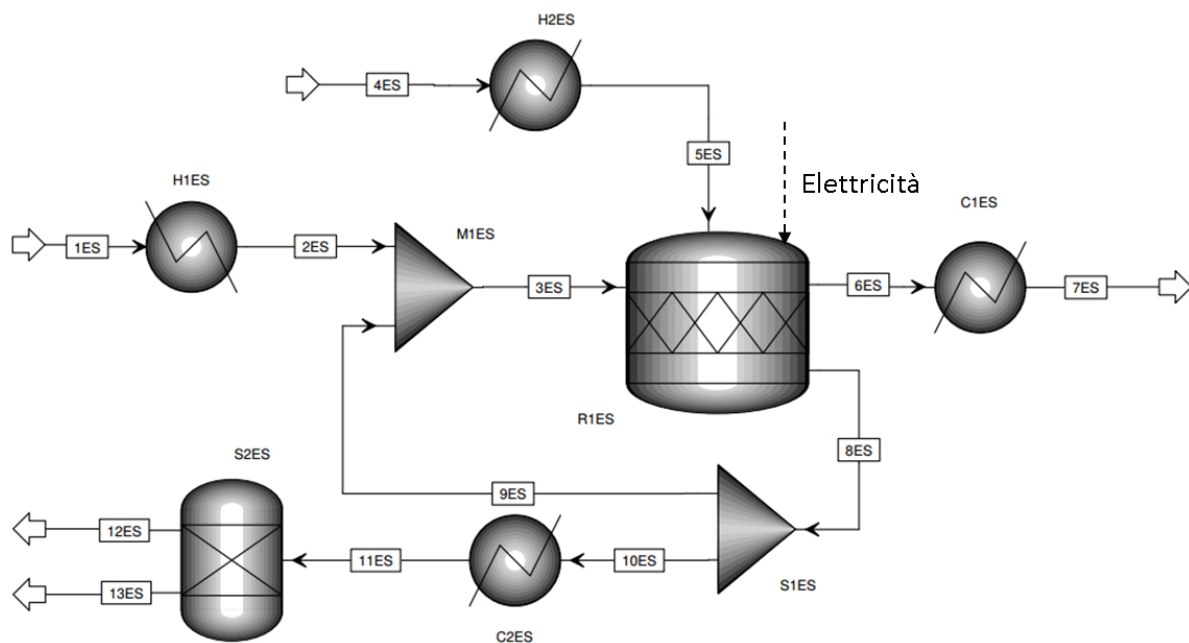


Figura 14. Schema funzionale semplificato dell'elettrolizzatore SOE

L'acqua (1ES) viene riscaldata sino alla temperatura operativa del SOE in un riscaldatore (H1ES), mescolata con una porzione dell'idrogeno in uscita dall'elettrolizzatore (9ES) per garantire le condizioni necessarie a prevenire l'ossidazione degli elettrodi (90% acqua, 10% idrogeno in moli). All'interno del reattore (R1ES) l'acqua (3ES) viene scomposta in ossigeno (6ES) e idrogeno (8ES). L'idrogeno residuo (10ES) viene poi raffreddato in un raffreddatore (C2ES) e separato dall'acqua in un separatore (S2ES). L'aria in ingresso (4ES), con funzione di "sweep gas" per la rimozione dell'ossigeno gassoso dalla superficie dell'elettrodo, viene riscaldata in uno scambiatore di calore (H2ES) fino alla temperatura operativa della SOE. L'aria ricca in ossigeno (6ES) in uscita dal reattore viene poi raffreddata fino alla temperatura ambiente in un raffreddatore (C1ES). L'energia termica disponibile in C1ES e C2ES può essere sfruttata nell'integrazione termica della SOE per migliorare l'efficienza del sistema.

In Figura 15 è riportato il diagramma a blocchi semplificato con le integrazioni termiche che sono state implementate per migliorare il rendimento complessivo della sezione di elettrolisi a celle a ossidi solidi.

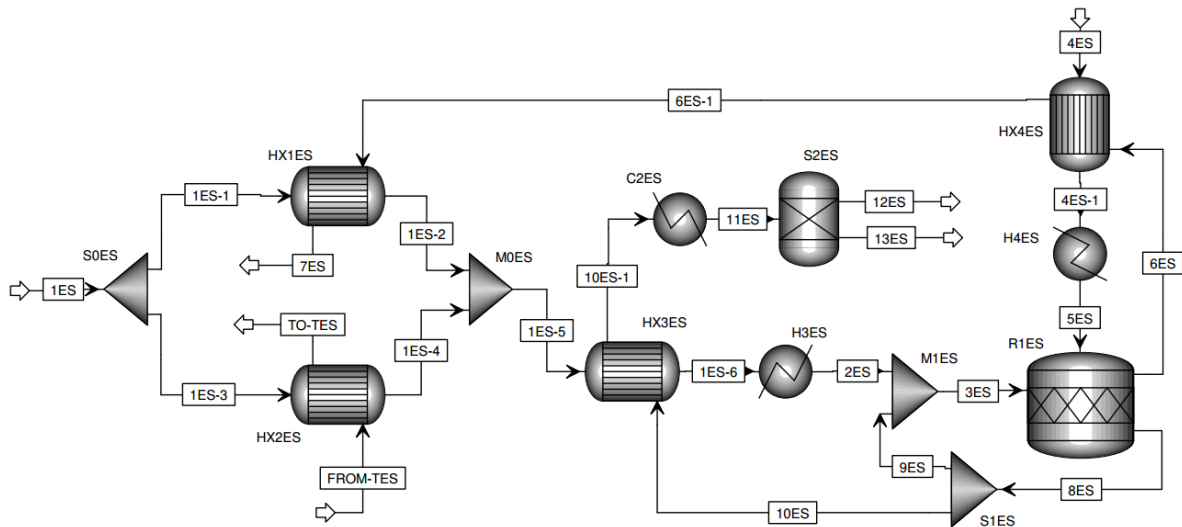


Figura 15. Schema funzionale semplificato per l'elettrolizzatore SOE con integrazioni termiche

L'acqua in ingresso all'elettrolizzatore (1ES) viene divisa in due flussi (1ES-1 e 1ES-3 che rappresentano circa il 24% e il 76% del totale, rispettivamente) per garantire lo sfruttamento ottimale dell'energia termica proveniente da due diverse fonti energetiche. In particolare, il flusso d'acqua 1ES-1 viene vaporizzata utilizzando il calore residuo dei gas di scarico della cella contenenti aria arricchita in ossigeno, mentre il flusso d'acqua 1ES-3 viene vaporizzato o direttamente, tramite una fonte di energia termica esterna, oppure, come nello schema, tramite l'energia termica accumulata in un sistema TES (*thermal energy storage*) e proveniente da altri processi su cui effettuare un recupero di calore di scarto a media temperatura. Nella fattispecie, nell'ipotesi di integrare il sistema power-to-methanol in oggetto con un processo di riconversione del metanolo in energia elettrica tramite celle a combustibile ad alta temperatura, il calore contenuto dai gas di scarico potrebbe essere accumulato in un sistema TES ed essere utilizzato successivamente in modalità elettrolisi per ridurre la richiesta energetica in questa fase di funzionamento. I due flussi 1ES-1 e 1ES-3 vengono poi rimescolati (M0ES) per poi essere surriscaldati fino alla temperatura di equilibrio imposta in uno scambiatore di calore (HX3ES). Il vapore viene infine ulteriormente surriscaldato da un riscaldatore elettrico (H3ES) per raggiungere la temperatura operativa della SOE. In questo processo, i gas di scarico (6ES), costituiti da aria arricchita dall'ossigeno prodotto nella cella, vengono usati per preriscaldare l'aria in ingresso fino alla temperatura di equilibrio dello scambiatore HX4ES (calcolata imponendo il ΔT minimo da raggiungere) e per vaporizzare una parte dell'acqua in ingresso nello scambiatore HX1ES. I gas di scarico del lato catodico (10ES), costituiti da idrogeno e acqua, vengono utilizzati per il surriscaldamento dell'acqua (HX3ES) prima di essere raffreddati (C2ES) e separati (S2ES).

Il modello elettrochimico si basa su una serie di equazioni che definiscono il comportamento del SOE durante il funzionamento. In particolare, sono state utilizzate l'equazione di Nernst, l'equazione della tensione reversibile, le equazioni di Butler-Volmer, la teoria delle sovratensioni di concentrazione, la teoria di diffusione dei gas di Bosanquet e Chapman-Enskog. La tensione di equilibrio è definita dall'equazione (3.35) secondo l'equazione di Nernst e l'energia libera di Gibbs per la reazione, in funzione della temperatura e della concentrazione delle specie interessate.

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT_c}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right) \quad (3.35)$$

Nell'equazione (3.35) E_0 è la tensione reversibile [V], R la costante universale dei gas [J/(mol K)], T_c la temperatura operativa della cella [K], F è la costante di Faraday [C/mol], e p_i è la pressione parziale della generica specie chimica considerata. Le pressioni parziali sono calcolate come i valori medi all'ingresso e all'uscita dell'anodo e del catodo [53].

La tensione reversibile E_0 è calcolata in funzione della temperatura operativa secondo l'equazione (3.36), adatta specificamente alla modellazione delle celle a ossidi solidi [58]:

$$E_0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T_c \quad (3.36)$$

La tensione reversibile è la minima tensione che è necessario applicare alla SOEC.

La tensione netta della cella viene espressa dall'equazione (3.37) sommando alla tensione di equilibrio E_{eq} le sovratensioni ohmiche η_{ohm} , di attivazione η_{act} , di concentrazione η_{conc} , che rappresentano le perdite legate alla struttura della cella.

$$E_{SOEC} = E_{eq} + [\eta_{ohm} + (\eta_{act} + \eta_{conc})_{an} + (\eta_{act} + \eta_{conc})_{cat}] \quad (3.37)$$

Le sovratensioni ohmiche sono calcolate con l'equazione (3.38). Sono dovute alla resistenza che l'elettrolita e gli elettrodi oppongono al flusso di ioni ed elettroni, rispettivamente. Tipicamente, la sovratensione ohmica viene definita tramite la legge di Ohm in cui la resistenza totale offerta dalla cella è data dalle resistenze elettroniche, ioniche, di contatto.

$$\eta_{ohm} = J t_{el} \rho \quad (3.38)$$

Nell'equazione (3.39), t_{el} è lo spessore dell'elettrolita [m], J è la densità di corrente [A/m²] e ρ è la resistività elettrica [Ω m] definita dall'equazione (3.39):

$$\rho = 2,99 \times 10^{-5} \exp \left(\frac{10300}{T_c} \right) \quad (3.39)$$

Di solito la resistenza dell'elettrolita è di parecchi ordini di grandezza maggiore rispetto a quella degli elettrodi, pertanto viene considerata solo la resistenza dovuta all'elettrolita, che risulta essere proporzionale al suo spessore.

Le sovratensioni di attivazione sono derivate dall'equazione di Butler-Volmer [59] e sono definite dall'equazione (3.40). Queste sovratensioni sono generate dalle diverse sottoreazioni elettrochimiche che avvengono sulla superficie degli elettrodi.

$$\eta_{act,i} = \frac{RT_c}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J}{2J_{0,i}} \right) = \frac{RT_c}{F} \ln \left(\frac{J}{2J_{0,i}} + \sqrt{\left(\frac{J}{2J_{0,i}} \right)^2 + 1} \right) \quad (3.40)$$

Le densità di corrente di scambio $J_{0,i}$ sono definite dalle equazioni (3.41) e (3.42).

$$J_{0,an} = \gamma_{an} \exp \left(-\frac{E_{act,an}}{RT_c} \right) \quad (3.41)$$

$$J_{0,cat} = \gamma_{cat} \exp \left(-\frac{E_{act,cat}}{RT_c} \right) \quad (3.42)$$

Dove γ_{an} e γ_{cat} sono i fattori pre-esponenziali [A/m^2], $E_{act,an}$ e $E_{act,cat}$ sono i livelli di energia di attivazione a potenziale zero per l'anodo e il catodo [J/mol]. Nelle SOFC, da cui le SOE derivano, tipici valori dell'energia di attivazione a 1073 K sono $1,0 \times 10^5$ J/mol e $1,2 \times 10^5$ J/mol per l'anodo e il catodo. Poiché a potenziale zero la velocità di reazione in un verso e nell'altro è la stessa, i valori dell'energia di attivazione della SOFC possono essere usati con buona approssimazione anche per la SOE, con un'adeguata modifica delle notazioni di catodo e anodo. Questi parametri sono riportati in letteratura per i comuni elettrodi Ni-YSZ/YSZ/LSM [56,57,60]. Dati i valori raccomandati di $J_{0,an} = 5300$ A/m² e $J_{0,cat} = 2000$ A/m² a 1073 K [56] e i livelli di attivazione riportati poco sopra, è possibile calcolare i fattori pre-esponenziali. Sfruttando i valori appena calcolati e i livelli di energia di attivazione, legati ai materiali che costituiscono le celle, la densità di corrente di scambio possono essere calcolate alla temperatura operativa della SOE, T_c , che potrà anche essere diversa dal valore assunto come riferimento (1073 K).

Le sovratensioni di concentrazione $\eta_{conc,an}$ e $\eta_{conc,cat}$ sono espresse secondo le equazioni (3.43) e (3.44) [56]:

$$\eta_{conc,an} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\left(1 + \frac{JRT_c d_{an}}{4FD_{O_2}^{eff} p_{O_2}^0} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.43)$$

$$\eta_{conc,cat} = \frac{RT_c}{2F} \ln \left[\frac{1 + JRT_c d_{cat} / (2FD_{H_2O}^{eff} p_{H_2}^0)}{1 - JRT_c d_{cat} / (2FD_{H_2O}^{eff} p_{H_2O}^0)} \right] \quad (3.44)$$

In cui p_i^0 sono le pressioni medie all'anodo e al catodo [Pa], d_{an} e d_{cat} sono gli spessori di anodo e catodo [m], $D_{O_2}^{eff}$ e $D_{H_2O}^{eff}$ sono i coefficienti di diffusione efficaci per l'ossigeno e il vapore [m/s^2]. Le sovratensioni

di concentrazione sono collegate alle perdite per trasporto di massa dovute alla diluizione dei reagenti nei prodotti, dovuti alla diffusione di una specie in un'altra. Infatti, una velocità di trasporto bassa riduce la disponibilità di reagenti e l'evacuazione dei prodotti causando un gradiente delle concentrazioni che influisce nei fenomeni di trasporto. Ad alte densità di corrente le perdite per concentrazione costituiscono una grossa porzione delle perdite totali.

Le perdite per diffusione sono legate alle interazioni tra le molecole e alle interazioni tra le molecole e i pori delle strutture. I coefficienti di diffusione efficaci $D_{O_2}^{eff}$ e $D_{H_2O}^{eff}$ sono calcolati con l'equazione di Bosanquet (3.45) e (3.46):

$$\frac{1}{D_{O_2}^{eff}} = \frac{\xi}{\eta} \left(\frac{1}{D_{O_2-N_2}} + \frac{1}{D_{O_2,K}} \right) \quad (3.45)$$

$$\frac{1}{D_{H_2O}^{eff}} = \frac{\xi}{\eta} \left(\frac{1}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2,K}} \right) \quad (3.46)$$

In cui ξ/η rappresenta il rapporto tra tortuosità e porosità degli elettrodi, $D_{O_2-N_2}$ e $D_{H_2-H_2O}$ sono i coefficienti di diffusione dell'ossigeno nell'aria e dell'idrogeno nel vapore, $D_{O_2,K}$ e $D_{H_2,K}$ sono i coefficienti di diffusione di Knudsen per l'ossigeno e l'idrogeno. I coefficienti di diffusione molecolare e di diffusione di Knudsen sono calcolati tramite la teoria di Chapman-Enskog dei gas ideali [61].

Le equazioni (3.45) and (3.46) possono essere scritte nella forma generale dell'equazione di Bosanquet (3.47) (equazione di interpolazione supportata dalla teoria cinetica dei gas [62]), per calcolare il coefficiente di diffusione nella regione di transizione [63]:

$$\frac{1}{D_{electrode}^{eff}} = \frac{\xi}{\eta} \left(\frac{1}{D_{i-j}} + \frac{1}{D_{i,K}} \right) \quad (3.47)$$

in cui D_{i-j} , cioè la diffusione molecolare della specie i nella specie j, può essere espressa usando le equazioni da (3.48) a (3.53) [61], con riferimento alla teoria di Chapman-Enskog, mentre il coefficiente di diffusione di Knudsen $D_{i,K}$ (il coefficiente di diffusione per la specie i legato al coefficiente di auto-diffusione ricavato dalla teoria cinetica dei gas [64]) è calcolato come (3.54):

$$D_{i-j} = \frac{0,0000266 T_c^{\frac{3}{2}}}{p M_{i,j}^{\frac{1}{2}} \sigma_{i,j}^2 \Omega_D} \quad (3.48)$$

in cui p [bar], T_c [K], D_{i-j} [m^2/s], mentre il peso molecolare [g/mol] è calcolato tramite l'equazione (3.49):

$$M_{i,j} = 2 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{-1} \quad (3.49)$$

$\sigma_{i,j}$ [Å] è la lunghezza caratteristica media delle specie i e j (3.50):

$$\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (3.50)$$

Ω_D è il *diffusion collision integral* (adimensionale) dato dall'equazione (3.51):

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{\Gamma^{0.15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635\Gamma)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996\Gamma)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411\Gamma)} \quad (3.51)$$

in cui Γ è il coefficiente di temperature adimensionale calcolato con l'equazione (3.52):

$$\Gamma = \frac{T_c}{\varepsilon_{i,j}} \quad (3.52)$$

in cui $\varepsilon_{i,j}$ è l'energia di Lennard-Jones [K] (3.53):

$$\varepsilon_{i,j} = \sqrt{\frac{\varepsilon_i}{k_B} \frac{\varepsilon_j}{k_B}} \quad (3.53)$$

con k_B costante di Boltzmann.

La Tabella 6 riporta i principali parametri utilizzati per il calcolo dei coefficienti di diffusione efficaci [61]:

Tabella 6. Parametri per il calcolo della diffusione						
	H ₂ O	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂
σ_i [Å]	2,641	2,827	3,467	3,798	3,690	3,941
ε_i/k_B [K]	809,1	59,7	106,7	71,4	91,7	195,2

Infine, la diffusione di Knudsen è calcolata secondo l'equazione (3.54) [65,66]:

$$D_{i,K} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8000RT_c}{\pi M_i}} \quad (3.54)$$

dove R è la costante universale dei gas [J/(mol K)], d_p la dimensione media dei pori [m] e M_i il peso molecolare [g/mol], da cui risulta $D_{i,K}$ espressa in m²/s.

Il modello Aspen-Plus basato sul diagramma di flusso mostrato in Figura 14 e sul modello elettrochimico descritto sopra è stato validato con i dati riportati in Ni et al. [56].

La Tabella 7 riporta i dati utilizzati per la validazione.

Tabella 7. Parametri per la validazione della SOEC [56]	
Parametro	Valore

Temperatura [K]	1173, 1223, 1273
Pressione operativa [bar]	1
Fattore pre-esponenziale (catodo) γ_{cat} [A/m ²]	$3,91084 \times 10^8$
Energia di attivazione (catodo) $E_{act,cat}$ [J/mol]	$1,0 \times 10^5$
Fattore pre-esponenziale (anodo) γ_{an} [A/m ²]	$1,38875 \times 10^8$
Energia di attivazione (anodo) $E_{act,an}$ [J/mol]	$1,2 \times 10^5$
Porosità elettrodo η	0,48
Tortuosità elettrodo ξ	5,4
Dimensione media pori d_p [μ m]	2,14
Spessore elettrolita t_{el} [μ m]	1000
Spessore catodo d_{cat} [μ m]	100
Spessore anodo d_{an} [μ m]	100

La Figura 16 mostra i risultati ottenuti con la validazione del modello. I dati del modello Aspen sono stati confrontati con i dati sperimentali riportati in [56]. Le curve riportate in figura (tensione – densità di corrente) sono tra le principali curve caratteristiche di un elettrolizzatore. Altre curve caratteristiche di notevole importanza sono le seguenti: a) densità di potenza – densità di corrente, b) rendimento – densità di corrente, c) rendimento – densità di potenza.

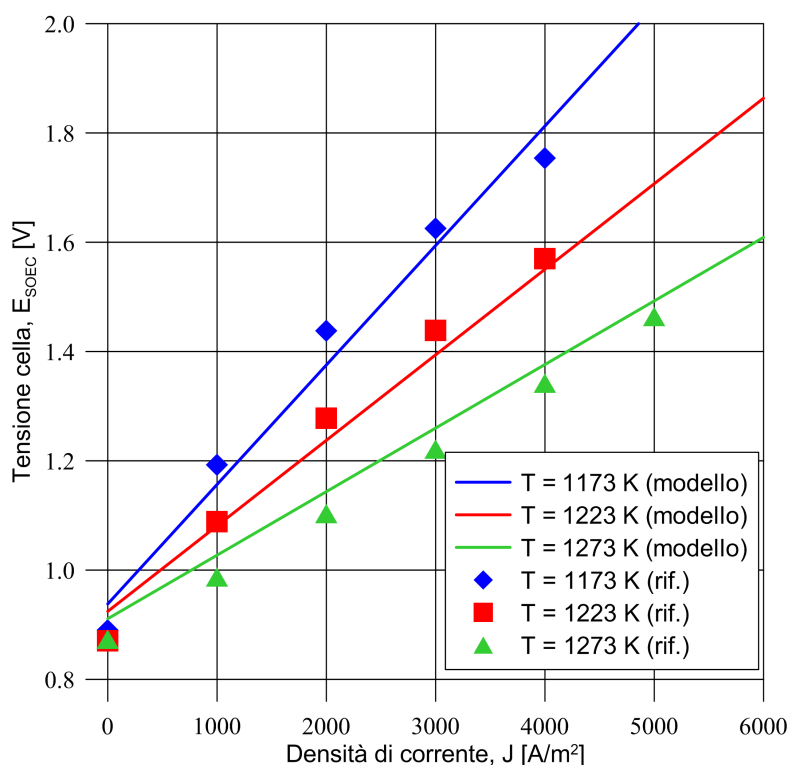


Figura 16. Tensione di cella dell'elettrolizzatore SOE in funzione della corrente (modello Aspen e dati sperimentali)

In Figura 16 vengono confrontati i valori ottenuti dal modello Aspen (linee) e i valori sperimentali riportati in letteratura (simboli). Le curve sono state ottenute variando la portata d'acqua in ingresso e pertanto la

portata di idrogeno prodotto. Per ogni valore di temperatura sono state calcolate la densità di corrente e la tensione della cella.

Benché le curve non rispecchino perfettamente i valori sperimentali, per l'obiettivo della ricerca in oggetto, cioè la valutazione delle potenze e dei rendimenti SOE per la produzione di idrogeno all'interno di un sistema power-to-X più complesso, la validazione ottenuta è stata considerata soddisfacente e sufficientemente accurata. Inoltre, l'andamento delle curve del modello in Aspen Plus sviluppato è analogo all'andamento del modello sviluppato dagli autori da cui sono stati ricavati i dati sperimentali.

3.3 Processi di sintesi dei combustibili

Di seguito viene presentata la descrizione dei processi di sintesi studiati in questa linea di attività con annessa la descrizione dei relativi modelli sviluppati.

3.3.1 Sintesi del metanolo: introduzione

Il metanolo è un composto chimico molto versatile utile sia come combustibile che come precursore per altre specie chimiche fondamentali nell'industria petrolchimica e non solo. È un alcool che, alle condizioni ambiente si trova allo stato liquido, avendo una temperatura di ebollizione di circa 64 °C alla pressione atmosferica. Tipicamente il metanolo è prodotto dalla conversione catalitica di syngas ottenuto da reforming o gasificazione di fonti fossili. Nel caso del metanolo rinnovabile, l'idrogeno viene convertito insieme all'anidride carbonica per dar luogo un composto chimico più facilmente utilizzabile. Il metanolo è certamente un ottimo mezzo di accumulo dell'idrogeno con le caratteristiche riportate in Tabella 8 [67,68].

Tabella 8. Densità energetica e rendimento di accumulo per idrogeno e metanolo

Sistema di accumulo	Potere calorifico inferiore	Rendimento accumulo [%]	Densità energetica netta
H ₂ cilindri compositi (300 bar)	119,9 [MJ/kg]	0,60	0,72 [MJ/kg]
	33,3 [kWh/kg]		0,20 [kWh/kg]
H ₂ idruri metallici	119,9 [MJ/kg]	0,65	0,78 [MJ/kg]
	33,3 [kWh/kg]		0,22 [kWh/kg]
H ₂ da metanolo (uso indiretto)	119,9 [MJ/kg]	6,90	8,27 [MJ/kg]
	33,3 [kWh/kg]		2,30 [kWh/kg]
Metanolo in serbatoi (uso diretto)	19,9 [MJ/kg]	95	18,90 [MJ/kg]
	5,54 [kWh/kg]		5,26 [kWh/kg]

Per quanto il potere calorifico inferiore dell'idrogeno sia notevolmente superiore (119,9 MJ/kg contro 19,9 MJ/kg), il rendimento dell'accumulo espresso come percentuale in massa del vettore energetico (idrogeno o metanolo) nel mezzo di accumulo è decisamente maggiore nel caso del metanolo liquido stoccato in serbatoi. La densità energetica netta del metanolo, infatti, è fino a 26 volte maggiore rispetto a quella dell'idrogeno in cilindri compositi o idruri metallici. L'utilizzo indiretto tramite reforming del metanolo e conversione dell'idrogeno in celle a combustibile è caratterizzato da una densità energetica netta superiore di circa 10 volte rispetto a quella che caratterizza l'accumulo dell'idrogeno.

Globalmente, la sintesi del metanolo si basa sulle tre seguenti reazioni che hanno luogo nel reattore catalitico:

a) idrogenazione del monossido di carbonio (3.55),



b) idrogenazione della CO_2 (3.56),



c) reverse water gas shift reaction (3.57).



La sintesi di metanolo avviene a pressioni e temperature elevate, che sono comunque funzione del catalizzatore utilizzato. Il catalizzatore commerciale più comunemente utilizzato per l'idrogenazione della CO_2 è il $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Le condizioni operative ottimali sono comprese tra 200 e 270 °C, e tra 50 e 100 bar. In questi intervalli di temperature e pressioni è possibile raggiungere un'efficienza di conversione del metanolo pari a circa il 99.5%. La tipica composizione del catalizzatore è Cu 50-55 wt%, ZnO 21-26 wt%, Al_2O_3 5.5-10 wt% [69]. La miscela di idrogeno e CO_2 viene convertita in metanolo nel reattore. I prodotti, composti principalmente da metanolo e acqua vengono separati in una colonna di distillazione. La CO_2 residua nei prodotti può essere rilasciata in atmosfera o ricircolata verso il reattore [70]. Mentre nella sintesi industriale del metanolo il syngas proviene dal reforming di combustibili fossili, nei processi power-to-X l'idrogeno proviene da fonte rinnovabile la CO_2 da processi di cattura e riciclo.

3.3.2 Sintesi del metanolo: schema di funzionamento in ambiente Aspen-Plus

La Figura 17 mostra un diagramma semplificato del modello di sintesi e purificazione del metanolo sviluppato in Aspen-Plus. Il modello è stato sviluppato facendo riferimento agli studi di Van-Dal e Bouallou [71] e Atsonios et al. [26].

Nello schema, l'idrogeno in ingresso alla sezione (1M) viene compresso in un treno di compressori (CP1M) e mescolato con la CO_2 (M1M), insieme ai gas non reagiti (23M) che vengono ricircolati dal reattore. Anche l'anidride carbonica in ingresso alla sezione (3M) viene compressa in un treno di compressori (CP2M). Idrogeno (2M) e CO_2 (5M) compressi vengono miscelati ai gas non reagiti (23M) provenienti dalla sezione di sintesi (M1M) e riscaldati (H1M) fino alla temperatura operativa del reattore. Nel reattore adiabatico (R1M) di tipo RPlug le reazioni di idrogenazione permettono la conversione in metanolo dell'idrogeno e della CO_2 . I prodotti (8M) sono poi raffreddati (C1M) e i gas non reagiti sono separati tramite due flash successivi (F1M ed F2M). I gas non reagiti (18M e 21M) composti principalmente da idrogeno e CO_2 , con tracce di metanolo, acqua e monossido di carbonio, vengono ricircolati all'ingresso del reattore. Il metanolo grezzo (*crude methanol*) (12M) composto da metanolo e acqua e tracce di anidride carbonica viene riscaldato (H2M) alla temperatura operativa della colonna di distillazione (D1M). Nella colonna avviene la distillazione del metanolo e della CO_2 nella parte superiore (14M) e la condensazione dell'acqua nella parte inferiore (15M). La CO_2 residua (16M) viene riciclata all'ingresso del processo.

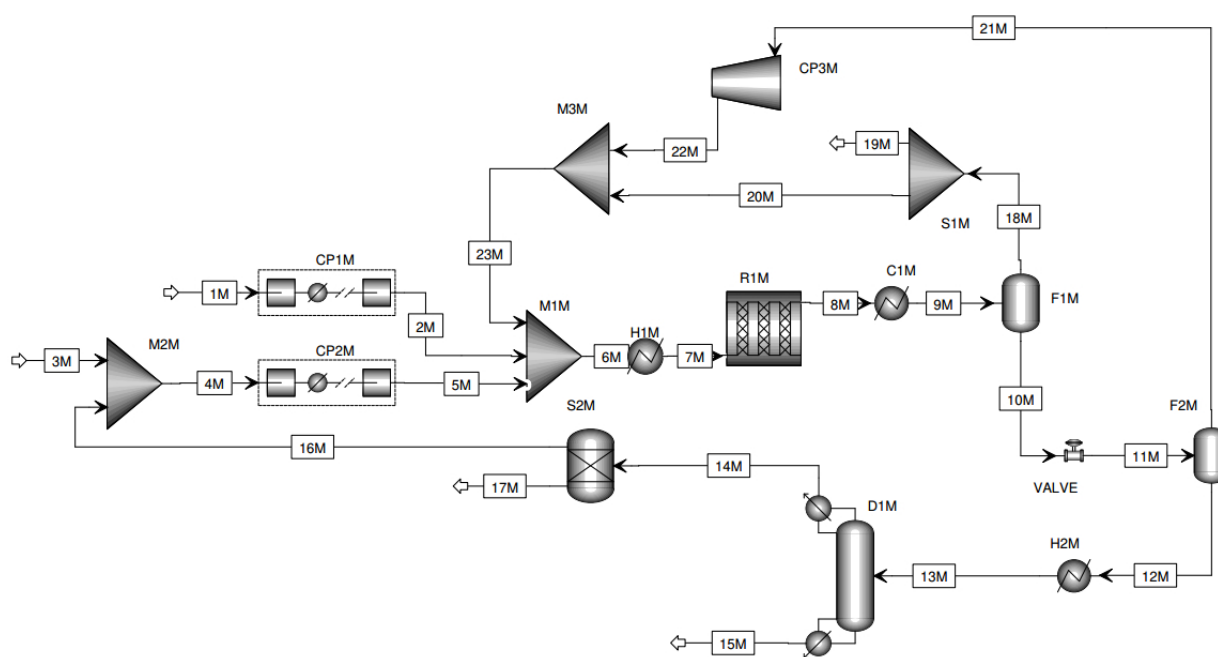


Figura 17. Diagramma di flusso semplificato per la sezione di sintesi del metanolo

Per migliorare l'efficienza della sezione è stata effettuata un'integrazione termica dell'intero impianto ottimizzando gli scambi di calore tra i diversi flussi. In particolare, l'energia termica dei prodotti viene utilizzata per diversi scopi:

- ✓ riscaldare i reagenti,
- ✓ fornire il calore alla colonna di distillazione,
- ✓ riscaldare il metanolo grezzo in ingresso alla colonna.

In Figura 18 è riportato lo schema funzionale semplificato dell'intero processo di sintesi, modificato con le integrazioni termiche effettuate, che hanno ridotto la richiesta energetica della sezione, la quale è risultata termicamente autosufficiente.

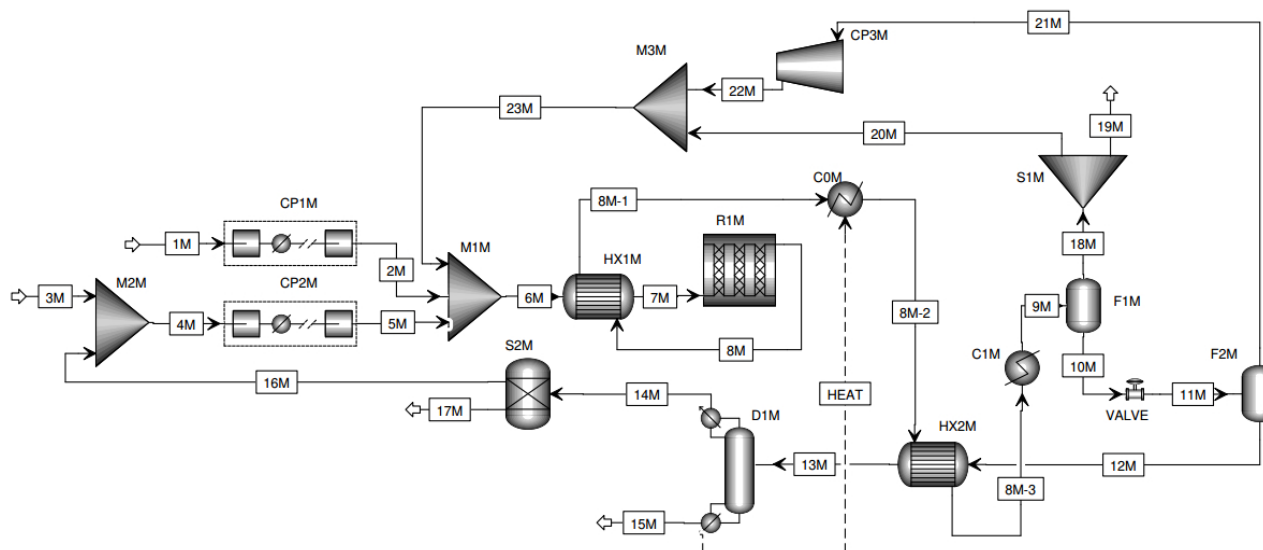


Figura 18. Diagramma di flusso semplificato per la sezione di sintesi del metanolo con integrazione termica

I prodotti del processo di sintesi (8M) vengono utilizzati per preriscaldare i reagenti (6M) attraverso uno scambiatore di calore (HX1M). Il flusso caldo in uscita (8M-1) può ancora essere raffreddato (C0M) per fornire il calore di reboiling, necessario a garantire il corretto funzionamento della colonna di distillazione tramite la vaporizzazione di una parte del condensato. Il flusso caldo in uscita (8M-2) possiede ancora dell'energia termica residua che permette il preriscaldamento (HX2M) del metanolo grezzo. Infine, i prodotti (8M-3) vengono ulteriormente raffreddati (C1M) prima di subire il primo processo di flash. Il resto del modello e del diagramma rimangono invariati rispetto a quanto descritto in relazione alla Figura 17.

Nonostante non sia stata effettuata una validazione rigorosa dell'intero modello del processo di sintesi, i risultati ottenuti attraverso il modello in parola, sono in linea con quanto atteso e riportato dagli autori a cui si è fatto riferimento per la costruzione del diagramma di flusso [26,71].

3.3.3 Sintesi del metanolo: modello di simulazione del reattore catalitico

Il modello per la sintesi del metanolo sviluppato in Aspen Plus è costruito attorno a un reattore catalitico. Il reattore, di tipo adiabatico, permette la conversione dei reagenti (idrogeno e anidride carbonica) in metanolo. Il processo di sintesi del metanolo avviene secondo le tre reazioni di idrogenazione del monossido di carbonio (3.58), di idrogenazione della CO₂ (3.59), di reverse water gas shift (3.60) che hanno luogo nel reattore cinetico.



Poiché queste tre reazioni sono linearmente dipendenti, solo le ultime due sono state prese in considerazione per simulare la conversione del metanolo.

La reazione catalitica sul catalizzatore commerciale Cu/ZnO/Al₂O₃ è stata simulata tramite un modello cinetico di Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW), come proposto da Van-Dal e Bouallou [71], modificato per essere compatibile con il linguaggio di Aspen-Plus come mostrato da Al-Malah [72]. Il modello cinetico è stato sviluppato da Van-Dal e Bouallou [71] a partire dal modello originale di Vanden Bussche e Froment [73], il quale era già stato perfezionato da Mignard e Pritchard [74] per poter simulare la sintesi del metanolo fino a una pressione massima di 75 bar [74].

Le velocità di reazione associate alle reazioni (3.59) e (3.60) sono date dalle equazioni (3.61) e (3.62):

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - k_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2}^{-2}}{(1 + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1} + k_3 P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_4 P_{\text{H}_2\text{O}})^3} \quad (3.61)$$

$$r_{\text{CO}} = \frac{k_5 P_{\text{CO}_2} - k_7 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{-1}}{1 + k_2 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}^{-1} + k_3 P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_4 P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.62)$$

In cui la costante cinetica k_i è stata calcolata con l'equazione (3.63):

$$\ln(k_i) = A_i + \frac{B_i}{T} \quad (3.63)$$

I parametri utilizzati per la modellazione del reattore cinetico sono riportati in Tabella 9 [71].

Tabella 9. Parametri cinetici per il modello LHHW		
Parametri cinetici	A_i	B_i
k_1	-29,87	4811,2
k_2	8,147	0
k_3	-6,452	2068,4
k_4	-34,95	14928,9
k_5	4,804	-11797,5
k_6	17,55	-2249,8
k_7	0,131	-7023,5

Per verificare la corretta simulazione del reattore cinetico, la validazione è stata effettuata con riferimento ai risultati forniti da Van-Dal e Bouallou [71]. In Aspen la validazione è stata effettuata attraverso un modello semplificato comprendente semplicemente un reattore e un flusso in ingresso e uno in uscita rappresentanti i reagenti e i prodotti del processo. Il reattore, ipotizzato come un tubo di acciaio inossidabile riempito di catalizzatore, è stato definito come un reattore RPlug in Aspen-Plus. Il flusso in ingresso è composto da monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno, e argon come inerte. La pressione in ingresso è pari a 50 bar mentre la temperatura è stata fissata a 220 °C. La portata massica del flusso in ingresso è di $2,8 \times 10^{-5}$ kg/s. La Tabella 10 riassume i valori utilizzati per il modello del reattore.

Tabella 10. Parametri per la validazione del modello cinetico del reattore	
Parametro	Valore
Reattore	RPlug adiabatico
Lunghezza reattore [m]	0,15
Diametro reattore [m]	0,016
Carico di catalizzatore nel reattore [g]	34.8
Densità catalizzatore [kg/m ³]	1775
Pressione	50 bar
Temperatura	220 °C
Portata massica	$2,8 \times 10^{-5}$ kg/s
Composizione (vol.)	
Ar	0,11
CH ₃ OH	0,00
CO	0,04
CO ₂	0,03
H ₂	0,82
H ₂ O	0,00

Per confrontare il modello con i dati di letteratura, è stata calcolata la composizione del flusso in diverse sezioni del reattore. In Tabella 11 sono riportati le composizioni calcolate nel processo di validazione.

Tabella 11. Frazione molare lungo il reattore (Aspen Plus)					
Lunghezza [m]	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂
0,000	0,0000	0,0000	0,0300	0,0400	0,8200
0,015	0,0165	0,0113	0,0197	0,0361	0,8028
0,030	0,0222	0,0107	0,0207	0,0303	0,8014
0,045	0,0225	0,0106	0,0207	0,0300	0,8013
0,060	0,0225	0,0106	0,0207	0,0300	0,8013
0,075	0,0225	0,0106	0,0207	0,0300	0,8013
0,090	0,0225	0,0106	0,0207	0,0300	0,8013
0,105	0,0225	0,0106	0,0207	0,0300	0,8013
0,120	0,0225	0,0106	0,0207	0,0300	0,8013
0,135	0,0225	0,0106	0,0207	0,0300	0,8013
0,150	0,0225	0,0106	0,0207	0,0300	0,8013

In Figura 19 vengono confrontati i risultati riportati in Tabella 11 con i valori di letteratura tratti da Van-Dal e Bouallou [71]. La frazione molare delle specie chimiche principali è stata riportata sull'asse delle ascisse in funzione della lunghezza del reattore. I risultati del modello, rappresentati dai simboli, sono consistenti con i valori di letteratura con scostamenti decisamente ridotti. Pertanto, il modello cinetico sviluppato in Aspen è risultato essere caratterizzato da un elevato grado di accuratezza e può essere utilizzato per simulare il processo di idrogenazione della CO₂ in metanolo.

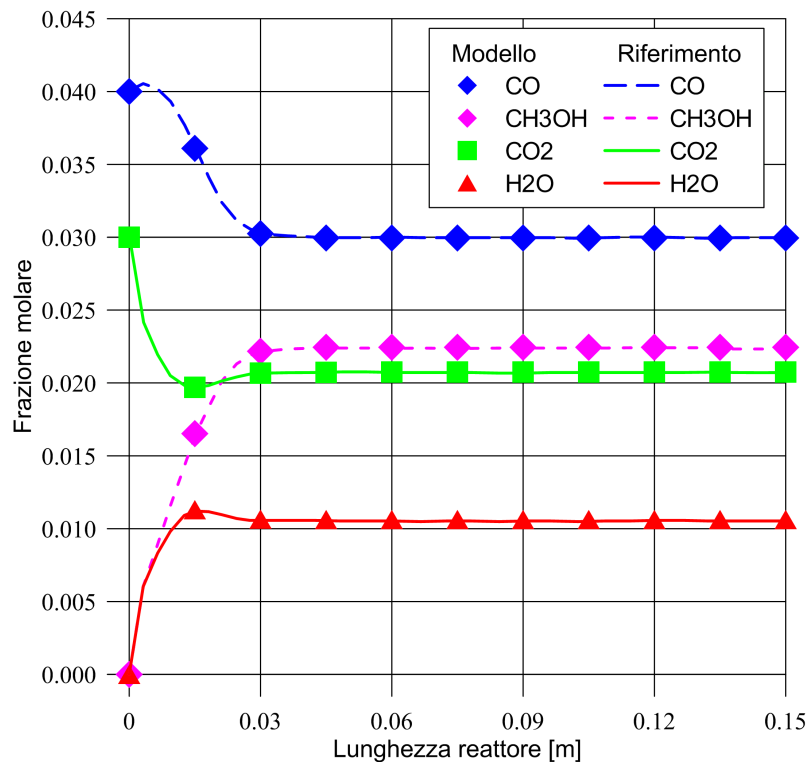


Figura 19. Confronto tra i risultati del modello e i dati di riferimento

3.3.4 Sintesi del dimetiletere: introduzione

Un altro importante processo PtL è quello di produzione del DME attraverso il successivo processo di deidratazione del metanolo. Il DME è un precursore fondamentale per la sintesi di numerosi composti organici. Con una temperatura di ebollizione di $-24,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, alle condizioni ambiente si trova allo stato gassoso. Tipicamente il DME viene stoccato allo stato liquido con una pressione di 5 bar [75–78].

Il processo di sintesi del DME è simile a quello del metanolo. Generalmente, il DME è prodotto dal syngas ottenuto da fonti fossili o dalla gassificazione delle biomasse. Il syngas viene convertito dapprima in metanolo e successivamente in DME in un processo a doppio o a singolo step. Nel primo processo, il metanolo prodotto dal gas di sintesi viene inviato a un secondo reattore catalitico in cui avviene il processo di deidratazione del metanolo secondo la reazione (3.64). Nel secondo processo, invece, la sintesi del metanolo e la sua deidratazione avvengono nello stesso reattore attraverso un catalizzatore bifunzionale $\text{Cu}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adatto ad entrambi i processi. Il processo a singolo step è possibile perché i due processi di sintesi avvengono nello stesso intervallo operativo di temperatura e pressione. Infatti, il DME viene prodotto a una pressione compresa tra 30 e 100 bar e a una temperatura compresa tra 210 e $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, analogamente a quanto avviene per il processo di sintesi del metanolo attraverso l'idrogenazione della CO_2 . La combinazione di questi due processi in un solo reattore permette una termodinamica di reazione più favorevole, e variando la composizione del catalizzatore è possibile ottenere un prodotto finale con un contenuto di DME dal 5% al 95% [79]. Il processo a singolo step richiede successivamente la separazione dei due prodotti, metanolo e dimetiletere, in una colonna di distillazione.

Le reazioni (3.64)-(3.66) rappresentano i principali meccanismi di reazione, e viene privilegiata l'una piuttosto che l'altra in funzione della composizione iniziale dei reagenti. La reazione (3.64) rappresenta il processo di deidratazione del metanolo.



Se il flusso in ingresso al reattore contiene principalmente monossido di carbonio e idrogeno, come nel caso del syngas, la reazione di riferimento è la (3.65). La CO_2 presente nei prodotti può essere riciclata nel flusso di syngas.



Nel caso in cui i reagenti siano invece composti da CO , CO_2 , e H_2 , le reazioni che prendono luogo sono la (3.60) e la (3.66).



Il processo convenzionale e più diffuso per la sintesi del DME è quello a due passaggi, utilizzato da aziende come Haldor Topsøe, Toyo Engineering, Oberon Fuels, BioDME e Lurgi. Il vantaggio principale è che un impianto di produzione di metanolo preesistente può essere facilmente modificato ed ampliato, semplicemente collegando una sezione di sintesi del DME all'impianto esistente con bassi costi, permettendo quindi di variare la produzione di metanolo e DME in base alle esigenze, semplicemente variando la portata di metanolo inviata al reattore di sintesi del DME. Un ulteriore beneficio della sintesi in due step è che il catalizzatore utilizzato per il DME è poco reattivo verso la reazione (3.60), da cui deriva una minore produzione di CO_2 durante il processo. Al contrario, il catalizzatore usato nel singolo step è molto attivo verso la (3.60) causando una maggiore produzione di CO_2 [70]. Per un processo di tipo power-to-X con l'obiettivo di ridurre la quantità di CO_2 immessa in atmosfera, la scelta più appropriata è quella che garantisce una

minore quantità di CO₂ prodotta durante il processo. Pertanto, il lavoro di ricerca in oggetto è stato svolto assumendo come riferimento per il processo di sintesi del DME il processo in due step.

3.3.5 Sintesi del dimetiletere: modello di simulazione in Aspen-Plus

La Figura 20 rappresenta il diagramma di flusso semplificato del modello Aspen Plus usato per lo studio della sintesi del DME.

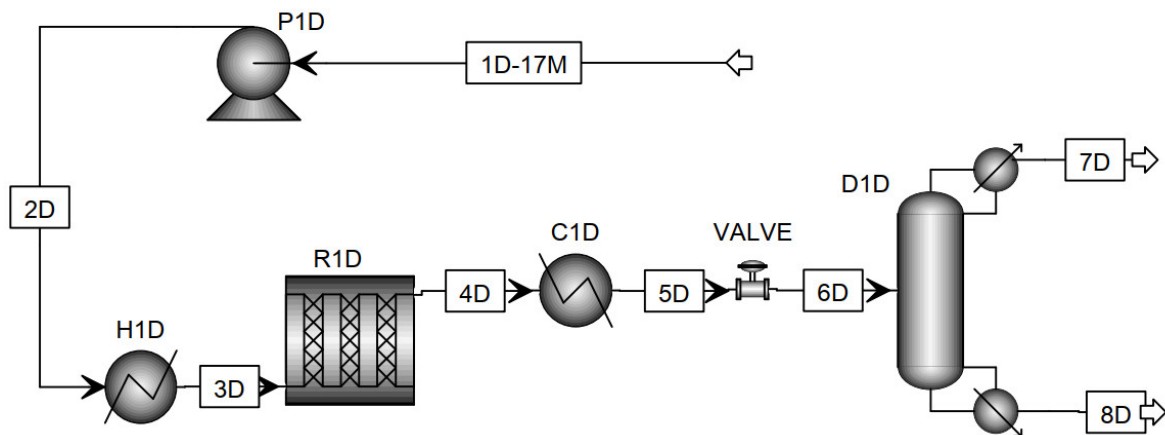


Figura 20. Schema funzionale semplificato della sezione di sintesi del DME

Il flusso di metanolo puro (1D-17M) viene portato alla pressione operativa del reattore cinetico tramite una pompa (P1D). Il metanolo viene successivamente riscaldato fino alla temperatura operativa in uno scambiatore di calore (H1D) e convertito in DME tramite la reazione di deidratazione. Alle condizioni imposte nel modello la conversione del metanolo è pressoché totale. La miscela di DME e acqua in uscita (4D) viene quindi raffreddata (C1D) e successivamente i suoi componenti vengono separati nella colonna di distillazione (D1D), ottenendo DME come distillato (7D) e acqua come condensato (8D).

Anche nella sezione di sintesi di DME è possibile effettuare un recupero termico che permette di ridurre la richiesta di energia termica dall'esterno. La Figura 21 mostra lo schema di Figura 20 modificato secondo i processi di integrazione termica introdotti nell'impianto.

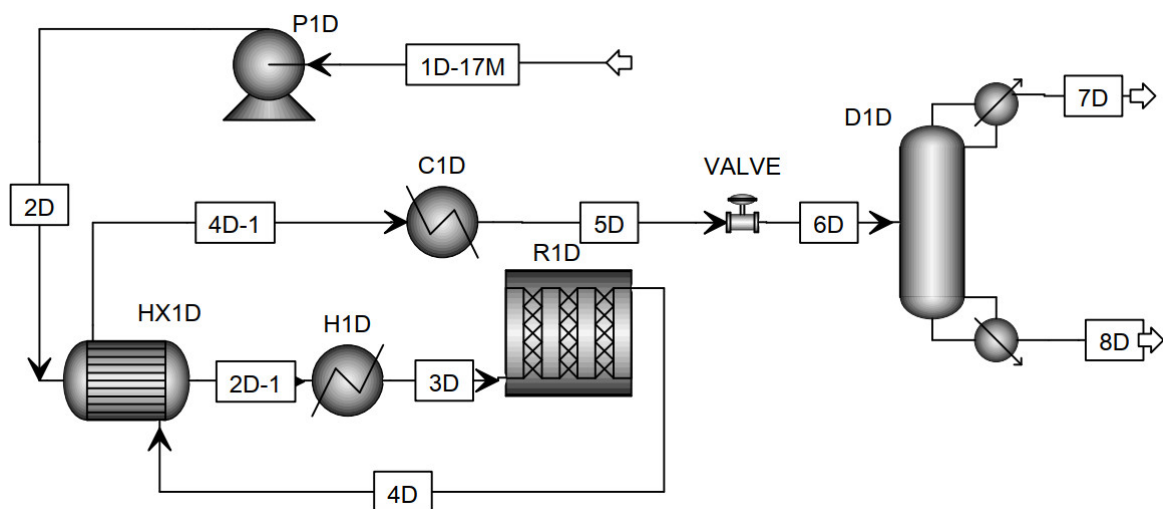


Figura 21. Schema funzionale semplificato della sezione di sintesi del DME con integrazione termica

L'energia termica posseduta dai prodotti ad alta temperatura (4D) viene utilizzata per preriscaldare parzialmente i reagenti in uno scambiatore di calore (HX1D). I reagenti preriscaldati (2D-1) vengono ulteriormente riscaldati fino alla temperatura operativa (H1D) a monte del reattore (R1D). Le restanti sezioni dell'impianto di sintesi del DME rimangono invariate rispetto allo schema senza integrazione termica mostrato in Figura 20.

3.3.6 Sintesi del metano: introduzione

Il processo di produzione di metano rinnovabile considerato in questo studio è basato sulla conversione in CH_4 di idrogeno rinnovabile da FER e CO_2 riciclata. La sintesi del metano avviene secondo la reazione di Sabatier per la conversione biologica di CO_2 in CH_4 , riportata in (3.67).



Tipicamente, il processo prevede un apporto di reagenti con un rapporto stechiometrico CO_2/H_2 pari a 1:4.

La CO_2 necessaria al processo di sintesi del metano può provenire da differenti processi. In particolare, nel processo in esame, si è fatto riferimento ad un processo in cui la CO_2 venga riciclata da un processo di upgrading di biogas, proveniente dalla digestione anaerobica delle biomasse, che produce anche esso metano in uscita. In Figura 22 è riportato un diagramma semplificato del processo di sintesi del metano considerato in questo studio.

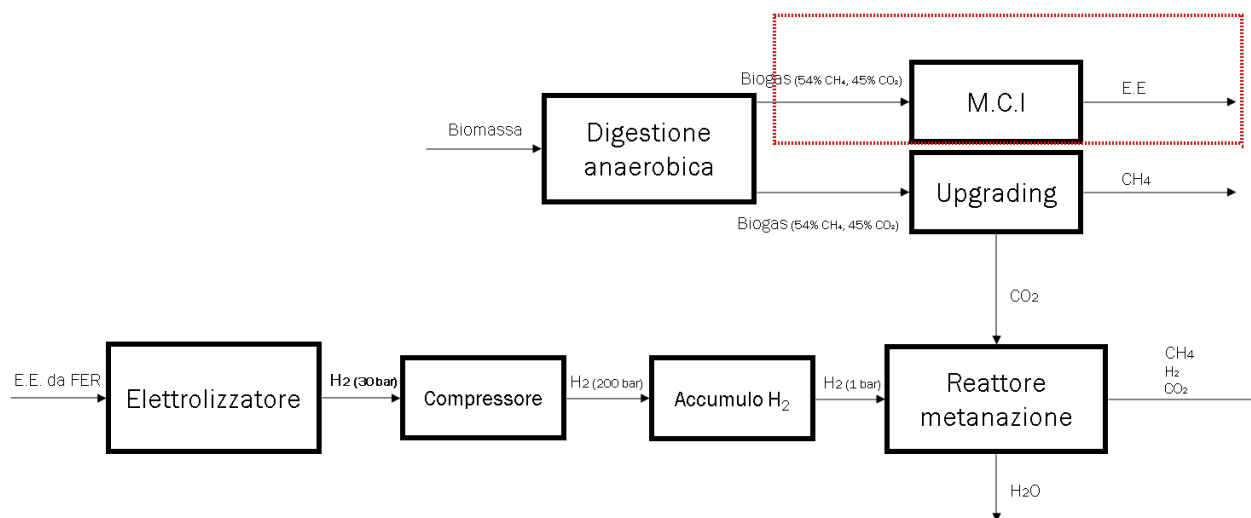


Figura 22. Diagramma a blocchi semplificato per la sintesi del metano dal processo di digestione anaerobica di biomasse

La biomassa viene convertita in biogas in un digestore anaerobico (54% CH_4 e 45% CO_2), utilizzato in parte in un motore a combustione interna e in parte in una sezione di upgrading per la raffinazione e produzione di CH_4 . Il processo di upgrading permette di recuperare il 98% della CO_2 presente nel biogas, la quale viene inviata a un reattore di metanazione per la reazione con l'idrogeno. L'idrogeno utilizzato nel processo viene prodotto da FER su elettrolizzatori PEM a 30 bar, compresso fino a 200 bar per l'accumulo e successivamente decompresso alla pressione ambiente per l'invio al biometanatore.

Il modello di simulazione del processo power-to-methane è al momento in fase di sviluppo e il modello verrà completato durante la successiva linea di attività LA-23.

3.4 Definizione degli indici di prestazione

Per la valutazione delle prestazioni delle sezioni e dei sistemi complessivi, nel corso della ricerca sono stati definiti degli indici di prestazione, espressi anche in alcuni casi come catene di rendimenti, che permettono di valutare il comportamento delle varie sezioni analizzate. Attraverso questi indici è stato possibile confrontare in modo oggettivo le prestazioni dei vari sottosistemi e degli impianti complessivi sia tra di essi sia con riferimento a simili impianti analizzati in letteratura da altri autori.

Gli indici di seguito presentati fanno riferimento principalmente ai processi di elettrolisi, di sintesi del metanolo e del dimetiletere, e al processo complessivo power-to-liquids per la conversione dell'energia elettrica rinnovabile nei due combustibili. Per il power-to-methane, essendo il modello ancora alle fasi iniziali di sviluppo, non sono stati definiti degli indici specifici. Infine, nell'ipotesi di studio di un processo power-to-power con conversione di energia da rinnovabili in combustibili e successiva riconversione in energia elettrica, è possibile definire sia degli indici di prestazione della sezione di produzione di energia elettrica che degli indici globali per la definizione del rendimento di *round-trip* dell'intero sistema di accumulo energetico.

Il rendimento del processo dell'elettrolisi dell'acqua è stato definito attraverso l'equazione (3.68). Al numeratore dell'equazione compare la potenza chimica dell'idrogeno ovvero il prodotto tra la portata di idrogeno in uscita dall'elettrolizzatore $\dot{m}_{H_2}$ e il suo potere calorifico inferiore LHV_{H_2} . Al denominatore invece compare la somma di P_{ele} , ovvero la potenza elettrica assorbita dall'elettrolizzatore, e $P_{BOP,ele}$ che rappresenta l'assorbimento energetico degli ausiliari.

$$\eta_{ele} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}{P_{ele} + P_{BOP,ele}} \quad (3.68)$$

Il rendimento della sezione di sintesi del metanolo (MSS, *methanol synthesis section*) è invece definito dall'equazione (3.69) come il rapporto tra la potenza chimica del metanolo sintetizzato e la potenza chimica dell'idrogeno in ingresso, sommata agli assorbimenti elettrici ($P_{BOP,MSS}$) e termici ($\dot{E}_{MSS}$) per il bilancio della sezione.

$$\eta_{MSS} = \frac{\dot{m}_{MeOH} \cdot LHV_{MeOH}}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2} + P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS}} \quad (3.69)$$

Per poter considerare le due sezioni connesse e in sinergia tra loro, e per ottenere delle correlazioni tra i rendimenti, sono stati definiti tre coefficienti intermedi. In particolare, è possibile definire il rendimento corretto della sezione di sintesi del metanolo $\eta_{MSS,C}$, definito analogamente al rendimento di gas freddo di un gassificatore come nell'equazione (3.70):

$$\eta_{MSS,C} = \frac{\dot{m}_{MeOH} \cdot LHV_{MeOH}}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}} \quad (3.70)$$

È stato inoltre definito un indice $\varphi_{ele,MSS}$ che rappresenta il rapporto tra la potenza entrante nella sezione di elettrolisi e la potenza totale fornita all'intero sistema power-to-liquids composto dai processi di elettrolisi e di sintesi (equazione (3.71)).

$$\varphi_{ele,MSS} = \frac{P_{ele} + P_{BOP,ele}}{P_{ele} + P_{BOP,ele} + P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS}} \quad (3.71)$$

L'indice $\varphi_{ele,MSS}$ sarebbe idealmente pari a 1 se la sezione di sintesi del metanolo non richiedesse potenza dall'esterno ($\dot{E}_{MSS} = 0, P_{BOP,MSS} = 0$).

Infine è stato definito un terzo indice ovvero il rendimento rettificato dell'elettrolizzatore $\eta_{ele,R,MSS}$ (equazione (3.72)), che rappresenta il rendimento che l'elettrolizzatore assumerebbe se fosse alimentato anche con la potenza entrante nella sezione di sintesi del metanolo, restituendo totalmente questa potenza alla stessa sezione del metanolo insieme all'idrogeno prodotto. Dal punto di vista fisico, significherebbe considerare l'elettrolizzatore e la sintesi del metanolo come un singolo blocco complessivo.

$$\eta_{ele,R,MSS} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2} + (P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS})}{P_{ele} + P_{BOP,ele} + (P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS})} \quad (3.72)$$

Infine, è stato definito un rendimento power-to-liquids $\eta_{ptL,MSS}$ (equazione (3.73)) come rapporto tra la potenza chimica del metanolo prodotto (effetto utile dell'intero processo) e la potenza fornita in tutti i processi di conversione considerati. Inoltre, la stessa equazione (3.73) può essere espressa come catena di rendimenti data dal prodotto dei vari termini definiti in questa trattazione.

$$\begin{aligned} \eta_{ptL,MSS} &= \frac{\dot{m}_{MeOH} \cdot LHV_{MeOH}}{P_{ele} + P_{BOP,ele} + P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS}} = \eta_{ele} \cdot \varphi_{ele,MSS} \cdot \eta_{MSS,C} = \\ &= \eta_{ele,R,MSS} \cdot \eta_{MSS} \end{aligned} \quad (3.73)$$

Equazioni analoghe a quelle appena descritte sono state definite anche per il processo di sintesi del dimetiletere. Per la loro definizione, la sezione di sintesi del DME è stata considerata come un'appendice della sezione di sintesi del metanolo in un processo a doppio step. L'equazione (3.74), per esempio, rappresenta il rendimento della sezione di sintesi del DME, calcolata tenendo conto sia del processo di produzione dell'idrogeno che di quello di sintesi del metanolo. Pertanto, tale rendimento è definito come il rapporto tra la potenza chimica del DME ($\dot{m}_{DME} \cdot LHV_{DME}$) e la potenza fornita nel sistema complessivo metanolo-DME, cioè la potenza chimica dell'idrogeno e il balance of plant della sezione di sintesi del metanolo ($P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS}$) e del DME ($P_{BOP,DSS} + \dot{E}_{DSS}$).

$$\eta_{DSS} = \frac{\dot{m}_{DME} \cdot LHV_{DME}}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2} + P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS} + P_{BOP,DSS} + \dot{E}_{DSS}} \quad (3.74)$$

Analogamente a quanto definito per la sintesi del metanolo, anche per la sezione di sintesi del DME si può definire un rendimento di gas freddo secondo l'equazione (3.75), come rapporto tra la potenza chimica del DME e quella dell'idrogeno.

$$\eta_{DSS,C} = \frac{\dot{m}_{DME} \cdot LHV_{DME}}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}} \quad (3.75)$$

L'equazione (3.76) è analoga alla (3.71) definita per la sintesi del metanolo, ed è il rapporto tra la potenza entrante nella sezione di elettrolisi e tutte le potenze entranti nella sezione complessiva power-to-liquids.

$$\varphi_{ele,DSS} = \frac{P_{ele} + P_{BOP,ele}}{P_{ele} + P_{BOP,ele} + P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS} + P_{BOP,DSS} + \dot{E}_{DSS}} \quad (3.76)$$

L'equazione (3.77) rappresenta il rendimento rettificato dell'elettrolisi per il sistema composto anche dalla sezione di sintesi del DME.

$$\eta_{ele,R,DSS} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2} + (P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS}) + (P_{BOP,DSS} + \dot{E}_{DSS})}{P_{ele} + P_{BOP,ele} + (P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS}) + (P_{BOP,DSS} + \dot{E}_{DSS})} \quad (3.77)$$

Infine, è stato definito un rendimento dell'intero processo power-to-liquids con l'equazione (3.78).

$$\begin{aligned} \eta_{PtL,DSS} &= \frac{\dot{m}_{DME} \cdot LHV_{DME}}{P_{ele} + P_{BOP,ele} + P_{BOP,MSS} + \dot{E}_{MSS} + P_{BOP,DSS} + \dot{E}_{DSS}} = \\ &= \eta_{ele} \cdot \varphi_{ele,DSS} \cdot \eta_{DSS,C} = \eta_{ele,R,DSS} \cdot \eta_{DSS} \end{aligned} \quad (3.78)$$

Anche per il processo di sintesi del DME i rendimenti intermedi definiti in precedenza permettono di ottenere una vera e propria catena di rendimenti che descrive il processo considerato nella sua globalità.

3.5 Casi studio e risultati

I modelli descritti nei paragrafi precedenti sono stati utilizzati per l'analisi di alcuni casi studio dei processi power-to-liquids per la produzione di metanolo e DME. L'acqua viene convertita in idrogeno e ossigeno in un elettrolizzatore (alcalino o a celle a ossidi solidi, a seconda del caso considerato) sfruttando energia elettrica da fonte rinnovabile. L'idrogeno e la CO₂ vengono compressi in due treni paralleli di compressori fino alla pressione operativa del processo di sintesi del metanolo. Dopo il processo di compressione idrogeno e anidride carbonica vengono riscaldati e, attraverso un catalizzatore, vengono convertiti in metanolo all'interno del reattore di sintesi. Il metanolo prodotto può essere stoccato in forma liquida alle condizioni ambiente o convertito in DME nell'apposito reattore di sintesi. I composti sintetizzati in questo processo possono essere accumulati e utilizzati successivamente. La Figura 23 riporta lo schema a blocchi semplificato del processo power-to-liquids per la produzione di metanolo e dimetiletere da idrogeno rinnovabile e CO₂ riciclata.

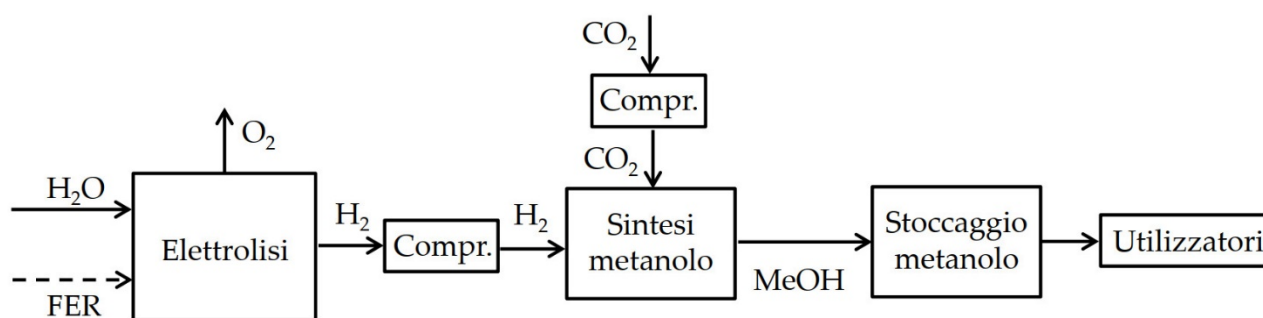


Figura 23. Diagramma a blocchi semplificato per la sintesi del metanolo e del dimetiletere

Come già anticipato, nello studio in oggetto è stato considerato il processo di sintesi del DME in doppio step, essendo quello più diffuso e commercialmente utilizzato.

Per il dimensionamento del sistema riportato in Figura 23 è stato utilizzato come riferimento l'impianto George Olah Plant della Carbon Recycling International [26,80], sito in Islanda e alimentato con energia completamente rinnovabile (idroelettrica e geotermica) proveniente dalla rete elettrica islandese. L'impianto prende il nome dal premio Nobel per la chimica George Olah [81] che, negli anni Duemila, teorizzò l'economia al metanolo. Il dimensionamento del sistema è stato effettuato con riferimento ad una portata di metanolo di 500 kg/h, pari a quella prodotta nell'impianto George Olah. A partire dalla portata di metanolo sono state calcolate le portate d'acqua, di idrogeno, e di CO₂ necessarie per ottenere 500 kg/h di metanolo. Circa 102 kg/h di idrogeno, che vengono sintetizzati a partire da 920 kg/h d'acqua, reagiscono in rapporto stechiometrico secondo la reazione (3.59) con circa 715 kg/h di anidride carbonica. Il metanolo può essere successivamente deidratato con la produzione di circa 360 kg/h di DME.

3.5.1 Elettrolisi alcalina

Come condizioni di riferimento per l'elettrolizzatore alcalino sono state fissate una pressione di 25 bar e una temperatura operativa di 65 °C. L'acqua in ingresso all'elettrolizzatore alcalino viene portata alla pressione operativa di 25 bar tramite una pompa. Il funzionamento ad alta pressione influisce in modo marginale sulle prestazioni dell'elettrolizzatore, aumentando la potenza assorbita, ma permette di ridurre notevolmente la potenza di compressione dell'idrogeno nelle fasi successive, nella fattispecie nella sezione di sintesi del metanolo. La maggior potenza assorbita dall'elettrolizzatore ad alta pressione risulta infatti inferiore rispetto alla potenza che si risparmia nel successivo processo di compressione. L'acqua viene preriscaldata alla temperatura operativa sfruttando il calore prodotto dall'elettrolizzatore per effetto Joule senza il ricorso a fonti esterne di energia termica. Per produrre la quantità di idrogeno (102 kg/h) necessaria al processo di sintesi del metanolo, l'elettrolizzatore richiede una potenza elettrica pari a circa 4,7 MW. Gli assorbimenti energetici degli ausiliari sono molto limitati e legati esclusivamente alla pompa per la circolazione dell'acqua. Essendo il potere calorifico inferiore dell'idrogeno pari a 120,0 MJ/kg, la potenza chimica del flusso di idrogeno in uscita è pari a circa 3,4 MW.

In Figura 24 sono riportate le curve caratteristiche della potenza e del rendimento in funzione della temperatura, parametrizzate rispetto alla pressione.

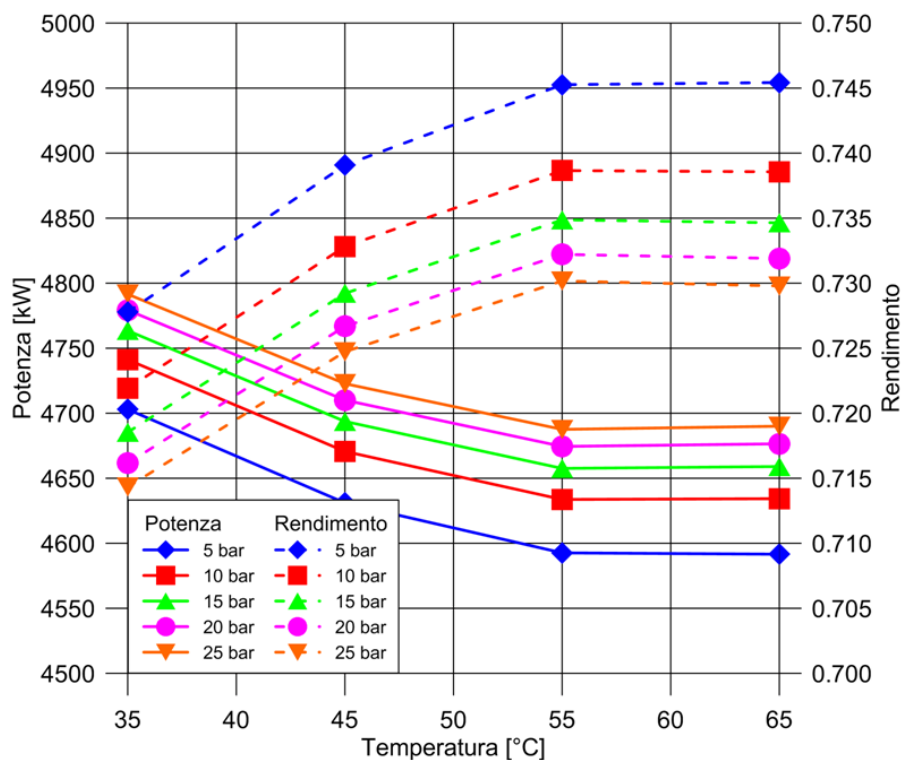


Figura 24. Curve caratteristiche elettrolizzatore alcalino

Dalla Figura 24 emerge come un incremento della temperatura operativa, soprattutto per bassi valori della stessa, riduca la potenza richiesta per il funzionamento dell'elettrolizzatore, incrementando conseguentemente il rendimento. L'aumento di potenza con la pressione è più contenuto, soprattutto a pressioni elevate. Incrementando la potenza operativa da 5 a 25 bar, la potenza richiesta dall'elettrolizzatore aumenta di circa 100 kW, approssimativamente il 2% del suo valore assoluto. Come già specificato in precedenza, la riduzione del rendimento e l'aumento della potenza assorbita nell'ipotesi di funzionamento a 25 bar hanno un peso inferiore rispetto al successivo risparmio di potenza nella sezione di sintesi del metanolo.

3.5.2 Elettrolisi ad ossidi solidi

Per l'elettrolizzatore SOE sono state fissate come condizioni operative la pressione ambiente e una temperatura pari a 839 °C. Assumendo questo valore di temperatura operativa si ottengono per la SOE condizioni di tensione termo-neutra, e conseguentemente non è richiesta nessuna fornitura o rimozione di energia termica dalla SOE. Infatti, in condizioni termo-neutre il calore prodotto per effetto Joule all'interno della SOE è esattamente uguale a quello richiesto dall'elettrolizzatore, e il bilancio termico del processo di elettrolisi è automaticamente soddisfatto. Per valori di tensione inferiori a quella termo-neutra, la SOE lavorerà in condizioni endotermiche, richiedendo energia termica dall'esterno, mentre per valori superiori la cella produce più energia termica di quanto necessario alla chiusura del bilancio energetico. Ne consegue che l'energia fornita in eccesso viene convertita da una forma di alta qualità (energia elettrica) a una forma di bassa qualità (energia termica). La pressione operativa è stata imposta pari a quella ambiente perché nel caso delle SOE, il funzionamento ad alte pressioni ha un effetto trascurabile sulle curve caratteristiche ma, invece, comporta l'insorgenza di problemi legati alla struttura ceramica della cella, con l'instaurazione di gradienti di pressione che potrebbe causare rotture nel materiale utilizzato. Inoltre, alte pressioni operative comportano un aumento della complessità del sistema, riducendo l'affidabilità, senza un reale vantaggio in termini di prestazioni [82,83]. Il fattore di utilizzazione dell'acqua è stato imposto pari a 0,85. La quantità di

acqua in ingresso alla sezione di elettrolisi risulta essere pari a 920 kg/h, ma a causa del fattore di utilizzazione dello 0,85, è necessario computare anche la porzione d'acqua non reagita e separata dall'idrogeno (143 kg/h) che viene ricircolata e miscelata alla carica fresca in ingresso all'elettrolizzatore. Globalmente, quindi, la quantità d'acqua che deve essere riscaldata fino alle condizioni operative della SOE è pari a circa 1060 kg/h.

Per chiarezza, in Figura 25 viene replicato lo schema semplificato del modello di elettrolisi SOE utilizzato in ambiente Aspen già riportato in Figura 15.

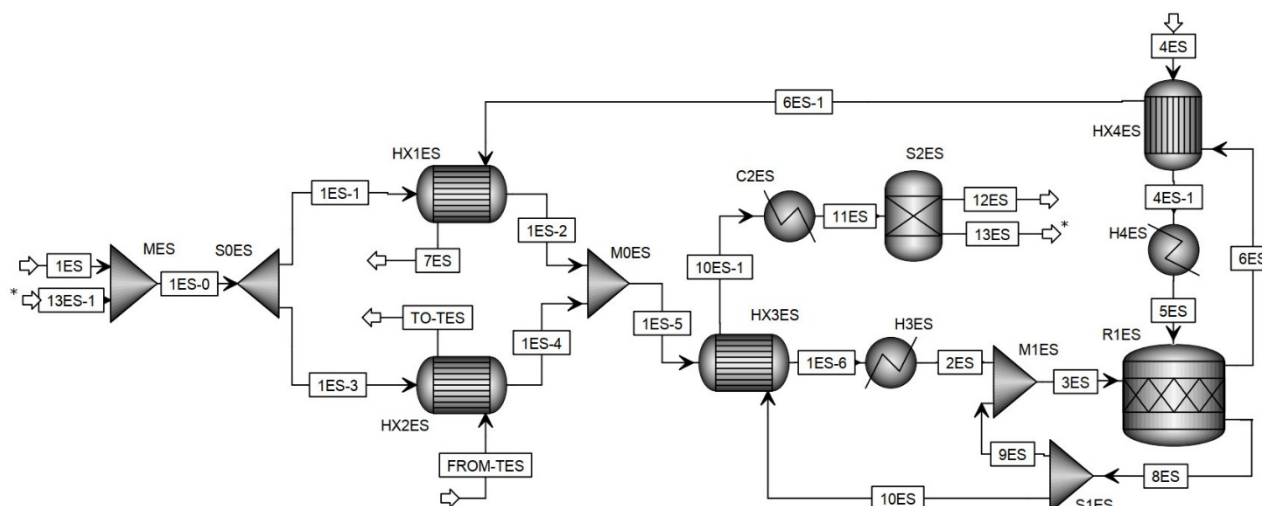


Figura 25. Schema funzionale semplificato per l'elettrolizzatore SOE con integrazioni termiche

Dal lato dell'anodo l'aria in ingresso (4ES) viene riscaldata (HX4ES) dalla temperatura ambiente fino a 789 °C (avendo fissato un ΔT minimo di 50 °C nello scambiatore di calore). Il processo di riscaldamento sfrutta l'energia termica posseduta dai gas caldi in uscita (6ES) dall'elettrolizzatore permettendo con questa scelta di risparmiare 265 kW di potenza termica, altrimenti fornita dall'esterno. Avendo imposto un ΔT minimo nello scambiatore, è necessario fornire in un successivo riscaldatore elettrico (H4ES) ulteriori 18,7 kW per completare il riscaldamento da 789 a 839 °C. Dal lato del catodo, l'acqua in ingresso (1ES-0) viene preriscaldata, vaporizzata e surriscaldata. Una porzione dell'acqua (1ES-1), pari a 249 kg/h (su un totale di 1062 kg/h), viene preriscaldata e vaporizzata sfruttando il calore residuo dei gas caldi anodici (6ES-1), permettendo il recupero di 179 kW. La restante porzione d'acqua (1ES-3), pari a 813 kg/h, viene preriscaldata e vaporizzata in uno scambiatore di calore (HX2ES), con una richiesta di potenza termica pari a 583 kW. Questo calore, generalmente fornito da una fonte esterna, può essere recuperato da un altro processo come calore di scarto, permettendo una riduzione dei consumi complessivi e un incremento del rendimento complessivo del processo (ad esempio nel caso di integrazione con un sistema di accumulo della energia termica dallo scarico di un sistema di produzione elettrica). Infine, sfruttando l'energia termica dei gas caldi catodici (10ES), il vapore saturo viene surriscaldato fino a 673 °C in un altro scambiatore di calore (HX3ES), con un recupero pari a 348 kW di energia termica. Ulteriori 113 kW sono necessari per completare il surriscaldamento fino a 839 °C attraverso un riscaldatore elettrico (H4ES). L'elettrolizzatore SOE assorbe complessivamente una potenza di circa 3,5 MW per produrre i 102 kg/h di idrogeno richiesti.

3.5.3 Sintesi metanolo

La sezione di sintesi del metanolo, come ampiamente descritto precedentemente, è composta da due blocchi principali:

- ✓ il reattore cinetico per l'idrogenazione della CO₂ in metanolo,
- ✓ la colonna di distillazione per la separazione e purificazione dei prodotti [71].

All'interno del reattore sono state implementate le tre reazioni fondamentali di questo processo che hanno luogo nel reattore cinetico, ovvero: a) l'idrogenazione del monossido di carbonio (3.79), b) l'idrogenazione della CO₂ (3.80) e c) la reverse water gas shift reaction (3.81).



Poiché queste tre equazioni sono linearmente dipendenti, le ultime due sono sufficienti per descrivere il processo di conversione del metanolo [72]. Il modello cinetico LHHW è stato implementato in un reattore RPlug in ambiente Aspen Plus. In Tabella 12 sono riassunti i parametri principali della sezione di sintesi del metanolo, con in particolare, le dimensioni geometriche del reattore, le caratteristiche del catalizzatore e le condizioni operative in termini di temperatura e pressione.

Tabella 12. Parametri della sezione di sintesi del metanolo	
Parametro	Valore
Reattore	RPlug adiabatico
Numero tubi	34
Lunghezza tubi [m]	12,2
Diametro reattore [mm]	37,5
Rapporto di vuoto reattore	0,4
Densità catalizzatore [kg/m ³]	1775
Temperatura ingresso [°C]	210
Pressione operativa [bar]	65
Densità catalizzatore [kg/m ³]	1775
Portata idrogeno [kg/h]	102
Portata anidride carbonica [kg/h]	715
Portata metanolo [kg/h]	500

Il reattore è costituito da 34 tubi di 12,2 m di lunghezza e di 0,0375 m di diametro. Il rapporto di vuoto del letto è stato fissato pari a 0,4 e la densità delle particelle è di 1775 kg/m³ [71].

La Figura 26 mostra lo schema funzionale semplificato della sezione di sintesi del metanolo in ambiente Aspen-Plus, comprese le integrazioni termiche effettuate all'interno della stessa sezione.

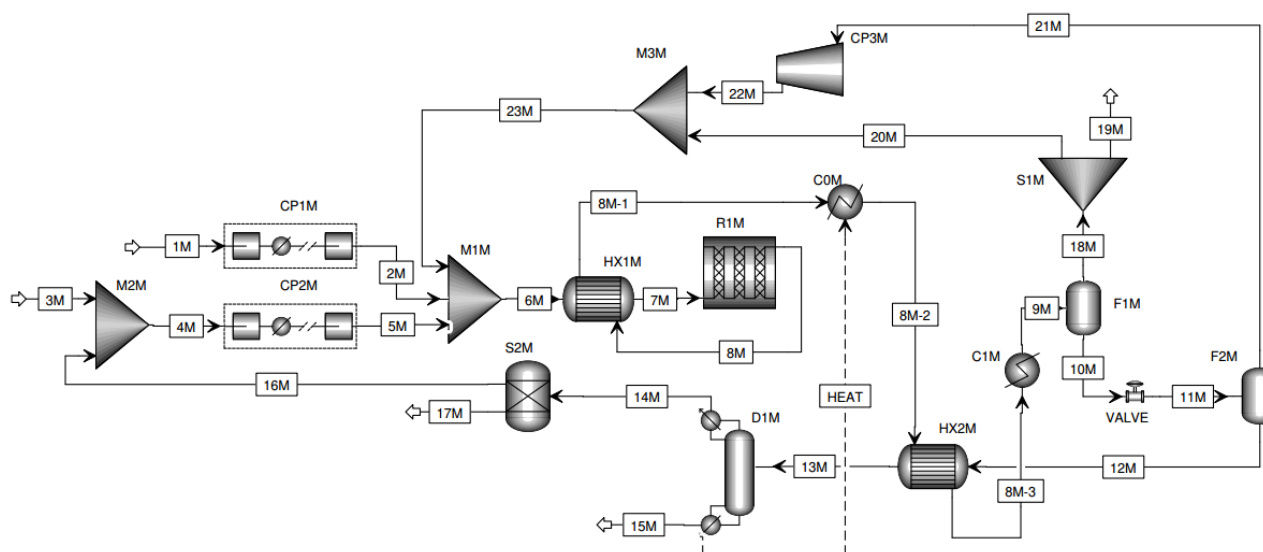


Figura 26. Diagramma di flusso semplificato per la sintesi del metanolo con integrazione termica

Sia l'idrogeno (1M) che la CO₂ (4M) vengono compressi in un treno di compressori (CP1M e CP2M, rispettivamente) alle condizioni di pressione definite nel reattore, pari a 65 bar. La configurazione dei compressori dell'idrogeno dipende dall'elettrolizzatore scelto. Poiché quello alcalino opera a 25 bar, per raggiungere la pressione finale di 65 bar è sufficiente un solo compressore. Nel caso dell'elettrolisi SOE, che viene effettuata a pressione ambiente, sono necessari, invece, tre compressori inter-refrigerati (con temperatura di raffreddamento imposta pari a 38 °C) per raggiungere la pressione di 65 bar. I compressori dell'idrogeno assorbono 51 kW nel caso della configurazione basata sull'elettrolizzatore alcalino, e 183 kW nel caso della configurazione basata sull'elettrolizzatore SOE. I compressori dell'anidride carbonica assorbono 75 kW in entrambe le configurazioni.

L'idrogeno (2M) e la CO₂ (5M), dopo essere stati compressi, vengono preriscaldati nello scambiatore di calore HX1M fino a 210 °C, prima di entrare nel reattore adiabatico (R1M), in cui la temperatura, a causa delle reazioni esotermiche, aumenta fino a 290 °C. I prodotti del reattore (8M) vengono raffreddati, recuperando calore attraverso diversi processi:

- ✓ preriscaldando i reagenti (6M),
- ✓ fornendo calore al processo di reboiling della colonna di distillazione (HEAT entrante nello scambiatore C0M),
- ✓ preriscaldando il metanolo grezzo (*crude methanol*, 12M) fino a 80 °C a monte della colonna di distillazione D1M.

Il calore residuo contenuto nei prodotti del reattore (8M-3) è a bassa temperatura e di conseguenza difficilmente sfruttabile, pertanto viene semplicemente rimosso in un raffreddatore (C1M). All'uscita del reattore, tramite due flash (F1M ed F2M) le specie non reagite e i gas incondensabili vengono separati dalla miscela di acqua e metanolo. La miscela abbandona il secondo flash (F2M) allo stato liquido (48.7%_{vol.} metanolo e 49.4%_{vol.} acqua). Da un'analisi delle prestazioni della sezione emerge come le condizioni ottimali siano pari a 50 °C e a 65 bar per il primo flash (F1M) e a 22 °C e 1,2 bar il secondo flash (F2M). Una valvola permette la laminazione del flusso 10M fino alle condizioni desiderate. I gas rilasciati nei due flash (18M e 21M) vengono riciclati all'ingresso della sezione e mescolati con la carica fresca composta da idrogeno e CO₂. Una parte pari all'1% viene eliminato come gas di spurgo per ridurre l'accumulo di inerti e gas indesiderati all'interno del circuito.

Prima che la miscela di metanolo e acqua (12M) raggiunga la colonna di distillazione (D1M), deve essere riscaldata fino alla temperatura di 80 °C [71]. Nella colonna avviene la separazione dell'acqua dal metanolo, ottenendo un distillato composto al 96,4%_{vol.} di metanolo e al 3,6%_{vol.} di CO₂. Il distillato (14M) viene poi raffreddato per condensare il metanolo e favorire l'ulteriore separazione della CO₂ residua (16M), che può essere ricircolata all'ingresso della sezione, per essere mescolata con la carica fresca (3M).

La configurazione utilizzata e l'integrazione con i vari flussi permette di ridurre notevolmente la richiesta energetica della sezione di sintesi del metanolo. I prodotti del reattore, raffreddati da 285 a 163 °C permettono di recuperare 430 kW di potenza termica, riscaldando i reagenti in ingresso. I prodotti vengono raffreddati ulteriormente fino a 120 °C, fornendo il calore di reboiling alla colonna di distillazione e permettendo un recupero termico pari a 240 kW. In C1M i prodotti vengono raffreddati fino ad una temperatura (100 °C) tale che il successivo processo di laminazione da 65 a 1.2 bar garantisca il raggiungimento di una temperatura in uscita di 22 °C. Gli stessi prodotti permettono il riscaldamento del metanolo grezzo da 22 °C a 80 °C, permettendo un recupero di ulteriori 180 kW (HX2M). Infine, ulteriori 330 kW a bassa temperatura e difficilmente sfruttabili vengono rimossi nel blocco C1M prima che i prodotti (9M) entrino nel primo flash.

La Tabella 13 riassume le caratteristiche di progetto della colonna di distillazione del metanolo.

Tabella 13. Parametri operativi della colonna di distillazione del metanolo	
Parametro	Metanolo
Pressione operativa [bar]	1,01
Numero di stadi	37
Stadio di alimentazione	24th
Rapporto ricircolo (molare)	1,2
Rapporto condensato/alimentazione (molare)	0,5
Rapporto distillato/alimentazione (molare)	N/A

3.5.4 Sintesi DME

A seconda delle esigenze dell'utilizzatore finale, tramite la configurazione a doppio step è possibile facilmente scegliere la quantità di metanolo da convertire in DME. Anche nella sezione di sintesi del DME i due blocchi principali sono un reattore di tipo cinetico e una colonna di distillazione. Il DME è sintetizzato secondo la reazione (3.82):



La reazione catalitica ha luogo su un catalizzatore amorfo di alluminio trattato con 10,2% di silice [72]. La temperatura di ingresso al reattore è pari a 250 °C mentre la pressione operativa è fissata a 17 bar, condizioni che riducono l'influenza di reazioni indesiderate e garantiscono un reattore cineticamente controllato [72]. Il modello del reattore è stato sviluppato utilizzando la *power-law* riportata in Al-Malah [72]. Il modello, implementato in un reattore RPlug composto da 27 tubi di 12,2 m di lunghezza e 0,0375 m di diametro, con un rapporto di vuoto di 0,5 e una densità del catalizzatore di 4000 kg/m³ [72]. Un impianto di sintesi del DME con queste caratteristiche assicura la conversione di 500 kg/h di metanolo in circa 360 kg/h di DME.

La Figura 27 mostra uno schema semplificato della sezione di sintesi e purificazione del DME.

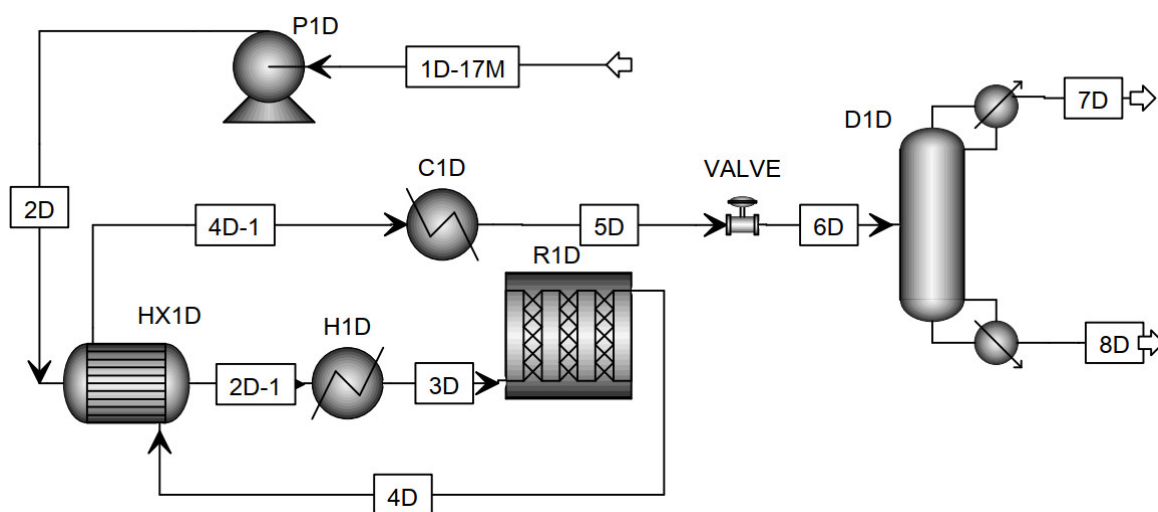


Figura 27. Schema funzionale semplificato della sezione di sintesi del DME con integrazione termica

Il metanolo (1D-17M) lascia la sezione di sintesi a circa 60 °C e a pressione atmosferica (stato liquido). Tramite una pompa (P1D) e un processo di riscaldamento (HX1D e H1D) il metanolo raggiunge le condizioni operative del reattore (R1D). Poiché la reazione di deidratazione del metanolo è fortemente esotermica, la temperatura dei prodotti aumenta sensibilmente fino a circa 400 °C, temperatura limite oltre cui si verifica la disattivazione del catalizzatore [72]. I prodotti del reattore (4D), composti al 50% da DME e al 50% da acqua, con tracce di metanolo, vengono prima raffreddati fino a 116 °C (HX1D), con un recupero di circa 190 kW. La potenza termica recuperata nello scambiatore di calore HX1D permette il preriscaldamento del metanolo in ingresso (2D) da 60 a 236 °C. I prodotti del reattore, dopo essere stati raffreddati (4D-1) dal metanolo in ingresso, vengono ulteriormente raffreddati fino a 82 °C in un refrigeratore (C1D) per evitare l'evaporazione durante il successivo processo di laminazione che nella valvola riduce la loro pressione da 17 a 10 bar. Per completare il processo di riscaldamento del metanolo da 236 a 250 °C sono necessari altri 4 kW, che vengono forniti attraverso un riscaldatore elettrico (H1D). La colonna di distillazione (D1D) garantisce infine la separazione completa del DME (distillato, 7D) dall'acqua (condensato, 8D), con una purezza del 99,99%. Il calore richiesto per il processo di reboiling è pari a 178 kW. Il DME fuoriesce dalla colonna di distillazione a 43 °C e 9,5 bar, viene raffreddato fino a 30 °C per essere accumulato allo stato liquido.

La Tabella 14 riassume i valori di progetto usati per la colonna di distillazione del DME.

Tabella 14. Parametri operativi della colonna di distillazione del DME	
Parametro	Dimetiletere
Pressione operativa [bar]	9,5
Numero di stadi	15
Stadio di alimentazione	6°
Rapporto ricircolo (molare)	3,3
Rapporto condensato/alimentazione (molare)	N/A
Rapporto distillato/alimentazione (molare)	0,5

3.5.5 Indici di prestazione

In Tabella 15 sono riassunte le potenze elettriche e termiche scambiate nelle varie sezioni dell'impianto Power-to-Liquids e utilizzate per il calcolo degli indici di prestazione. Sono stati considerati tre diversi casi per

il processo di elettrolisi per analizzare quanto il recupero di calore permetta di migliorare il rendimento complessivo del processo:

- ✓ elettrolizzatore alcalino,
- ✓ elettrolizzatore ad alta temperatura SOE senza integrazione termica,
- ✓ elettrolizzatore ad alta temperatura SOE con integrazione termica.

Tabella 15. Potenze per il calcolo delle prestazioni				
Sezione	Processo	Alcalino	SOE	
Elettrolisi	$\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}$	3395	3395	kW
	P_{ele}	4690	3518	kW
	$P_{BOP,ele} (a)^*$	0,9	714	kW
	$P_{BOP,ele} (b)^*$	0,9	132	kW
Sintesi metanolo	$\dot{m}_{MeOH} \cdot LHV_{MeOH}$	2768	2768	kW
	$\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}$	3395	3395	kW
	$P_{BOP,MSS}$	126	322	kW
	$\dot{E}_{MSS}$	0	0	kW
Sintesi dimetiletere	$\dot{m}_{DME} \cdot LHV_{DME}$	2889	2889	kW
	$\dot{m}_{MeOH} \cdot LHV_{MeOH}$	2768	2768	kW
	$P_{BOP,DSS}$	0,3	0,3	kW
	$\dot{E}_{DSS}$	181	181	kW
*(a) senza integrazione termica; (b) con integrazione termica				

I due elettrolizzatori, alcalino e SOE, assorbono rispettivamente circa 4,7 MW e 3,5 MW per produrre 102 kg/h di idrogeno corrispondenti a una potenza chimica di circa 3,4 MW. Dato il funzionamento a bassa temperatura, nel caso di utilizzo di un elettrolizzatore alcalino l'assorbimento di potenza è maggiore rispetto a quanto accade con un SOE ad alta temperatura e alta efficienza. D'altra parte, poiché i flussi in ingresso alla SOE devono essere portati alla temperatura operativa, una quantità significativa di potenza termica, pari a 714 kW, deve essere fornita nel processo a tale scopo. Se una considerevole porzione di questa potenza termica, principalmente richiesta dalla vaporizzazione dell'acqua in ingresso alla SOE, fosse fornita da una fonte interna a medio/bassa temperatura, si potrebbe ridurre l'apporto complessivo di energia termica da fonte esterna a soli 132 kW.

La sezione di sintesi del metanolo sfrutta l'idrogeno proveniente dalla sezione di elettrolisi per produrre una portata di metanolo pari a 500 kg/h, corrispondente ad una potenza chimica del metanolo in uscita pari a 2,8 MW. Il *balance of plant* della sezione di sintesi del metanolo presenta una maggiore richiesta di energia nell'ipotesi di integrazione con il processo di elettrolisi SOE perché l'idrogeno deve essere compresso dalla pressione atmosferica a quella operativa del reattore, mentre nel caso di elettrolizzatore alcalino, l'idrogeno è già disponibile ad alta pressione, e pertanto gli assorbimenti energetici computati sono quelli associati alla pompa integrata con l'elettrolizzatore, decisamente inferiori.

La sezione di sintesi del DME non mostra differenze in funzione della scelta della tipologia di elettrolizzatore: in entrambi i casi la potenza chimica del DME prodotto è pari a 2,9 MW con un assorbimento di potenza termica pari a 181 kW.

In Tabella 16 sono riassunti i valori dei principali indici di prestazione dei due processi power-to-methanol e power-to-DME studiati in questa linea di attività. A partire dai valori delle potenze termiche ed elettriche

riportati in Tabella 15, sono stati calcolati i rendimenti delle varie sezioni e dei sistemi power-to-liquids complessivi.

Tabella 16. Prestazioni dei sistemi analizzati							
Power-to-methanol				Power-to-DME			
Rendimento	Alcalino	SOE (a*)	SOE (b*)	Rendimento	Alcalino	SOE (a*)	SOE (b*)
$\eta_{ele,a}$	0,724	0,802	0,930	$\eta_{ele,a}$	0,724	0,802	0,930
η_{MSS}	0,786	0,745	0,745	η_{DSS}	0,780	0,741	0,741
$\eta_{MSS,C}$	0,815	0,815	0,815	$\eta_{DSS,C}$	0,851	0,851	0,851
$\varphi_{ele,MSS}$	0,974	0,929	0,919	$\varphi_{ele,DSS}$	0,938	0,894	0,879
$\eta_{ele,R,MSS}$	0,731	0,816	0,936	$\eta_{ele,R,DSS}$	0,741	0,823	0,939
$\eta_{PtL,MSS}$	0,575	0,608	0,697	$\eta_{PtL,DSS}$	0,578	0,610	0,696

*(a) senza integrazione termica; (b) con integrazione termica

Dalla Tabella 16 emerge come il rendimento del processo di elettrolisi ad alta temperatura (0,802) sia notevolmente superiore a quello del processo di elettrolisi alcalino (0,724) e aumenta ulteriormente (0,930) quando si ha la possibilità di recuperare il calore di scarto da un altro processo.

Il rendimento della sezione di sintesi del metanolo è legato anche al processo di elettrolisi in relazione alla pressione alla quale l'idrogeno è reso disponibile, infatti nel caso di elettrolisi alcalina ad alta pressione la potenza di compressione risulta minore. Pertanto, η_{MSS} risulta essere pari a 0,786 nel caso di integrazione con elettrolizzatore alcalino e a 0,745 nel caso di integrazione con elettrolizzatore SOE.

I tre indici di performance intermedi ($\eta_{x,C}$, $\varphi_{ele,x}$, $\eta_{ele,R,x}$) sono funzione della tipologia di processo e delle soluzioni considerate.

Infine, sono stati calcolati i rendimenti complessivi dei processi power-to-liquids sia per il processo power-to-methanol sia per il processo concatenato power-to-DME. Si nota come i rendimenti complessivi per la produzione di metanolo e dimetiletere siano pressoché identici. Nonostante sia stato introdotto il processo aggiuntivo di conversione del metanolo in DME, grazie al maggior potere calorifico inferiore del DME e alla piccola richiesta energetica della sezione di sintesi del DME, i due processi praticamente si equivalgono dal punto di vista del rendimento complessivo. In particolare, il sistema integrato con il processo di elettrolisi alcalina presenta un rendimento del processo complessivo η_{MSS} pari al 57,5%, mentre il processo integrato con l'elettrolisi ad ossidi solidi mostra un rendimento del 60,8% senza integrazione termica e raggiunge il 69,7% con integrazione termica.

I risultati ottenuti in questo studio sono in linea con quanto riportato da numerosi autori in letteratura per processi power-to-X simili. Diversi autori [19,84–92] hanno analizzato sistemi power-to-X eterogenei sia dal punto di vista del processo che dal punto di vista dei prodotti ottenuti. Tipici valori di rendimento vanno dal 36 al 70% a seconda del processo considerato.

4 Conclusioni

L'attività di ricerca oggetto di questo rapporto si inquadra all'interno della linea di attività LA-22 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – fase preliminare".

La ricerca ha riguardato i processi innovativi di riutilizzo dell'anidride carbonica e di accumulo dell'energia elettrica da fonti rinnovabili attraverso le tecnologie power-to-gas/liquids. In particolare, sono state analizzate nel dettaglio le tecnologie power-to-methanol e power-to-DME. Le tecnologie Power-to-X sfruttano l'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili per la produzione di idrogeno verde e la conversione di CO₂ sequestrata da altri processi o, eventualmente in futuro, direttamente dall'atmosfera.

I risultati ottenuti, in linea con quanto atteso dai lavori presenti in letteratura, sottolineano come l'uso di energia da FER accoppiata al riciclo della CO₂ possa permettere una produzione di combustibili e specie chimiche rinnovabile con il potenziale di ridurre l'utilizzo delle fonti fossili e conseguentemente la quantità di CO₂ immessa in atmosfera. In particolare, il rendimento del processo power-to-liquid si attesta a poco meno del 58% se integrato con l'elettrolisi alcalina, mentre cresce con l'elettrolisi ad ossidi solidi, grazie alla quale si raggiunge un rendimento che sfiora il 70% qualora si effettui l'integrazione termica.

Quando l'idrogeno prodotto è di tipo verde, infatti, è possibile creare un ciclo chiuso del carbonio con processi di produzione che possono ridurre fino al 90-99% le emissioni di CO₂ e creare, perfino, un ciclo a emissione netta negativa.

L'attività di ricerca futura è indirizzata verso l'analisi di processi Power-to-X alimentati da carichi rinnovabili effettivi per verificare il funzionamento dei sistemi power-to-X all'interno di uno scenario reale. In particolare, si prevede di integrare il sistema anche con elettrolizzatori di tipo PEM, che attualmente sono gli elettrolizzatori maggiormente in grado di seguire precisamente i profili di produzione delle fonti rinnovabili, grazie ai tempi di risposta estremamente piccoli. Questo nuovo approccio è già in fase di studio con lo sviluppo di nuovi modelli e l'analisi di ulteriori casi studio basati sul profilo di energia rinnovabile disponibile in Sardegna. In questo contesto, l'energia elettrica da FER (principalmente eolico) che verrebbe sprecata tramite *curtailment* può essere sfruttata per la produzione di idrogeno da utilizzare all'interno di una hydrogen valley/island basata sia sull'utilizzo diretto dell'idrogeno, per scopi energetici e nei trasporti, sia sulla produzione di combustibili alternativi e rinnovabili quali metanolo, DME, metano e biometano.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] European Climate Change Programme | Climate Action n.d. https://ec.europa.eu/clima/policies/eccp_en (accessed April 5, 2019).
- [2] First European Climate Change Programme | Climate Action n.d. https://ec.europa.eu/clima/policies/eccp/first_en (accessed April 5, 2019).
- [3] Second European Climate Change Programme | Climate Action n.d. https://ec.europa.eu/clima/policies/eccp/second_en (accessed April 5, 2019).
- [4] UNFCCC. United Nations Framework Convention on Climate Change 1992;20481.
- [5] Gao Y, Gao X, Zhang X. The 2 °C Global Temperature Target and the Evolution of the Long-Term Goal of Addressing Climate Change—From the United Nations Framework Convention on Climate Change to the Paris Agreement. *Engineering* 2017;3:272–8. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.01.022>.
- [6] Paris Agreement | Climate Action n.d. https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en (accessed April 5, 2019).
- [7] European Commission. A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050 - Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European and Social Committee and the Committee of the Regions. 2011.
- [8] Low Carbon Technologies n.d. https://ec.europa.eu/clima/policies/innovation-fund_en (accessed April 5, 2019).
- [9] European Commission. A Clean Planet for all. A European strategic long-term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy - Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European and Social Committee and the Committee. 2018.
- [10] 2050 Energy Strategy - European Commission n.d. <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2050-energy-strategy> (accessed April 5, 2019).
- [11] European Commission. Energy Roadmap 2050 - Impact assessment and scenario analysis - Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European and Social Committee and the Committee of the Regions. 2012.
- [12] Hoegh-Guldberg O, Jacob D, Taylor M, Bindi M, Brown S, Camilloni I, et al. Impacts of 1.5°C of Global Warming on Natural and Human Systems. *Glob. Warm. 1.5 °C*, 2018.
- [13] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change: Working Group III Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report. 2014. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415416>.
- [14] da Silva Veras T, Mozer TS, da Costa Rubim Messeder dos Santos D, da Silva César A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:2018–33. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.219>.
- [15] Wuebben P. Renewable methanol: A Tera-Watt-Hour Scale Renewable Power and Energy Strategy. Oppor Challenges Methanol as a Glob Energy Carr - Stanford Univ 2017. https://ngi.stanford.edu/sites/default/files/Wuebben_Stanford_Aug_Paul_Wuebben.pdf.
- [16] Ganesh I. Conversion of carbon dioxide into methanol - A potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). *Renew Sustain Energy Rev* 2014;31:221–57. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.045>.
- [17] Milani D, Khalilpour R, Zahedi G, Abbas A. A model-based analysis of CO2 utilization in methanol synthesis plant. *J CO2 Util* 2015;10:12–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.02.003>.
- [18] Schmidt P, Weindorf W, Roth A, Batteiger V, Riegel F. Power-to-Liquids Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel 2016:32.
- [19] Schmidt P, Batteiger V, Roth A, Weindorf W. Power-to-Liquids as Renewable Fuel Option for Aviation : A Review 2018:127–40. <https://doi.org/10.1002/cite.201700129>.
- [20] Offermanns H, Plass L, Bertau M. Introduction. In: Bertau M, Offermanns H, Plass L, Schmidt F, Wernicke H-J, editors. *Methanol Basic Chem. Energy Feed. Futur. Asinger's Vis. Today*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2014, p. 1–22. https://doi.org/10.1007/978-3-642-39709-7_1.
- [21] Héder M. From NASA to EU: The evolution of the TRL scale in Public Sector Innovation. *Innov J* 2017;22:1–23.

- [22] Pérez-Fortes M, Tzimas E. Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production. Synthesis of methanol and formic acid. 2016. <https://doi.org/10.2790/981669>.
- [23] Carbon Recycling International | below50 n.d. <https://below50.org/project/carbon-recycling-international/> (accessed May 14, 2018).
- [24] George Olah Plant — CRI - Carbon Recycling International n.d. <http://carbonrecycling.is/george-olah/> (accessed July 19, 2018).
- [25] Bergins C, Fox EL, Tran KC, Wuebben P. Commercialization of Low Carbon Methanol. *Fuels Lubr Futur* 2016;22–5. <https://doi.org/10.1007/s40111-015-0517-0>.
- [26] Atsonios K, Panopoulos KD, Kakaras E. Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO₂ hydrogenation. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:2202–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.074>.
- [27] Bergins C, Tran K, Koytsoumpa E, Kakaras E, Buddenberg T, Sigurbjörnsson Ó. Power to Methanol Solutions for Flexible and Sustainable Operations in Power and Process Industries. *Power-Gen Eur* 2015.
- [28] Lonis F. Design, modelling, evaluation and comparison of energy systems for the production and use of renewable methanol using recycled CO₂. PhD thesis, University of Cagliari, 2020.
- [29] de Valladares M-R. Global Trends and Outlook for Hydrogen. 2017.
- [30] Wernicke H-J, Plass L, Schmidt F. Methanol Generation. In: Bertau M, Offermanns H, Plass L, Schmidt F, Wernicke H-J, editors. *Methanol Basic Chem. Energy Feed. Futur. Asinger's Vis. Today*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2014, p. 51–301. https://doi.org/10.1007/978-3-642-39709-7_4.
- [31] Ursua A, Gandia LM, Sanchis P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proc IEEE* 2012;100:410–26. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>.
- [32] Lin Y, Beale SB. Performance predictions in solid oxide fuel cells. *Appl Math Model* 2006;30:1485–96. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2006.03.009>.
- [33] Sapountzi FM, Gracia JM, Weststrate CJ (Kees-J, Fredriksson HOA, Niemantsverdriet JW (Hans). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Prog Energy Combust Sci* 2017;58:1–35. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001>.
- [34] Xiang C, Papadantonakis KM, Lewis NS. Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting. *Mater Horizons* 2016;3:169–73. <https://doi.org/10.1039/c6mh00016a>.
- [35] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36:307–26. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- [36] Schmidt O, Gambhir A, Staffell I, Hawkes A, Nelson J, Few S. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:30470–92. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>.
- [37] Diéguez PM, Ursúa A, Sanchis P, Sopena C, Guelbenzu E, Gandía LM. Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: Experimental study and mathematical modeling. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:7338–54. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.051>.
- [38] Sherif SA, Barbir F, Veziroglu TN. Wind energy and the hydrogen economy-review of the technology. *Sol Energy* 2005;78:647–60. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.01.002>.
- [39] Reiter G, Lindorfer J. Global warming potential of hydrogen and methane production from renewable electricity via power-to-gas technology 2015:477–89. <https://doi.org/10.1007/s11367-015-0848-0>.
- [40] Smolinka T. Water Electrolysis: Status and Potential for Development 2014.
- [41] Millet P, Grigoriev S. Chapter 2 - Water Electrolysis Technologies. In: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM, editors. *Renew. Hydrog. Technol.*, Amsterdam: Elsevier; 2013, p. 19–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00002-7>.
- [42] Fuel Cell Today. Water Electrolysis & Renewable Energy Systems. 2013. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [43] Carmo M, Fritz DL, Mergel J, Stolten D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:4901–34. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
- [44] Stolten D, Scherer V, editors. *Transition to Renewable Energy Systems*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

KGaA; n.d.

- [45] Emanuele Taibi and Raul Miranda (IRENA), Wouter Vanhoudt, Thomas Winkel J-CL and FB (Hinicio). Hydrogen From Renewable Power. 2018.
- [46] Millet P, Mbemba N, Grigoriev SA, Fateev VN, Aukauloo A, Etiévant C. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:4134–42. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.105>.
- [47] Millet P, Ngameni R, Grigoriev SA, Fateev VN. Scientific and engineering issues related to PEM technology : Water electrolyzers , fuel cells and unitized regenerative systems. *Int J Hydrogen Energy* 2010;36:4156–63. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.106>.
- [48] Hauch A, Küngas R, Blennow P, Hansen AB, Hansen JB, Mathiesen B V., et al. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. *Science* (80-) 2020;370. <https://doi.org/10.1126/science.aba6118>.
- [49] Ursua A, Sanchis P. Static-dynamic modelling of the electrical behaviour of a commercial advanced alkaline water electrolyser. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:18598–614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.125>.
- [50] Ulleberg Ø. Stand-Alone Power Systems for the Future: Optimal Design, Operation & Control of Solar-Hydrogen Energy Systems. Norwegian University of Science and Technology Trondheim, 1998.
- [51] Zhao L, Brouwer J. Dynamic operation and feasibility study of a self-sustainable hydrogen fueling station using renewable energy sources. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:3822–37. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.044>.
- [52] Zhao L, Brouwer J, Samuelsen S. Dynamic analysis of a self-sustainable renewable hydrogen fueling station. *ASME 2014 12th Int Conf Fuel Cell Sci Eng Technol FUELCELL 2014 Collocated with ASME 2014 8th Int Conf Energy Sustain* 2014:1–11. <https://doi.org/10.1115/FuelCell2014-6330>.
- [53] Doherty W, Reynolds A, Kennedy D. Modelling and Simulation of a Biomass Gasification-Solid Oxide Fuel Cell Combined Heat and Power Plant Using Aspen Plus. *ECOS 2009 - 22nd Int Conf Effic Cost, Optim Simul Environ Impact Energy Syst* 2009:1711–20.
- [54] Awasthi A, Scott K, Basu S. Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:14779–86. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.045>.
- [55] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. An electrochemical model of a solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. *Chem Eng Technol* 2006;29:636–42. <https://doi.org/10.1002/ceat.200500378>.
- [56] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:2305–13. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.03.001>.
- [57] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Parametric study of solid oxide fuel cell performance. *Energy Convers Manag* 2007;48:1525–35. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.11.016>.
- [58] EG&G Technical Services I. Fuel Cell Handbook. 7th ed. U.S. Department of Energy; 2004.
- [59] Noren DA, Hoffman MA. Clarifying the Butler-Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models. *J Power Sources* 2005;152:175–81. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.174>.
- [60] Menon V, Janardhanan VM, Deutschmann O. A mathematical model to analyze solid oxide electrolyzer cells (SOECs) for hydrogen production. *Chem Eng Sci* 2014;110:83–93. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.10.025>.
- [61] Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell JP. The properties of gases and liquids. 5th ed. McGRAW-HILL; 2001. <https://doi.org/10.1021/ja0048634>.
- [62] Krishna R, van Baten JMM. Investigating the validity of the Bosanquet formula for estimation of diffusivities in mesopores. *Chem Eng Sci* 2012;69:684–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.11.026>.
- [63] Veldsink JW, van Damme RMJ, Versteeg GF, van Swaaij WPM. The use of the dusty-gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media. *Chem Eng J Biochem Eng J* 1995;57:115–25. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(94\)02929-6](https://doi.org/10.1016/0923-0467(94)02929-6).
- [64] Welty J, Wicks CE, Rorrer GL, Wilson RE. Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer. 5th

- ed. Wiley; 2008.
- [65] Cunningham RE, Williams RJJ. Diffusion in Gases and Porous Media. 1st ed. New York: Springer; 1980. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4983-0>.
 - [66] He W, Lv W, Dickerson J. Gas Diffusion Mechanisms and Models. Gas Transp. Solid Oxide Fuel Cells, 2014, p. 9–17. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-09737-4>.
 - [67] Larminie J, Dicks A. Direct Methanol Fuel Cells. Fuel Cell Syst. Explain., John Wiley & Sons, Ltd; 2013, p. 141–61. <https://doi.org/10.1002/9781118878330.ch6>.
 - [68] Larminie J, Dicks A. Fuelling Fuel Cells. Fuel Cell Syst. Explain., John Wiley & Sons, Ltd; 2013, p. 229–308. <https://doi.org/10.1002/9781118878330.ch8>.
 - [69] Ledakowicz S, Nowicki L, Petera J, Nizioł J, Kowalik P, Gołębowski A. Kinetic characterisation of catalysts for methanol synthesis. Chem Process Eng - Inz Chem i Proces 2013;34:497–506. <https://doi.org/10.2478/cpe-2013-0040>.
 - [70] Hankin A, Shah N. Process exploration and assessment for the production of methanol and dimethyl ether from carbon dioxide and water. Sustain Energy Fuels 2017;1541–56. <https://doi.org/10.1039/C7SE00206H>.
 - [71] Van-Dal ÉS, Bouallou C. Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation. J Clean Prod 2013;57:38–45. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.008>.
 - [72] Al-Malah KIM. Aspen Plus®. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. <https://doi.org/10.1002/9781119293644>.
 - [73] Bussche KM Vanden, Froment GFF. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. J Catal 1996;161:1–10. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0156>.
 - [74] Mignard D, Pritchard C. On the use of electrolytic hydrogen from variable renewable energies for the enhanced conversion of biomass to fuels. Chem Eng Res Des 2008;86:473–87. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2007.12.008>.
 - [75] Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance. Dimethyl Ether - IFA GESTIS Substance database n.d.
 - [76] Dimethyl ether - National Library of Medicine HSDB Database n.d. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+354> (accessed July 3, 2019).
 - [77] Alternative Fuels Data Center: Dimethyl Ether n.d. https://afdc.energy.gov/fuels/emerging_dme.html (accessed July 3, 2019).
 - [78] Dimethyl ether DME Fact Sheet n.d. <http://www.etipbioenergy.eu/fact-sheets/dimethyl-ether-dme-fact-sheet#app> (accessed September 18, 2019).
 - [79] Lee S, Sardesai A. Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas 2005;32:197–207. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-2891-8>.
 - [80] CRI - Carbon Recycling International n.d. <https://www.carbonrecycling.is/home> (accessed December 18, 2019).
 - [81] Olah GA, Goeppert A, Prakash GKS. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527627806>.
 - [82] Wendel CH, Kazempoor P, Braun RJ. Novel electrical energy storage system based on reversible solid oxide cells: System design and operating conditions. J Power Sources 2015;276:133–44. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.205>.
 - [83] Buonomano A, Calise F, Dentice M, Palombo A, Vicidomini M. Hybrid solid oxide fuel cells – gas turbine systems for combined heat and power: A review. Appl Energy 2015;156:32–85. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.06.027>.
 - [84] Mignard D, Pritchard C. Processes for the Synthesis of Liquid Fuels from CO₂ and Marine Energy. Chem Eng Res Des 2006;84:828–36. <https://doi.org/10.1205/cherd.05204>.
 - [85] O'Brien JE, McKellar MG, Stoots CM, Herring JS, Hawkes GL. Parametric study of large-scale production of syngas via high-temperature co-electrolysis. Int J Hydrogen Energy 2009;34:4216–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.021>.
 - [86] Graves C, Ebbesen SD, Mogensen M, Lackner KS. Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and

- H₂O with renewable or nuclear energy 2011;15:1–23. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.014>.
- [87] Albrecht FG, König DH, Dietrich RU. The potential of using power-to-liquid plants for power storage purposes. *Int Conf Eur Energy Mark EEM* 2016;2016-July. <https://doi.org/10.1109/EEM.2016.7521203>.
- [88] Fasihi M, Bogdanov D, Breyer C. Techno-Economic Assessment of Power-to-Liquids (PtL) Fuels Production and Global Trading Based on Hybrid PV-Wind Power Plants. *Energy Procedia* 2016;99:243–68. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.10.115>.
- [89] Albrecht FG, König DH, Baucks N, Dietrich R. A standardized methodology for the techno-economic evaluation of alternative fuels – A case study. *Fuel* 2017;194:511–26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.003>.
- [90] Crivellari A, Cozzani V, Dincer I. Design and energy analyses of alternative methanol production processes driven by hybrid renewable power at the offshore Thebaud platform. *Energy Convers Manag* 2019;187:148–66. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.03.017>.
- [91] Crivellari A, Cozzani V, Dincer I. Exergetic and exergoeconomic analyses of novel methanol synthesis processes driven by offshore renewable energies. *Energy* 2019;187:1–29. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.115947>.
- [92] Crivellari A, Cozzani V. Offshore renewable energy exploitation strategies in remote areas by power-to-gas and power-to-liquid conversion. *Int J Hydrogen Energy* 2019;45:2936–53. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.215>.

6 Abbreviazioni ed acronimi

AEL	Elettrolisi alcalina
DME	Dimetiletere
DoE	Design of experiments
DSS	Sezione di sintesi del dimetiletere (dimethyl ether synthesis section)
FER	Fonti energetiche rinnovabili
GHG	Gas serra
MSS	Sezione di sintesi del metanolo (methanol synthesis section)
PEM	Elettrolisi con membrana a elettrolitica polimerica
PtG/P2G	Power-to-gas
PtL/P2L	Power-to-liquids
PtX/P2X	Power-to-X
SOE	Elettrolisi su ossidi solidi
SOEC	Celle elettrolisi a ossidi solidi
TES	Sistem di accumulo termico (thermal energy storage)

Curriculum scientifico del gruppo di ricerca

L'attività di ricerca oggetto di questo rapporto è stata condotta dal gruppo di ricerca di "Sistemi per l'energia e l'ambiente" (settore scientifico disciplinare ING-IND/09) del Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali (DIMCM) dell'Università degli Studi di Cagliari. Il gruppo di ricerca si compone di due professori ordinari, un professore associato, un ricercatore e diversi tra assegnisti, borsisti di ricerca e dottorandi. Il gruppo ha prodotto negli anni centinaia di lavori nel campo dei sistemi energetici, sia convenzionali che innovativi, pubblicati su riviste internazionali o presentati a convegni internazionali, con la partecipazione, inoltre, a numerosi progetti di ricerca.

Il gruppo di ricerca del DIMCM è stato impegnato nel corso degli anni in svariati filoni di ricerca nell'ambito delle tecnologie innovative per l'energia e l'ambiente tra i quali: gli impianti di generazione elettrica a emissioni quasi nulle, gli impianti di cattura e utilizzo della CO₂, i sistemi di stoccaggio dell'energia, le tecnologie rinnovabili (con particolare attenzione agli impianti solari a concentrazione), i sistemi power-to-X. In particolare, nell'ambito di queste tematiche di ricerca un elenco dettagliato delle principali attività di ricerca svolte negli ultimi anni è presentato di seguito:

- Analisi, modellazione, sperimentazione e valutazione di processi di conversione termica del carbone basati su tecnologie USC e IGCC con trattamenti di purificazione degli effluenti gassosi e con rimozione della CO₂
- Analisi e modellazione dell'integrazione di impianti di cattura post-combustione della CO₂ con fonti energetiche rinnovabili.
- Ricerca e sviluppo di tecnologie per l'impiego del carbone a emissioni quasi nulle nella micro-generazione distribuita.
- Modellazione e sperimentazione di processi di produzione e trattamento del gas proveniente dalla gassificazione e combustione del carbone.
- Sviluppo di tecnologie per la produzione e il trattamento del syngas da carbone mirato all'ottenimento e l'utilizzo di vettori energetici ad alta valenza ambientale e dell'idrogeno in particolare.
- Progettazione, sviluppo e messa in opera di un impianto da laboratorio per l'analisi sperimentale del processo di CO-shift.
- Modellazione e analisi delle prestazioni di impianti solari a concentrazione (Concentrating Solar Power, CSP) di media potenza, basati su unità di produzione di energia elettrica con cicli Rankine a fluido Organico (ORC) integrate con collettori solari a concentrazione lineare.
- Modellazione e analisi delle prestazioni di impianti CSP in configurazione ibrida con integrazione con impianti a biomasse o alimentati da combustibili fossili dotati di una sezione di separazione della CO₂.
- Supporto tecnico-scientifico alle attività di progettazione, realizzazione ed avvio dell'impianto solare ibrido a concentrazione di Ottana (600 kW di CSP con accumulo termico e 400 kW di CPV con accumulo elettrochimico), primo impianto CSP italiano connesso in rete.
- Sviluppo di strategie innovative di controllo per gli impianti CSP e applicazione all'impianto di media taglia installato in Sardegna.
- Sviluppo di nuove metodologie di gestione e controllo della produzione di energia da fonte solare rivolte al soddisfacimento delle richieste di energia elettrica e termica e finalizzate al miglioramento del profilo ambientale e di sostenibilità globale della produzione di energia.
- Sviluppo di algoritmi per la definizione di profili di produzione giornalieri da parte di impianti CSP.
- Modellazione, controllo e sperimentazione di sistemi innovativi per l'accumulo di energia termica.
- Progettazione, sviluppo e messa in opera di prototipi per l'analisi sperimentale dei sistemi di accumulo termico a calore latente e a calore sensibile.
- Modellazione e analisi delle prestazioni di impianti A-CAES innovativi.
- Sviluppo di strategie innovative per l'energy management di microreti basate su impianti a fonti

- rinnovabili integrati con sistemi di accumulo dell'energia (produzione e stoccaggio di idrogeno, impianti di pompaggio idroelettrici, sistemi TES, batterie, ecc.).
- Modellazione e analisi delle prestazioni di elettrolizzatori SOE con integrazione in sistemi avanzati power-to-X per lo sfruttamento di idrogeno da FER e CO₂ per la produzione di combustibili rinnovabili.
 - Modellazione e analisi delle prestazioni di impianti integrati celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC) e micro turbine a gas.
 - Sviluppo di modelli numerico-analitici e progettazione di attrezzature sperimentali per l'analisi dell'evoluzione spazio - temporale della dispersione di CO₂ rilasciata da gasdotti a partire da condizioni supercritiche.