



Ricerca di Sistema elettrico

# Analisi funzionale all'applicazione delle metodologie del Design of experiments al prototipo P2G/L(gas/liquids) di Sotacarbo

V. Tola, G. Cau, F. Lonis



## ANALISI FUNZIONALE ALL'APPLICAZIONE DELLE METODOLOGIE DEL DESIGN OF EXPERIMENTS AL PROTOTIPO P2G/L (GAS/LIQUIDS) DI SOTACARBO

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

Dicembre 2021

### 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: LA23 “Power to Gas/Liquid: studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – validazione”  
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 I PROCESSI POWER-TO-X .....	7
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	11
3.1 PROCESSO DI SINTESI DEL METANOLO E MODELLO ASPEN-PLUS .....	12
3.2 CASI STUDIO.....	13
4 RISULTATI.....	15
4.1.1 <i>Risultati al variare della pressione operativa e del grado di ricircolo in funzione della temperatura.....</i>	15
4.1.2 <i>Risultati al variare del rapporto molare <math>n_{H_2/CO_2}</math> in ingresso alla sezione e della pressione operativa in funzione della temperatura .....</i>	26
5 CONCLUSIONI .....	34
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	35
7 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI .....	37
CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI RICERCA .....	38

## Sommario

L'attività di ricerca svolta durante la LA-23 si inquadra nell'ambito degli studi per l'accrescimento delle conoscenze nel settore dei processi innovativi di accumulo dell'energia da fonti rinnovabili (FER) e di riutilizzo dell'anidride carbonica attraverso le tecnologie P2G/L (gas/liquids). Nella LA-23 sono stati utilizzati i modelli di simulazione per l'analisi delle prestazioni delle tecnologie P2G/L, sviluppati e validati nella precedente linea di attività LA-22. I suddetti modelli sono stati applicati ai processi di sintesi del metanolo mediante idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub>, con idrogeno prodotto dal surplus di produzione elettrica da FER, integrati con differenti sistemi energetici per la produzione di energia elettrica con ridotte emissioni di CO<sub>2</sub>.

A valle dello sviluppo e dell'applicazione dei modelli, è stata effettuata un'analisi funzionale alla valutazione delle potenzialità di applicazione della metodologia della pianificazione statistica degli esperimenti (Design of Experiments, DoE) alla sperimentazione del prototipo P2G/L recentemente installato presso il centro ricerche Sotacarbo. Attraverso i modelli in parola si è proceduto ad una analisi per individuare le principali relazioni fra le prestazioni del processo di sintesi del metanolo (portata richiesta di idrogeno e CO<sub>2</sub> in ingresso, conversione della CO<sub>2</sub>, selettività del metanolo, resa di metanolo e di CO, ecc.), e i parametri operativi ad essi legati (pressione, temperatura dei reagenti in ingresso, rapporto molare dei reagenti, ecc.), con la conseguente individuazione dei fattori di progetto e di esercizio più significativi.

## 1 Introduzione

L'attività di ricerca presentata in questo rapporto si pone l'obiettivo di migliorare le conoscenze nel settore dei processi innovativi di accumulo dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili e di riutilizzo dell'anidride carbonica attraverso le tecnologie P2G/L (gas/liquids). Attraverso queste tecnologie è possibile produrre composti del carbonio quali metanolo, dimetiletere (DME) e metano, che possono essere utilizzati sia come "chemicals" che come combustibili. Nello specifico, le cosiddette tecnologie Power-to-gas/liquids sintetizzano CO<sub>2</sub> sequestrata da altri processi e idrogeno "verde" prodotto da energia elettrica da fonti rinnovabili con la conseguente produzione dei composti del carbonio. Nonostante questi composti siano caratterizzati da una "carbon footprint" non nulla, le tecnologie P2G/L rappresentano certamente una valida alternativa "green" ai processi di produzione e utilizzo convenzionali, caratterizzati da considerevoli emissioni di CO<sub>2</sub>.

L'attività di ricerca oggetto di questo rapporto è stata sviluppata all'interno della linea di attività LA-23 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – validazione". Una prima fase dell'attività LA-23 ha riguardato l'applicazione dei modelli di simulazione per l'analisi delle prestazioni energetiche delle tecnologie P2G/L (con particolare attenzione al power-to-methanol), sviluppati e validati nella precedente linea di attività LA-22 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – fase preliminare". Durante la linea di attività oggetto di questo rapporto il processo di sintesi del metanolo è stato integrato con differenti sistemi energetici per la produzione di energia elettrica con ridotte emissioni di CO<sub>2</sub>, andando a costituire dei sistemi power-to-power. In particolare, i sistemi studiati sono basati su un processo di produzione dell'idrogeno tramite elettrolisi, un sistema di sintesi e accumulo del metanolo e un sistema di produzione dell'energia elettrica alimentato con il metanolo stoccato (celle a combustibile, impianti ORC o turbine a gas di piccola taglia).

Una descrizione dettagliata delle caratteristiche principali di questi modelli è presentata nel rapporto dal titolo "Validazione del modello e studio modellistico per la previsione delle prestazioni di processi e sistemi energetici basati sulle tecnologie P2G/L(gas/liquids)", presentato anche esso al termine della linea di attività LA-23.

L'attività di ricerca della LA-23 è stata inoltre strettamente connessa alle attività del centro ricerche Sotacarbo di Carbonia (CA), che, nell'ambito della LA-23 ha effettuato la progettazione, la realizzazione e infine ha predisposto la campagna sperimentale di un prototipo P2G/L. Il prototipo in parola è destinato allo studio dei processi di sintesi di metano, metanolo e dimetiletere mediante idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub>, derivante da processi di cattura da fonte antropica, con idrogeno prodotto dal surplus di produzione elettrica da fonte rinnovabile. I modelli di simulazione dei processi di sintesi sviluppati nel corso del presente progetto sono stati applicati alla caratterizzazione sistematica dell'impianto P2G/L realizzato da Sotacarbo, al fine di effettuare un'analisi funzionale all'impiego della metodologia della pianificazione statistica degli esperimenti (Design of Experiments, DoE). La metodologia DoE consentirebbe, infatti, di effettuare la pianificazione razionale di una campagna sperimentale e, successivamente, di analizzare e correlare i risultati ottenuti. Durante la fase preliminare di pianificazione della sperimentazione, la metodologia consente di definire il numero minimo di prove sperimentali da eseguire nelle diverse condizioni operative al fine di ottenere le informazioni necessarie a caratterizzare il processo con efficacia, limitando così i gravosi costi associati alla sperimentazione. Nella successiva fase di analisi dei risultati, la metodologia DoE permette di interpretare i risultati ottenuti valutandone l'attendibilità e gli errori, e di presentare i risultati finali in termini di modello analitico empirico che esprime il legame fra i parametri di prestazione del processo (variabili di risposta) e i parametri operativi (fattori di progetto).

Una prima applicazione dei modelli è stata rivolta alla simulazione parametrica del processo di sintesi del metanolo al fine di valutare le prestazioni dell'impianto sperimentale in esame in un ampio campo di condizioni operative. L'analisi ha permesso di caratterizzare dettagliatamente l'impianto in termini di portate in ingresso di idrogeno e di CO<sub>2</sub> necessarie alla produzione di metanolo desiderata, conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo e globale, selettività del metanolo, resa di metanolo e di CO, temperatura in uscita dal reattore, ecc., in funzione delle principali variabili di processo (pressione operativa, temperatura dei reagenti in

ingresso, rapporto molare dei reagenti, ecc.). Questa analisi ha in definitiva assicurato una “mappatura” teorica del sistema garantendo una completa conoscenza del suo comportamento e della sua flessibilità operativa, propedeutici alla successiva sperimentazione.

Lo studio modellistico volto all’analisi comparativa dei risultati delle previsioni numeriche con quelli delle campagne sperimentali è invece risultato di scarsa utilità per la validazione e l’affinamento dei modelli, in quanto i dati ottenuti dalla sperimentazione condotta sull’impianto Sotacarbo sono risultati per ora insufficienti. Si prevede di perseguire questo obiettivo in progetti futuri in quanto la taratura dei modelli su base sperimentale può consentire di disporre di uno strumento affidabile di progetto delle campagne sperimentali e di analisi e valutazione dei risultati indispensabile per la gestione ottimale dell’impianto.

## 2 I processi power-to-X

Il costante aumento della domanda di energia e delle emissioni di gas serra (GHG) ha certamente accelerato lo sviluppo di nuovi sistemi energetici a basso impatto ambientale. In questo contesto, si inquadrano i numerosi fenomeni che hanno caratterizzato in ambito energetico le ultime decadi: il boom delle 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) [1].

Tra i settori energetici, la produzione elettrica è sicuramente il settore in cui è possibile raggiungere il maggior taglio delle emissioni di sostanze climalteranti, con una riduzione che in futuro è previsto possa arrivare fino quasi al 100%. La produzione di elettricità tramite le FER (solare, eolico, idroelettrico, geotermico, biomasse, ecc.), l'uso di tecnologie a basse emissioni (*low-carbon technologies*), come, ad esempio, il nucleare e la cattura e l'accumulo dell'anidride carbonica emessa dagli impianti di produzione elettrica tradizionali, sono tutti approcci che favoriranno una riduzione della concentrazione della CO<sub>2</sub> in atmosfera. Nonostante si stimi che un'economia low-carbon richieda un investimento pari a circa 270 miliardi di euro all'anno da oggi al 2050, i costi corrispondenti ai danni causati dalle conseguenze del cambiamento climatico si stima possano essere anche maggiori [2,3]. Come riportato nella EER 2050, la decarbonizzazione dell'economia e della società è attualmente possibile sia da un punto di vista tecnico che economico, e gli scenari che comportano una riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> sono caratterizzati da costi inferiori rispetto al mantenimento delle politiche attuali [4,5]. Infatti, senza gli opportuni interventi, anche nella stessa Europa si verificherebbero numerosi effetti collaterali, quali: siccità, inondazioni, perdita della biodiversità, ecc. [3,6].

L'uso delle fonti fossili è fortemente presente in qualunque aspetto della società contemporanea ed è preponderante nella stragrande maggioranza dei settori. I combustibili fossili sono impiegati, infatti, per la produzione elettrica, per il riscaldamento, nel settore industriale, e in quello dei trasporti. È chiaro quindi come l'ingente quantità di gas climalteranti emessi dalle fonti fossili potrebbe essere ridotta tramite l'adozione di combustibili e prodotti chimici "*rinnovabili*". La sostituzione dei derivati fossili per applicazioni energetiche e industriali con combustibili rinnovabili e loro derivati permetterebbe di mitigare, infatti, gli effetti negativi dovuti alle emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera. In generale, i combustibili rinnovabili sono prodotti sfruttando fonti energetiche rinnovabili e CO<sub>2</sub> catturata da sorgenti antropiche o, in una prospettiva a lungo termine, direttamente dall'atmosfera.

Questi processi sono generalmente conosciuti come power-to-X (PtX) e tramite le tecnologie ad essi associate l'energia pulita da fonti rinnovabili viene convertita in combustibili liquidi (power-to-liquids, PtL) o gassosi (power-to-gas, PtG) o altri composti chimici di varia natura. In questi processi l'energia elettrica da FER viene sfruttata per produrre idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua. Attualmente, infatti, il 96% dell'idrogeno prodotto è di origine fossile [7]. L'idrogeno rinnovabile così prodotto viene successivamente convertito tramite reazione con la CO<sub>2</sub> nei combustibili liquidi o gassosi di cui sopra. Con queste tecnologie, si ottengono sia la produzione di idrogeno "*verde*" che il riutilizzo della CO<sub>2</sub>, riducendo in questo modo sia la quantità di CO<sub>2</sub> globalmente immessa in atmosfera che le emissioni legate alla produzione convenzionale di idrogeno da fonti fossili (il cosiddetto idrogeno "*grigio*"). Questo approccio, inoltre, non solo permette di ricavare materie prime, come metanolo e dimetiletere (DME), da utilizzare in processi industriali o direttamente come combustibili, ma permette anche di bilanciare la sovrapproduzione di energia da FER, garantendo un'adeguata flessibilità, stabilità e affidabilità del sistema elettrico. Infatti, questa modalità di utilizzo dell'energia elettrica da FER attraverso la produzione di combustibili rinnovabili rappresenta un'importante opportunità di accumulo. Attraverso essa i picchi di produzione o l'elettricità in eccesso possono essere accumulati in un composto liquido da utilizzare in momenti successivi, anche con l'obiettivo di livellare la curva di carico durante la giornata, qualora i combustibili fossero utilizzati in un sistema di produzione elettrica.

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 1 mostra una rappresentazione del

concetto del ciclo chiuso del carbonio, come rappresentato nel George Olah Plant, impianto islandese di produzione di metanolo rinnovabile, unico al mondo nel suo genere a livello commerciale. La Figura 1 mostra il ciclo di riutilizzazione della CO<sub>2</sub> contenuta nei gas di scarico industriali, che viene catturata e stoccata per poi essere convertita in metanolo insieme all'idrogeno verde.

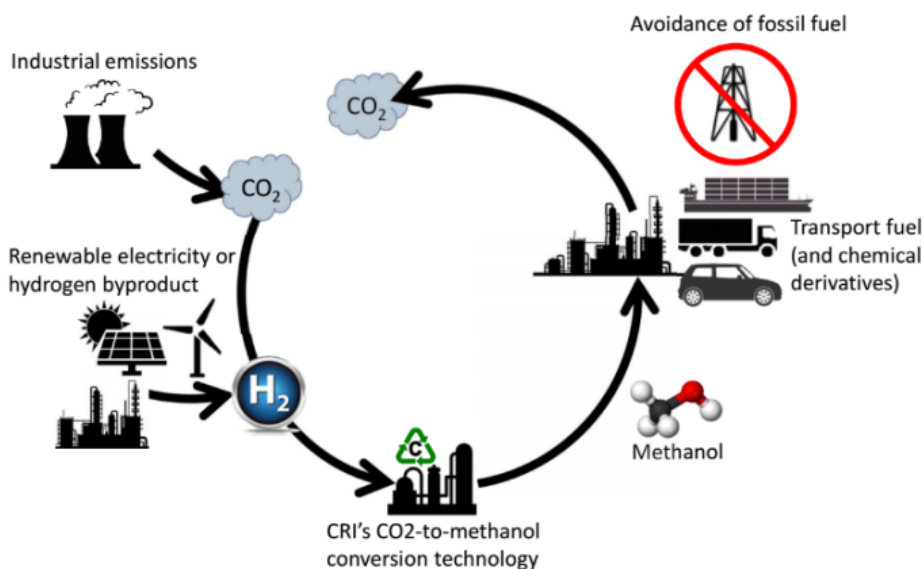


Figura 1. Renewable methanol: A Tera-Watt-Hour Scale Renewable Power and Energy Strategy - P. Wuebben [8]

In questo ambito, i combustibili prodotti da fonte rinnovabile possono certamente avere un ruolo di fondamentale importanza. Infatti, nonostante l'utilizzo di tali combustibili rilasci integralmente in atmosfera la CO<sub>2</sub> riciclata nel processo di produzione, un ciclo chiuso del carbonio, in cui la stessa CO<sub>2</sub> presente in atmosfera venga riutilizzata più volte, idealmente risolverebbe il problema legato all'uso dei combustibili fossili, mantenendo al contempo tutti i vantaggi associati all'utilizzo degli stessi. Infatti, qualunque combustibile ottenuto tramite il riciclo della CO<sub>2</sub> 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, geotermico, moto ondoso, ecc.), dall'altro, l'affidabilità, la densità energetica e l'intensità tipiche delle fonti fossili [9].

I sistemi power-to-X sono stati largamente studiati, considerando diversi processi e diverse condizioni operative, ricavando efficienze e rendimenti anche molto variabili in funzione delle configurazioni scelte e dei parametri operativi considerati. In letteratura i rendimenti ottenuti oscillano tra il 35 e il 70%, a seconda dei processi considerati e dei prodotti ottenuti. Tipicamente, le reazioni che vengono impiegate per la conversione della CO<sub>2</sub> in altri composti del carbonio sono:

la reverse water gas shift reaction (2.1),



l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> in metanolo (2.2),



il reforming del metano con la CO<sub>2</sub> (2.3),



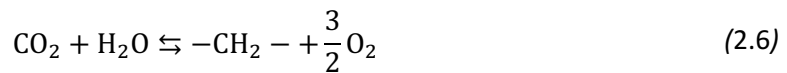
la riduzione elettro-catalitica di acqua e CO<sub>2</sub> (2.4),



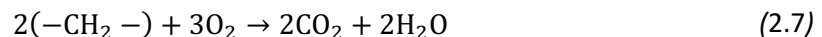
l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> in metano (2.5),



la conversione della CO<sub>2</sub> in metilene (2.6), molecola di base da cui è possibile ricavare molecole costituite da catene di CH<sub>2</sub>, come per esempio benzina, gasolio o combustibili aeronautici



La reazione di combustione del 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 chimici o seguire il processo Fischer-Tropsch per la conversione del syngas in idrocarburi complessi, tra cui, per esempio, il combustibile aeronautico.

I vantaggi dei combustibili derivanti dal 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 biocombustibili,
- ✓ la valorizzazione delle economie locali delle zone caratterizzate da elevata disponibilità da FER come l'eolico e il solare.

Tra gli svantaggi principali si annoverano:

- ✓ gli elevati costi legati principalmente alla produzione dell'idrogeno da elettrolisi dell'acqua,
- ✓ il ritardo nello sviluppo di tali tecnologie,
- ✓ l'immissione di sostanze inquinanti e climalteranti a seguito del processo di combustione come per qualunque altro combustibile attualmente 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" [10,11].

In definitiva, le tecnologie power-to-X 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, significa non solamente 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 tecnologie PtX rappresentano un modo innovativo per ottimizzare lo sfruttamento delle energie rinnovabili tramite diverse opportunità di accumulo. La maggior parte dei composti ricavati attraverso i processi PtX sono basati sul riciclo della CO<sub>2</sub>, che, combinata con idrogeno rinnovabile e monossido di carbonio, può generare una vastità di composti, utilizzabili in numerosi settori.

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" [12] di 6-7 su un massimo di 9 [13].

Il surplus di energia elettrica da FER viene utilizzato per alimentare un elettrolizzatore per la produzione di idrogeno che, attraverso la 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.

In particolare, prendendo in esame tra i possibili prodotti il metanolo, attualmente 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 in idrogeno tramite un processo di elettrolisi alcalina l'energia rinnovabile della rete islandese e, attraverso la reazione con la CO<sub>2</sub> emessa da un impianto geotermico (circa 5500 tonnellate), di convertirlo in metanolo con una produzione di circa 4000 tonnellate annue (rapporto massico pari a circa 1,38/1 tra la CO<sub>2</sub> riciclata dall'impianto geotermico e il metanolo prodotto). Il processo di produzione del metanolo assorbe circa 6 MW<sub>e</sub> con un'efficienza di sintesi del 99% [14–16]. Grazie all'utilizzo di 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. Tipicamente, il rendimento di un impianto power-to-methanol è pari a circa il 60% [17].

Attualmente la produzione di metanolo deriva quasi esclusivamente su grandi impianti centralizzati basati sui combustibili fossili. La capacità produttiva di questi impianti è stimata in oltre 1 milione di tonnellate annue, principalmente tramite lo "steam reforming" del gas naturale o la gassificazione del carbone o dei residui del petrolio. Generalmente questi impianti di produzione convenzionale di metanolo hanno una capacità di produzione compresa tra 1500 e 5000 tonnellate al giorno, con emissioni di 1 tonnellata di CO<sub>2</sub> per ogni tonnellata di metanolo prodotto nel caso di alimentazione a gas naturale, e di ben 3,5 tonnellate di CO<sub>2</sub> quando con alimentazione a carbone [16]. 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 CO<sub>2</sub> immessa in atmosfera. Pertanto, 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".

Al momento, queste applicazioni non sono ancora largamente diffuse ed è perciò fondamentale un'analisi approfondita di tutte le loro caratteristiche. Risulta pertanto opportuno affiancare prove e analisi sperimentali allo sviluppo della modellistica.

### 3 Descrizione delle attività svolte

In questo capitolo viene presentata una descrizione delle analisi svolte durante la linea di attività LA-23, propedeutiche all'applicazione della pianificazione statistica degli esperimenti (DoE, Design of Experiments) al sistema power-to-X installato presso il Centro Ricerche Sotacarbo. I sistemi power-to-X sono stati descritti approfonditamente nel report "Validazione del modello e studio modellistico per la previsione delle prestazioni di processi e sistemi energetici basati sulle tecnologie P2G/L(gas/liquids)", presentato anche esso nell'ambito della linea di attività LA-23.

In Figura 2 è riportato uno schema semplificato del sistema power-to-X complessivo.

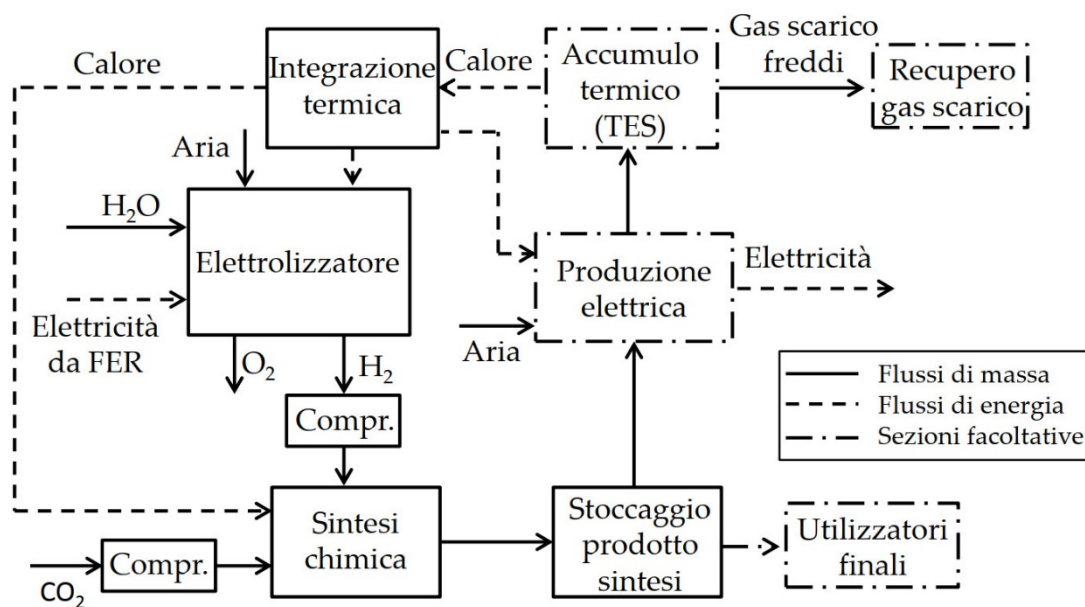


Figura 2. Schema semplificato del processo power-to-X

Dalla Figura 2 emerge la presenza di alcune sezioni fondamentali del processo (elettrolisi alimentata da FER, sintesi chimica tramite idrogenazione della CO<sub>2</sub>, accumulo del prodotto chimico) con le molteplici integrazioni attraverso flussi di massa e di energia tra le varie sezioni. Nello schema sono presenti anche delle sezioni opzionali quali l'accumulo termico e la sezione di utilizzo del generico prodotto chimico proveniente dalla sezione di sintesi. In particolare, un sistema per la produzione di energia elettrica (cella a combustibile o microturbina a gas) o un generico utilizzatore finale.

Nell'ambito del progetto di ricerca, si è effettuata un'analisi funzionale a individuare i principali fattori di influenza del processo di sintesi del metanolo con l'obiettivo di una successiva applicazione della pianificazione statistica degli esperimenti. Con uno studio DoE è possibile individuare quali parametri (fattori di progetto) presentino una maggiore influenza sui processi in esame e in che modo i parametri di interesse interagiscono tra loro nel modificare i risultati attesi e le prestazioni del processo (variabili di risposta). Il processo di sintesi del metanolo è caratterizzato da svariati parametri operativi quali: temperature e pressioni, rapporto molare tra i reagenti (idrogeno e CO<sub>2</sub>), condizioni di funzionamento e caratteristiche della colonna di distillazione, ecc. L'analisi ha riguardato principalmente la valutazione dei parametri di prestazione del reattore di sintesi, analizzando marginalmente i parametri di prestazione delle altre sottosezioni che compongono l'intera sezione di sintesi ovvero in particolare, i processi di flash e il processo di distillazione del metanolo grezzo.

In questa linea di attività LA-23 l'analisi proposta è stata applicata solamente al processo di sintesi del metanolo in quanto l'elettrolisi dell'idrogeno, altro processo fondamentale del power-to-methanol, presenta una dipendenza esclusiva da temperatura e pressione operative. Al contrario, vista la maggiore complessità del sistema e il numero di fattori di progetto della sintesi del metanolo, e in vista delle prove sperimentali da condurre presso il centro ricerche Sotacarbo sul prototipo sperimentale del reattore di sintesi, è fondamentale eseguire un'analisi che permetta di individuare le interazioni significative che possano modificare sensibilmente le variabili di risposta, quali per esempio la portata di idrogeno e anidride carbonica in ingresso o la selettività del processo. In questo report, pertanto, si riportano i risultati ottenuti per la sezione di sintesi di metanolo.

### 3.1 Processo di sintesi del metanolo e modello Aspen-Plus

Il processo cardine della sintesi del metanolo è l'idrogenazione della CO<sub>2</sub>, che si basa sulle seguenti reazioni che avvengono nel reattore catalitico: l'idrogenazione del monossido di carbonio (3.1), l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> (3.2) e il "reverse water gas shift reaction" (3.3).



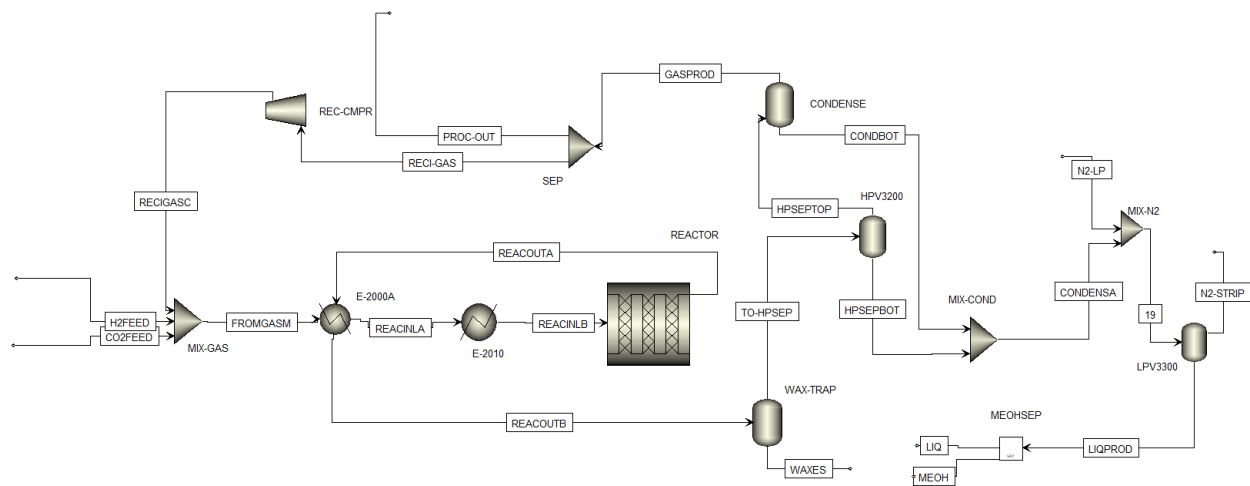
In funzione dei valori di pressione e temperatura operative del processo di sintesi del metanolo viene effettuata la scelta del catalizzatore più idoneo al processo. Il catalizzatore commerciale più comunemente utilizzato per l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> è il Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, per il quale gli intervalli ottimali di temperatura e pressione operative sono rispettivamente tra 200 e 280 °C, e tra 50 e 100 bar. La tipica composizione del catalizzatore è Cu 50-55 wt%, ZnO 21-26 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,5-10 wt% [18].

La miscela di idrogeno e CO<sub>2</sub> viene convertita in metanolo nel reattore di sintesi, i cui prodotti, composti principalmente da metanolo e acqua, vengono separati in una colonna di distillazione. La CO<sub>2</sub> residua nei prodotti può essere rilasciata in atmosfera o ricircolata verso il reattore [19]. Mentre nella sintesi industriale del metanolo il syngas proviene dal reforming di combustibili fossili, nei processi di sintesi di metanolo rinnovabile, l'idrogeno proviene da fonte rinnovabile e la CO<sub>2</sub> da processi di cattura e riciclo.

Poiché le tre reazioni sono linearmente dipendenti, solo le ultime due sono state prese in considerazione nello sviluppo del modello di simulazione della conversione del metanolo [20].

Si riporta nel seguito una breve descrizione del modello di simulazione del processo di sintesi del metanolo, del quale una ampia e dettagliata descrizione può essere trovata nel rapporto "Validazione del modello e studio modellistico per la previsione delle prestazioni di processi e sistemi energetici basati sulle tecnologie P2G/L(gas/liquids)".

Il modello, è stato sviluppato in ambiente Aspen-Plus con riferimento agli studi di Van-Dal e Bouallou [21] e Atsonios et al. [22]. Il modello del processo di sintesi è stato adattato per poter valutare le prestazioni del sistema installato presso il Centro ricerche Sotacarbo. La Figura 3 mostra il diagramma di flusso del sistema di sintesi e purificazione del metanolo.



**Figura 3 Diagramma di flusso semplificato per la sintesi del metanolo**

L'idrogeno (H<sub>2</sub>FEED) e la CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>FEED) contenuti in bombole in pressione vengono miscelati (MIX-GAS) con il flusso di ricircolo (RECIGASC), contenente i gas non reagiti provenienti dal reattore (RECI-GAS), che vengono opportunamente compressi (REC-CMPR). La miscela ottenuta (FROMGASM) viene inizialmente riscaldata in un primo scambiatore di calore (E-2000A) sfruttando l'energia termica dei prodotti (REACOUTA) e poi attraverso un secondo scambiatore di calore (E-2010) alimentato ad olio, fino alla temperatura di ingresso (REACINLB) nel reattore. Nel reattore adiabatico di tipo RPlug (REACTOR) si ha la formazione del metanolo attraverso le reazioni di idrogenazione della CO<sub>2</sub>. I prodotti (REACOUTA) sono poi raffreddati (E-2000A) e introdotti in un primo (WAX-TRAP) e infine in un secondo separatore (HPV3200) da cui si ottengono la fase liquida (HPSEPBOT) e la fase gassosa (HPSEPTOP). La fase gassosa subisce un ulteriore processo di raffreddamento (CONDENSE) che porta alla separazione di una ulteriore fase liquida (CONDBOT) dai gas non reagiti (GASPROD). Questi, composti principalmente da idrogeno e CO<sub>2</sub>, con minime quantità di metanolo, acqua e monossido di carbonio, sono in parte (RECIGAS) riciclati verso l'ingresso della sezione di sintesi dopo essere stati opportunamente ricompressi (REC-CMPR) e in parte (PROC-OUT) emessi nell'ambiente. Le due fasi liquide vengono miscelate (MIX-COND) a formare il metanolo grezzo (CONDENSE), o "crude methanol", composto da metanolo e acqua in concentrazioni comparabili, e da ridotte quantità di anidride carbonica. A valle del processo di mescolamento delle fasi liquide, un flusso di azoto (N<sub>2</sub>-LP) è mescolato con il metanolo grezzo per facilitare la separazione di gran parte dei componenti gassosi residui (N<sub>2</sub>-STRIP) nel successivo processo di flash (LPV3300). La fase liquida (LIQPROD) viene successivamente riscaldata sino alla temperatura operativa della colonna di distillazione (MEOHSEP) dove avviene la separazione tra il metanolo, l'acqua e la CO<sub>2</sub> residua.

### 3.2 Casi studio

L'analisi effettuata in questa linea di attività ha riguardato la valutazione dell'influenza di alcuni parametri operativi sulle prestazioni del processo di sintesi del metanolo. In particolare, attraverso il modello di simulazione sviluppato in Aspen Plus è stata eseguita un'analisi parametrica al variare delle seguenti grandezze:

- ✓ il rapporto molare tra idrogeno e CO<sub>2</sub>,
- ✓ la pressione operativa del reattore,
- ✓ la temperatura di ingresso al reattore dei reagenti,
- ✓ il rapporto di ricircolo dei prodotti gassosi del processo di sintesi.

Le prestazioni del sistema al variare dei parametri operativi sopra riportati sono state valutate attraverso la valutazione dei principali parametri di prestazione di seguito riportati:

- ✓ la portata di idrogeno in ingresso al sistema,
- ✓ la portata di CO<sub>2</sub> in ingresso al sistema,
- ✓ la conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo, definita come il rapporto tra il consumo netto di CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> in ingresso al reattore meno CO<sub>2</sub> in uscita) e la CO<sub>2</sub> in ingresso al reattore,
- ✓ la conversione globale della CO<sub>2</sub>, definita come il rapporto tra il consumo globale di CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione di sintesi meno CO<sub>2</sub> in uscita) e la CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione di sintesi,
- ✓ la selettività del metanolo, definita come il rapporto molare tra la produzione di metanolo e la produzione totale nel reattore,
- ✓ la resa di metanolo, definita come il rapporto molare tra il metanolo in uscita dal reattore e la CO<sub>2</sub> in ingresso,
- ✓ la resa di CO, definita come il rapporto molare tra il CO in uscita dal reattore e la CO<sub>2</sub> in ingresso,
- ✓ il rapporto massico tra metanolo e CO in uscita dalla sezione di sintesi,
- ✓ la temperatura dei prodotti all'uscita del reattore.

CO e H<sub>2</sub>O sono considerate specie chimiche indesiderate per il processo di sintesi del metanolo in quanto secondo la reazione di "reverse water gas shift" (3.3) l'idrogeno reagisce con l'anidride carbonica producendo monossido di carbonio e vapore acqueo in luogo di metanolo.

In Tabella 1 sono riportati gli intervalli di variazione dei quattro fattori di progetto considerati in questa analisi.

<b>Tabella 1. Fattori di progetto</b>	
Fattore	Range di variazione
Pressione operativa [bar]	30 – 80
Temperatura di ingresso [°C]	200 – 280
Rapporto molare n H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	2,5 – 3,5
Rapporto di ricircolo dei prodotti gassosi	0 – 0,8
Portata di metanolo prodotta [kg/h]	5

Gli intervalli scelti e mostrati in Tabella 1 sono all'interno del range di funzionamento del catalizzatore commerciale Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23].

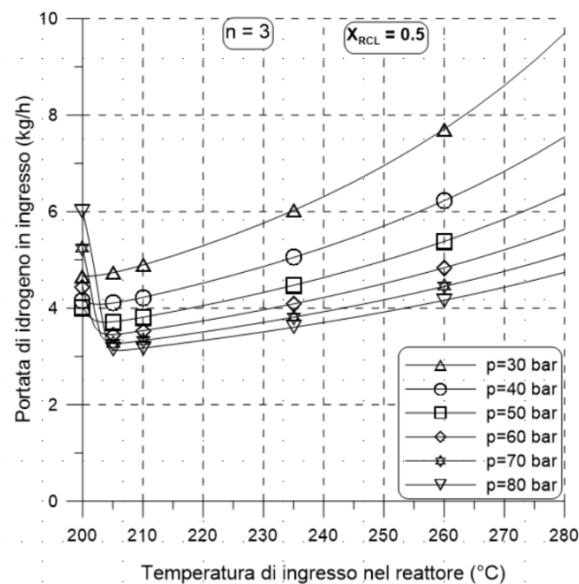
Le analisi sono state effettuate fissando una portata di metanolo prodotta pari a 5 kg/h e calcolando i corrispondenti valori di portata di idrogeno e CO<sub>2</sub> necessari per raggiungere la produzione di metanolo desiderata.

## 4 Risultati

Di seguito vengono presentate le principali prestazioni del sistema di sintesi del metanolo al variare della temperatura di ingresso dei reagenti nel reattore e di uno degli altri tre parametri considerati nell'analisi: la pressione operativa, il grado di ricircolo e il rapporto molare  $n$  tra l'idrogeno e la  $\text{CO}_2$  in ingresso al reattore.

### 4.1.1 Risultati al variare della pressione operativa e del grado di ricircolo in funzione della temperatura

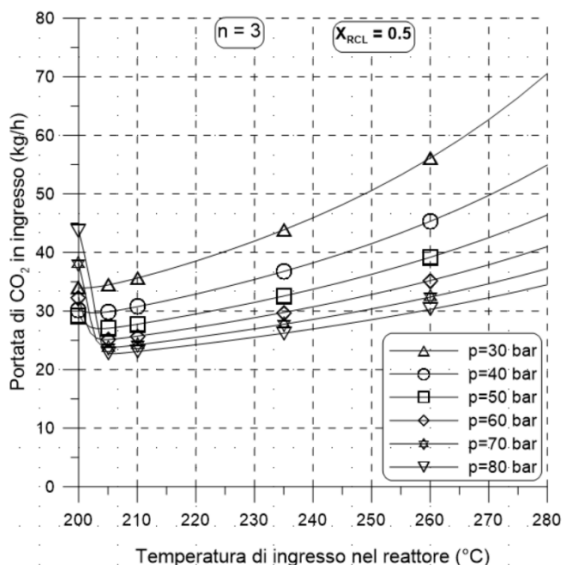
In Figura 4 sono riportati i valori della portata massica di idrogeno in ingresso alla sezione in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di  $n$  pari a 3 e per un grado di ricircolo  $X_{\text{RCL}}$  pari a 0,5.



**Figura 4** Portata di idrogeno in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per  $n=3$

Dalla Figura 4 emerge la forte dipendenza della portata di idrogeno in ingresso dalla temperatura operativa del reattore. Specialmente nel caso in cui si operi con i valori minimi ammessi della pressione operativa (30-40 bar), la portata di idrogeno necessaria a produrre 5 kg/h di metanolo è addirittura doppia, o quasi, ad una temperatura di 280 °C rispetto a quella che si ottiene con le condizioni di temperatura più favorevoli alla reazione di sintesi (valore compreso nell'intervallo 200-210 °C, in funzione della pressione). Operando, invece, con valori di temperatura inferiori al valore ottimale si verifica un aumento della portata di idrogeno decisamente marcato. Questo andamento è dovuto alla vicinanza con il limite inferiore di funzionamento dei catalizzatori e ciò comporta una scarsa significatività dei risultati ottenuti per questi valori di temperatura. Anche la pressione ha un'influenza rilevante sulla portata di idrogeno richiesta: si rileva una sensibile riduzione della portata di idrogeno all'aumento della pressione. In particolare, i valori minimi di portata che si ottengono vanno da 4,7 kg/h ( $p=30$  bar, con una temperatura di ingresso dei reagenti pari a 200 °C) a 3,1 kg/h ( $p=80$  bar, con una temperatura di ingresso dei reagenti pari a 205 °C). Invece i valori massimi vanno da 4,7 kg/h ( $p=80$  bar, con una temperatura di ingresso dei reagenti pari a 280 °C) a 9,7 kg/h ( $p=30$  bar, con una temperatura di ingresso dei reagenti pari a 280 °C).

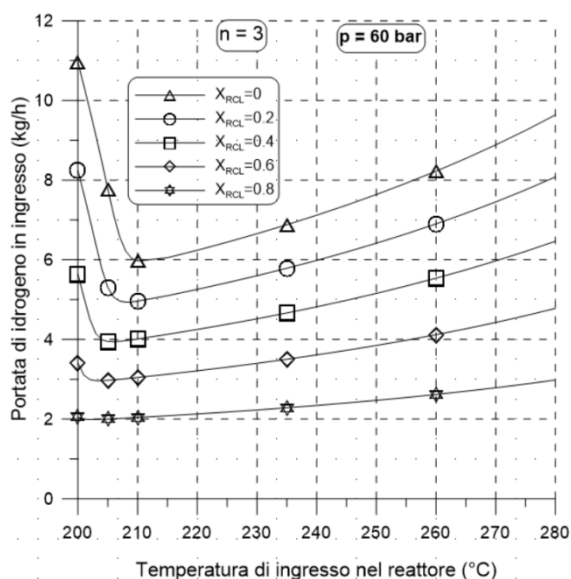
Avendo svolto le analisi con un valore fissato del rapporto  $n$ , la portata di  $\text{CO}_2$  richiesta in ingresso all'impianto risulta essere proporzionale alla portata di idrogeno, come appare anche dalla Figura 5, dove i valori di portata massica di  $\text{CO}_2$  in ingresso alla sezione vengono riportati in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di  $n$  pari a 3 e per un grado di ricircolo  $X_{\text{RCL}}$  pari a 0,5.



**Figura 5 Portata di CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per n=3 e grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

Come già evidenziato per la portata di idrogeno anche la portata di CO<sub>2</sub> cresce sensibilmente all’aumentare della temperatura di ingresso nel reattore e diminuisce all’aumentare della pressione operativa. Nelle condizioni ideali (pressione di 80 bar e temperatura di circa 205 °C) sono necessari 22,7 kg/h di CO<sub>2</sub> per produrre la portata di metanolo richiesta e pari a 5 kg/h. Nelle condizioni più sfavorevoli (pressione di 30 bar e temperatura di 280 °C), la richiesta di CO<sub>2</sub> è superiore, anche se di poco, a 70 kg/h e comunque con una pressione inferiore a 40 bar la portata di CO<sub>2</sub> necessaria per la produzione della quantità di metanolo richiesta eccede i 30 kg/h per ogni condizione operativa.

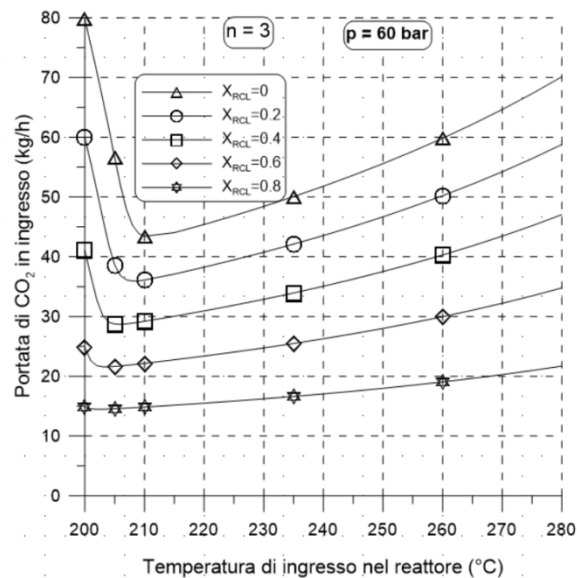
La Figura 6 mostra, invece, l’andamento della portata di idrogeno in ingresso alla sezione in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del grado di ricircolo, per un valore di n pari a 3 e per una pressione operativa di 60 bar.



**Figura 6 Portata di idrogeno in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del grado di ricircolo per n=3 e p=60 bar**

Dalla Figura 6 emerge come anche il grado di ricircolo influenzi sensibilmente la portata di idrogeno richiesta in ingresso alla sezione. Infatti, poiché il flusso di gas che viene ricircolato a valle dei processi di flash risulta essere ricco di idrogeno (circa 75-80% in volume, in funzione delle condizioni operative), un aumento del grado di ricircolo favorisce fortemente la produzione di metanolo nel reattore. Nelle condizioni più favorevoli tra quelle assunte in questa analisi, ovvero: grado di ricircolo pari a 0,8 e temperatura nell'intervallo 200-210 °C, è sufficiente una portata di idrogeno pari a circa 2 kg/h, valore che con un grado di ricircolo pari a 0,5 non è raggiungibile neanche operando con una pressione nel reattore di 80 bar (Figura 4). Se, invece, il sistema opera senza alcun ricircolo dei gas, vengono richieste portate molto elevate di idrogeno sia per i valori massimi di temperatura (poco meno di 10 kg/h) sia per valori di temperatura inferiori al valore ottimale di 210 °C (circa 11 kg/h).

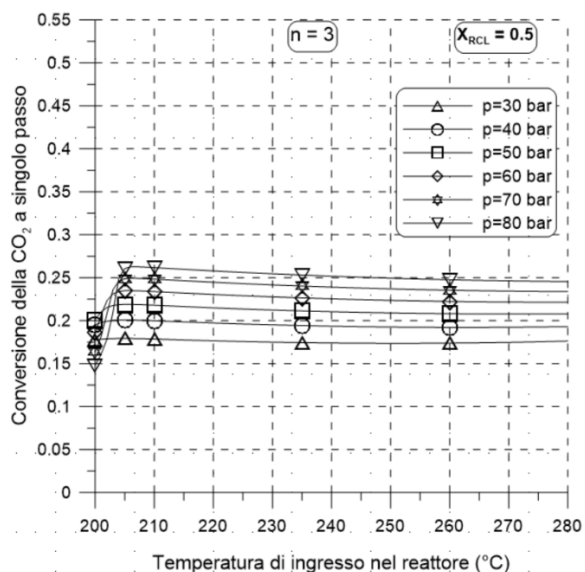
La Figura 7 mostra l'andamento della portata di CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del grado di ricircolo, per un valore di n pari a 3 e per una pressione operativa di 60 bar.



**Figura 7 Portata di CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del grado di ricircolo per n=3 e p=60 bar**

Poiché le analisi sono state effettuate avendo fissato il rapporto molare in ingresso H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (pari a 3) la portata di CO<sub>2</sub> in ingresso presenta il medesimo andamento riscontrato in Figura 6 per la portata di idrogeno. Operando con un grado di ricircolo pari a 0,8 e per una temperatura di 202 °C si ottiene il valore minimo di portata richiesta di CO<sub>2</sub> pari a 14,5 kg/h. All'aumentare della temperatura in ingresso dei reagenti, ma soprattutto con la riduzione del grado di ricircolo, questo valore risulta essere decisamente superiore. Con un grado di ricircolo pari a 0,6 si ottengono valori di portata nell'intervallo 20-35 kg/h, mentre riducendo il grado di ricircolo a 0,4 la portata richiesta varia nell'intervallo 28-48 kg/h. Infine la portata di CO<sub>2</sub> richiesta risulta pari a quasi 80 kg/h, qualora il funzionamento del sistema di sintesi non preveda il ricircolo dei gas e la temperatura di ingresso sia pari a 200 °C.

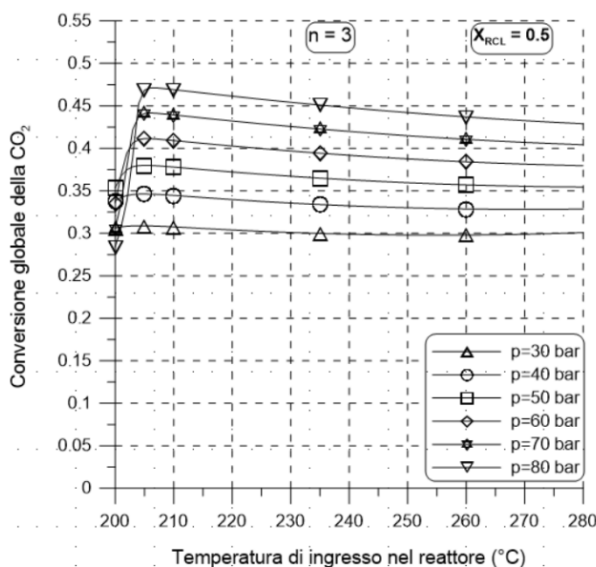
La Figura 8 mostra, invece, la conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo, definita come il rapporto tra il consumo netto di CO<sub>2</sub> e la CO<sub>2</sub> in ingresso al reattore in funzione della temperatura di ingresso dei reagenti al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di n pari a 3 e per un grado di ricircolo X<sub>RCL</sub> pari a 0,5.



**Figura 8 Conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per n=3 e grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

I valori di conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo dipendono fortemente dalla pressione operativa e in misura meno marcata anche dalla temperatura (se si esclude una forte riduzione della conversione per i valori di temperatura inferiori a circa 205 °C). La conversione aumenta con la pressione operativa fino a raggiungere valori compresi tra 0,245 e 0,26 per una pressione di 80 bar. Invece, quando la pressione operativa viene ridotta a 30 bar i valori di conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo sono sempre inferiori a 0,18. Per ogni valore di pressione considerato, con l'esclusione di 30 bar, il comportamento al variare della temperatura è il medesimo: la conversione presenta un picco per la temperatura attorno a 205 °C per poi diminuire lentamente (a 280 °C il valore di conversione è 0,01-0,02 in meno rispetto al valore massimo).

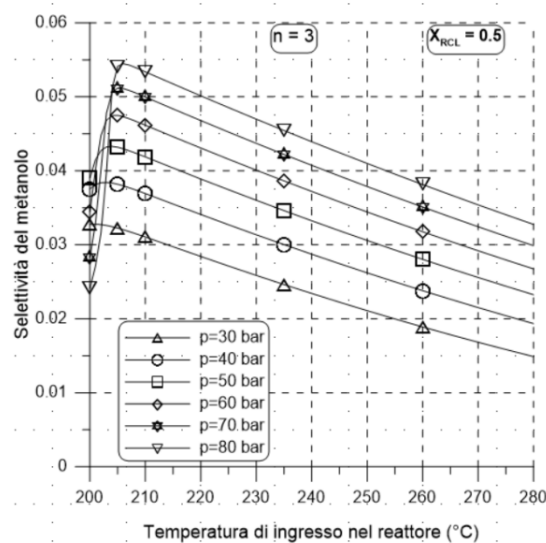
La Figura 9 mostra la conversione globale della CO<sub>2</sub> definita come il rapporto tra il consumo globale di CO<sub>2</sub> e la CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione, in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di n pari a 3 e per un grado di ricircolo X<sub>RCL</sub> pari a 0,5.



**Figura 9 Conversione globale della CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per n=3 e grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

I valori della conversione globale sono notevolmente superiori rispetto a quelli calcolati per la conversione a singolo passo, perché viene tenuto conto anche dell'effetto del ricircolo. Infatti, nelle condizioni più favorevoli (pressione pari a 80 bar e temperatura pari a 205 °C) si raggiunge il valore di 0,47. L'andamento è il medesimo riscontrato per la conversione a singolo passo, con un aumento decisamente marcato della conversione con la pressione operativa e un massimo che si raggiunge per una temperatura tra 200 e 205 °C, funzione della pressione. Si riscontra quindi, indipendentemente dalla pressione, una riduzione della conversione globale all'aumentare della temperatura (circa 0,05-0,08 passando dal valore massimo a quello calcolato per una temperatura pari a 280 °C).

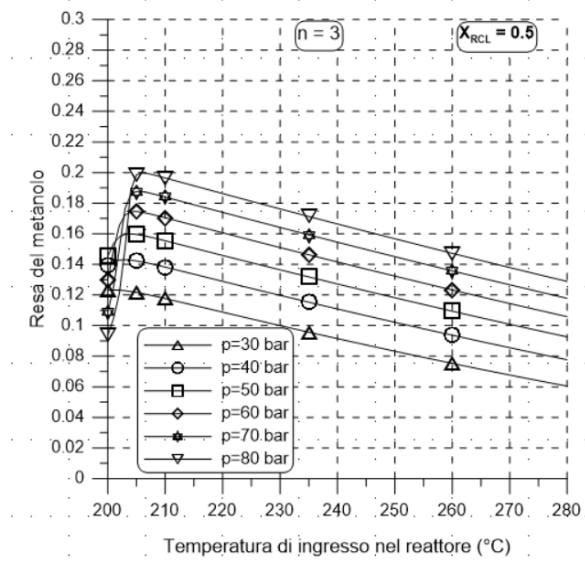
La Figura 10 mostra la selettività del metanolo, espressa come il rapporto molare tra il metanolo e le altre specie chimiche all'uscita del reattore, in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di  $n$  pari a 3 e per un grado di ricircolo  $X_{RCL}$  pari a 0,5.



**Figura 10 Selettività del metanolo in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per  $n=3$  e grado di ricircolo  $X_{RCL}=0.5$**

Nei reattori di sintesi la selettività del metanolo assume valori molto piccoli, la frazione molare del metanolo nei prodotti in uscita dal reattore è infatti dell'ordine di qualche percento. L'andamento è il medesimo che si ottiene per la conversione della  $CO_2$ . Si riscontra un aumento della selettività con la pressione, in questo caso più marcato rispetto a quanto visto per la conversione della  $CO_2$  e pari anche al 70% passando da 30 a 80 bar. La selettività presenta inoltre un massimo per una temperatura attorno a 205 °C per poi decrescere fortemente all'aumentare della temperatura. Per raggiungere una selettività di 0,05 è necessario operare con una pressione di almeno 70 bar nel reattore e con una temperatura nell'intervallo 205-215 °C. Al contrario, operando con la minima pressione accettata (30 bar) la selettività del metanolo non supera il valore di 0,035.

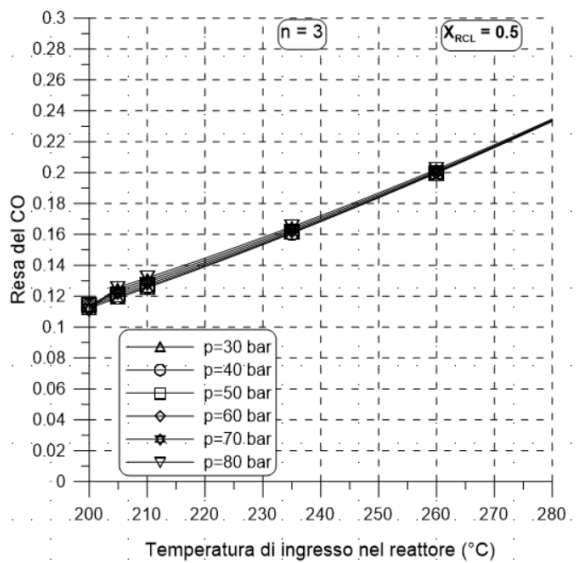
La Figura 11 mostra la resa del metanolo, espressa come il rapporto molare tra il metanolo in uscita dal reattore e la  $CO_2$  in ingresso, in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di  $n$  pari a 3 e per un grado di ricircolo  $X_{RCL}$  pari a 0,5.



**Figura 11 Resa del metanolo in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per n=3 e grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

L'andamento della resa del metanolo ricalca abbastanza fedelmente quello della selettività del metanolo riportato in Figura 10. Tuttavia, i valori della resa del metanolo sono decisamente superiori rispetto a quelli della selettività, essendo la resa pari al rapporto tra il metanolo e la sola CO<sub>2</sub> in ingresso. Per gran parte dell'intervallo operativo, i valori di resa del metanolo si trovano in un range compreso tra 0,1-0,2. Anche il valore massimo della resa del metanolo, pari a circa 0,2, si ottiene per una pressione di 80 bar e una temperatura di 205 °C.

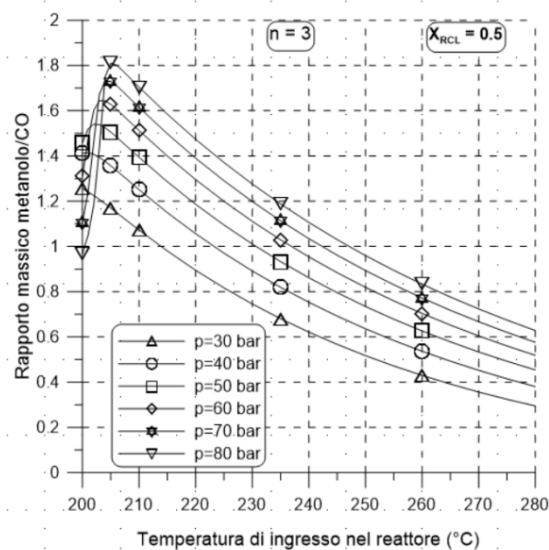
La Figura 12 mostra invece la resa del CO, espressa come il rapporto molare tra il CO in uscita dal reattore e la CO<sub>2</sub> in ingresso, in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di n pari a 3 e per un grado di ricircolo X<sub>RCL</sub> pari a 0,5.



**Figura 12 Resa del CO in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per n=3 e grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

Dalla Figura 12 emerge come a differenza degli altri indici di prestazione analizzati in questo studio, la resa del CO non dipende, se non in misura decisamente marginale, dalla pressione operativa. Dipende invece fortemente dalla temperatura: ad un aumento della temperatura corrisponde infatti una resa del CO decisamente maggiore, in quanto l'aumento della temperatura favorisce la reazione di "reverse water gas shift" con formazione di CO. Per una temperatura operativa di 200 °C la resa del CO è attorno a 0,12, mentre alla temperatura di 280 °C il valore della resa del CO aumenta sino a 0,23.

La Figura 13 mostra il rapporto massico tra il metanolo e il CO in uscita dal reattore in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di  $n$  pari a 3 e per un grado di ricircolo pari a 0,5.

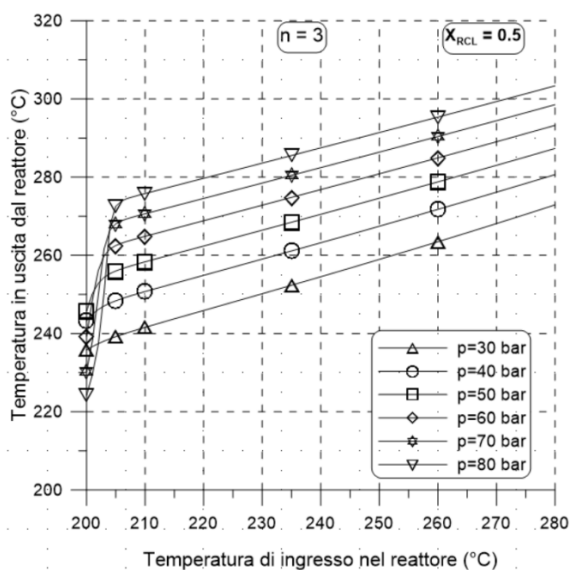


**Figura 13 Rapporto massico metanolo/CO in uscita dal reattore in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per  $n=3$  e grado di ricircolo  $X_{RCL}=0,5$**

L'andamento del rapporto massico metanolo/CO all'uscita del reattore presentato in Figura 13 deriva dall'andamento della resa del metanolo mostrato in Figura 11 e dall'andamento della resa del CO riportato in Figura 12. Per ridotti valori della temperatura viene, infatti, favorita la formazione di metanolo e ostacolata la formazione di CO, con la conseguenza che si hanno valori del rapporto massico metanolo/CO notevolmente superiori all'unità, che arrivano anche quasi a 2 per una temperatura di 205 °C e una pressione di 80 bar. Al contrario, elevati valori della temperatura ostacolano la formazione del metanolo e favoriscono la formazione del CO con valori del rapporto massico metanolo/CO che per una temperatura di 280 °C sono compresi tra 0,3 e 0,6, in funzione della pressione.

Il reattore di sintesi che viene analizzato in questo studio è supposto adiabatico, mentre le reazioni che avvengono al suo interno sono globalmente esotermiche. Di conseguenza, i prodotti all'uscita del reattore si trovano ad una temperatura superiore rispetto alla temperatura di ingresso dei reagenti. Il valore della temperatura in uscita è strettamente legato non solo alla temperatura di ingresso, ma anche al grado di avanzamento delle reazioni di idrogenazione del monossido di carbonio (3.1), di idrogenazione della  $CO_2$  (3.2) e di "reverse water gas shift" (3.3) che avvengono all'interno del reattore stesso.

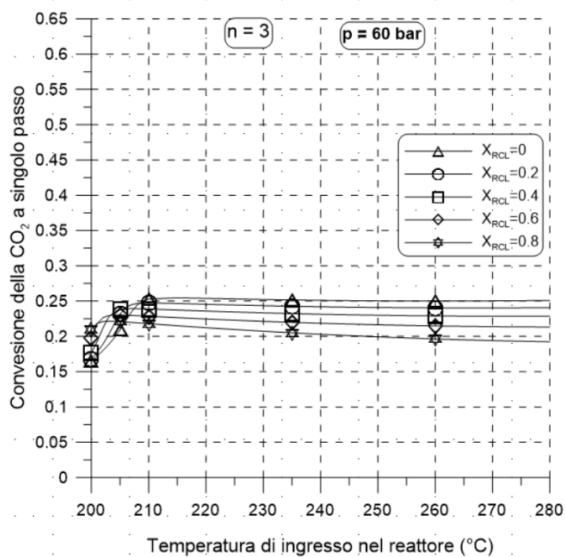
La Figura 14 mostra la temperatura dei prodotti in uscita dal reattore in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di  $n$  pari a 3 e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 14** Temperatura dei prodotti in uscita dal reattore in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per  $n=3$  e grado di ricircolo  $X_{RCL}=0,5$

Come era lecito attendersi, la figura mostra che la temperatura dei prodotti aumenta sensibilmente con la pressione operativa e la temperatura dei reagenti. Poiché la reazione di conversione del metanolo è ostacolata da un aumento della temperatura, la temperatura dei prodotti in uscita dal reattore cresce più lentamente di quanto non cresca la temperatura dei reagenti in ingresso. Operando con la temperatura ottimale di 205 °C, la temperatura dei prodotti in uscita varia tra 240 e 275 °C, in funzione della pressione operativa. Il massimo valore di temperatura in uscita, pari a poco meno di 305 °C viene ottenuto con una pressione di 80 bar e una temperatura in ingresso di 280 °C.

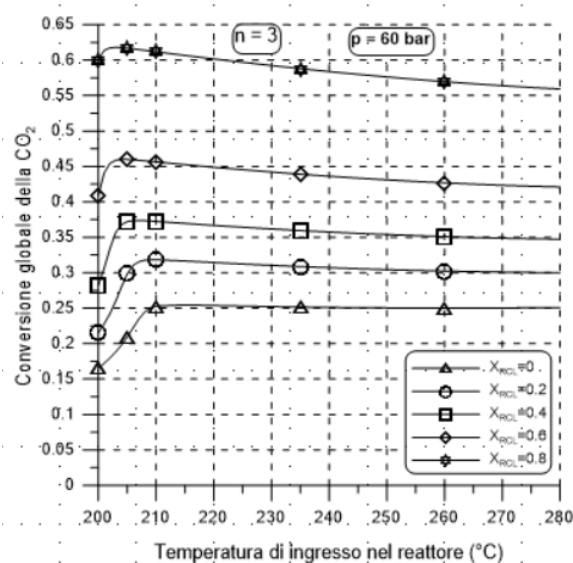
La Figura 15 mostra la conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del grado di ricircolo, per un valore di n pari a 3 e per una pressione operativa di 60 bar.



**Figura 15** Conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del grado di ricircolo per  $n=3$  e  $p=60$  bar

La conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo subisce un'influenza limitata dal grado di ricircolo: si riduce leggermente all'aumentare di questo, pur restando per quasi tutte le condizioni operative in un intervallo compreso tra 0,20 e 0,25. I valori minimi di conversione si registrano per una temperatura di ingresso pari a 200 °C e sono di poco superiori a 0,15. La conversione presenta un massimo per una temperatura di 205-210 °C per poi diminuire molto lentamente al crescere della temperatura di ingresso nel reattore, soprattutto per piccoli valori del grado di ricircolo. Operando con una temperatura di ingresso pari a 280 °C il valore della conversione che viene ottenuto è di circa 0,01-0,02 inferiore rispetto al valore massimo raggiunto attorno a 205 °C.

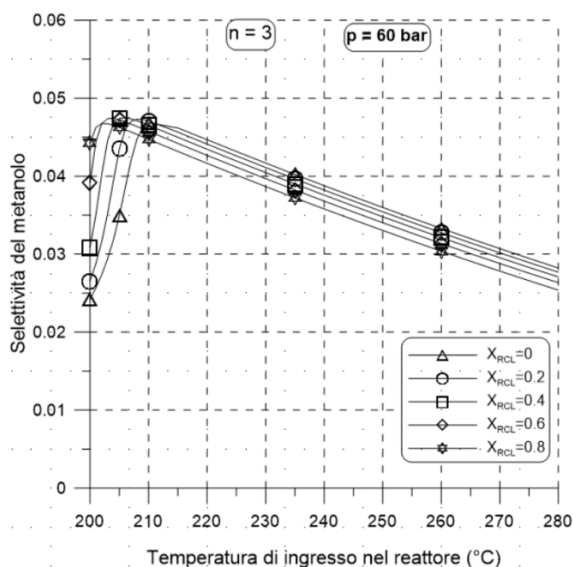
La Figura 16 mostra, invece, la conversione globale della CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura di ingresso dei reagenti al reattore, al variare del grado di ricircolo, per un valore di n pari a 3 e per una pressione operativa di 60 bar.



**Figura 16 Conversione globale della CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del grado di ricircolo per n=3 e p=60 bar**

La conversione globale è invece fortemente condizionata dal grado di ricircolo che caratterizza l'impianto di sintesi. Un aumento del ricircolo, infatti, riduce notevolmente la portata di CO<sub>2</sub> in uscita dalla sezione di sintesi, con una conseguente riduzione della conversione. Un sistema senza ricircolo presenta dei valori di conversione globale che sono equivalenti a quelli della conversione a singolo passo, evidenziati in Figura 15. Si ha pertanto una conversione globale che non eccede il valore di 0,25. Aumentare il grado di ricircolo a 0,2 permette di avere conversioni globali superiori a 0,30 per quasi tutto l'intervallo di temperatura considerato. Un grado di ricircolo di 0,4 assicura una conversione superiore a 0,35 in quasi tutto l'intervallo di temperatura, mentre aumentare il grado di ricircolo a 0,6 permette di ottenere una conversione anche maggiore di 0,45 e comunque sempre superiore a 0,40. Infine, un grado di ricircolo pari a 0,8 permette di ottenere conversioni notevolmente superiori: si arriva nell'intervallo di temperatura 200-220 °C anche a superare una conversione di 0,60 e comunque la conversione globale è superiore a 0,55 anche per una temperatura di ingresso dei reagenti pari a 280 °C.

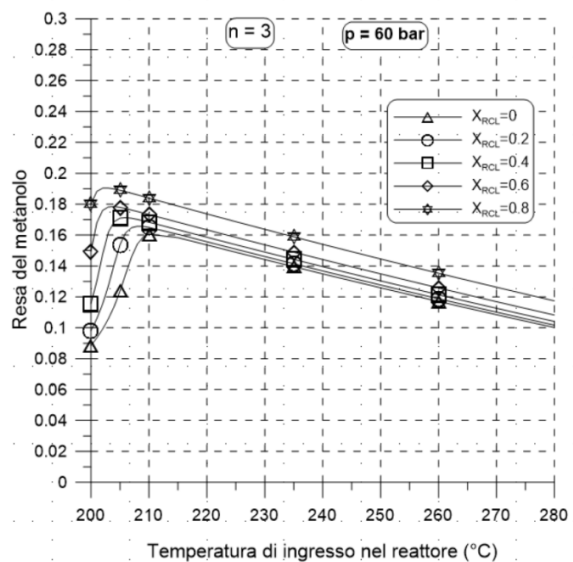
La Figura 17 seguente mostra, invece, la selettività del metanolo in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del grado di ricircolo, per un valore di n pari a 3 e per una pressione operativa di 60 bar.



**Figura 17 Selettività del metanolo in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del grado di ricircolo per n=3 e p=60 bar**

La selettività del metanolo presenta un massimo, attorno a 205 °C, in funzione della temperatura. Per bassi valori di temperatura la selettività è favorita da un aumento del grado di ricircolo, mentre per elevati valori accade il contrario, con valori leggermente superiori per condizioni di ricircolo ridotto o nullo.

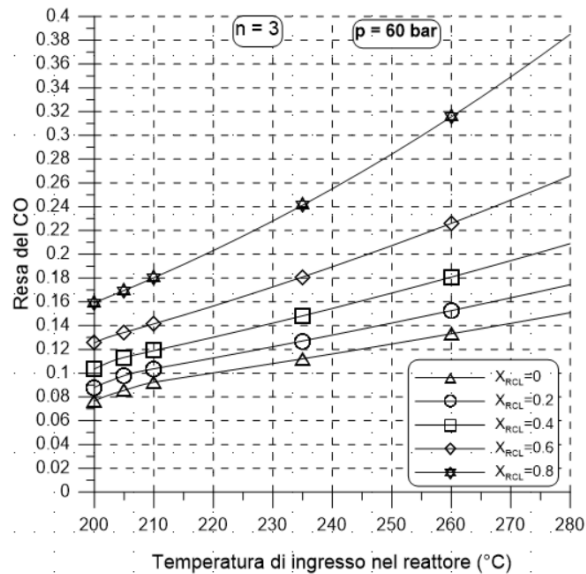
La Figura 18 mostra la resa del metanolo in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del grado di ricircolo, per un valore di n pari a 3 e per una pressione operativa di 60 bar.



**Figura 18 Resa del metanolo in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del grado di ricircolo per n=3 e p=60 bar**

Dalla Figura 18 emerge come la resa del metanolo cresce all’aumentare del grado di ricircolo, condizione che favorisce la formazione del metanolo all’interno del reattore di sintesi. Per un valore di X<sub>RCL</sub> pari a 0,8 la resa del metanolo raggiunge il suo valore massimo pari a 0,19 (temperatura di 205 °C).

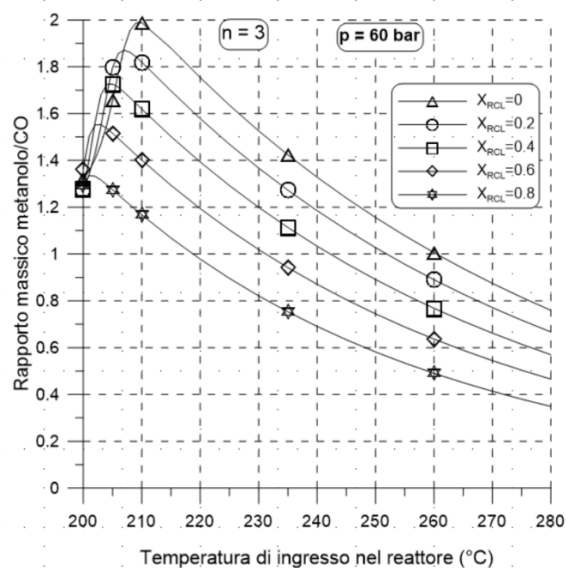
La Figura 19 mostra la resa del CO in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del grado di ricircolo, per un valore di  $n$  pari a 3 e per una pressione operativa di 60 bar.



**Figura 19 Resa del CO in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del grado di ricircolo per  $n=3$  e  $p=60$  bar**

Dalla figura emerge come la resa del CO aumenti sensibilmente all'aumentare del grado di ricircolo. La resa aumenta con la temperatura come già rilevato in Figura 12 e questo andamento è ancora più marcato con il ricircolo. Mentre per bassi valori del ricircolo la resa raggiunge un valore massimo di poco superiore a 0,20 ( $X_{RCL} = 0,4$  e temperatura pari a 280 °C), un grado di ricircolo di 0,8 permette di raggiungere una resa vicina a 0,4. Comunque, per i valori di temperatura ottimali, la resa del CO si trova nell'intervallo 0,08-0,17.

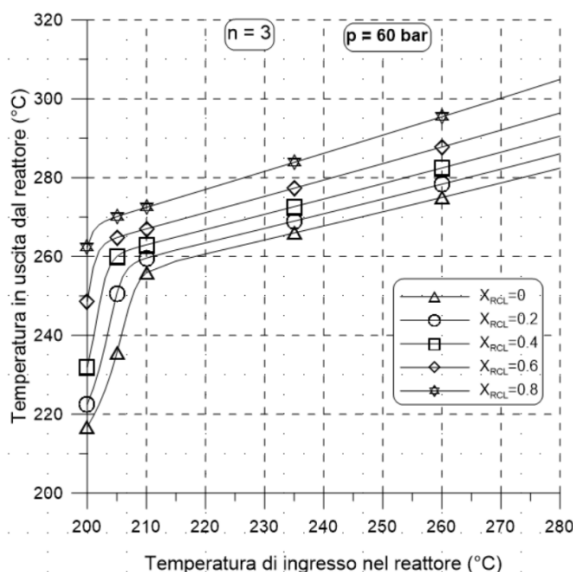
La Figura 20 mostra il rapporto massico tra il metanolo e il CO in uscita dal reattore in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del grado di ricircolo, per un valore di  $n$  pari a 3 e per una pressione operativa di 60 bar.



**Figura 20 Rapporto massico tra il metanolo e il CO in uscita dal reattore in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del grado di ricircolo per  $n=3$  e  $p=60$  bar**

Dalla figura emerge come il rapporto massico metanolo/CO vari in un ampio intervallo compreso tra 0,3 e 2. La maggior influenza del grado di ricircolo sulla resa del CO rispetto alla resa del metanolo comporta che il rapporto massico in esame diminuisca all'aumentare del grado di ricircolo con una differenza di 0,5-0,8 tra il valore ottenuto per una condizione senza ricircolo e il valore che si ottiene per un grado di ricircolo pari a 0.8. Il valore massimo di 1,98 si ottiene per le condizioni di temperatura pari a 210 °C e senza nessun ricircolo.

La Figura 21 mostra, infine, la temperatura dei prodotti in uscita dal reattore in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del grado di ricircolo, per un valore di n pari a 3 e per una pressione operativa di 60 bar.



**Figura 21 Temperatura dei prodotti in uscita dal reattore in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del grado di ricircolo per n=3 e p=60 bar**

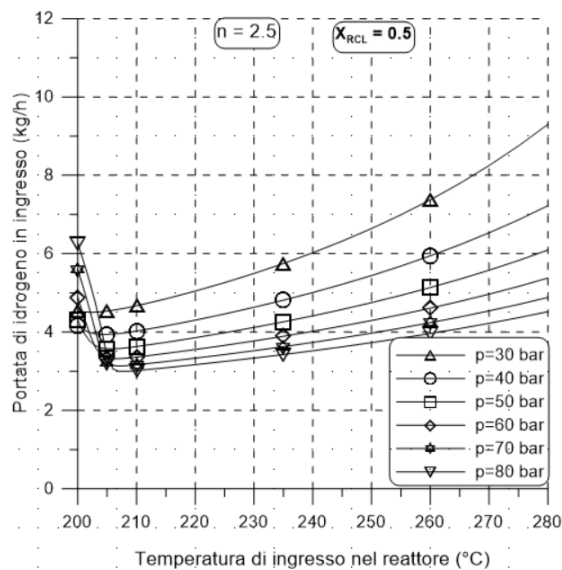
Dalla figura emerge come l'aumento del grado di ricircolo favorendo le reazioni di formazione di CO e metanolo comporti un aumento della temperatura dei prodotti all'uscita del reattore. Un aumento del ricircolo da 0 a 0,8 comporta un aumento della suddetta temperatura quantificabile in circa 10-15°C.

#### 4.1.2 Risultati al variare del rapporto molare n H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione e della pressione operativa in funzione della temperatura

È stata successivamente effettuata un'analisi delle prestazioni del sistema di sintesi del metanolo al variare del rapporto molare n tra l'idrogeno e la CO<sub>2</sub> in ingresso e della pressione operativa.

Dapprima i valori delle portate di idrogeno e CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione vengono riportati in funzione della temperatura dei reagenti in ingresso sia al variare della pressione operativa che del grado di ricircolo per i valori del rapporto molare n pari a 2,5 e 3,5. Successivamente, i principali indici di prestazione della sezione di sintesi (portate, conversioni, selettività, rese, rapporti massici, temperatura, ecc.) vengono riportati in funzione della temperatura di ingresso al variare del rapporto molare n per un valore della pressione operativa pari a 60 bar e un grado di ricircolo pari a 0,5.

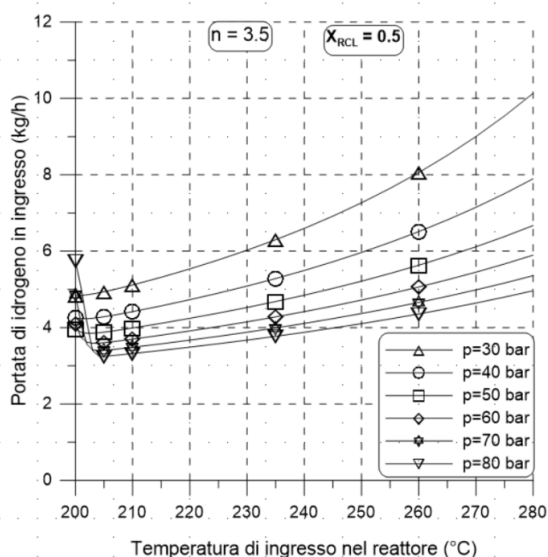
In Figura 22 sono riportati i valori di portata di idrogeno in ingresso alla sezione in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di n pari a 2,5 e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 22 Portata di idrogeno in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per  $n=2,5$  e grado di ricircolo  $X_{RCL}=0,5$**

L'andamento della portata di idrogeno al variare della pressione e della temperatura operative è analogo a quello riportato in Figura 4 per il caso caratterizzato da un valore di  $n$  pari a 3, solamente con valori inferiori della portata di idrogeno in ingresso (circa 0,2-0,4 kg/h).

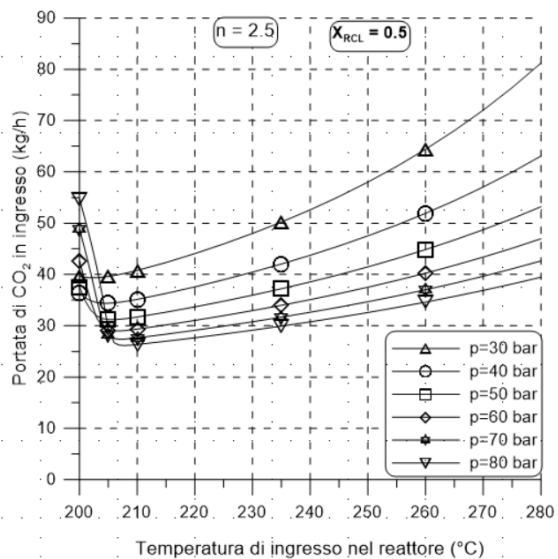
In Figura 23 sono riportati i valori di portata di idrogeno in ingresso alla sezione in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di  $n$  pari a 3,5 e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 23 Portata di idrogeno in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per  $n=3,5$  e grado di ricircolo  $X_{RCL}=0,5$**

Anche per il valore di  $n$  pari a 3.5 si presenta il medesimo andamento della figura precedente con valori che però ovviamente risultano essere superiori (anche in questo caso di circa 0,2-0,4 kg/h).

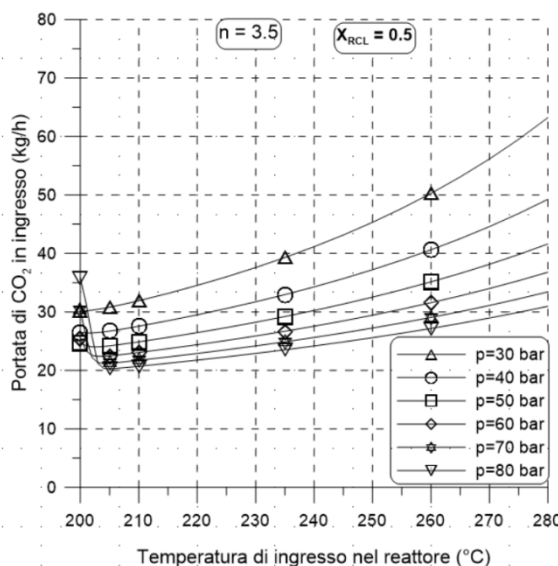
In Figura 24 sono riportati i valori di portata di CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di n pari a 2,5 e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 24 Portata di CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per n=2,5 e grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

Anche l'andamento della portata di CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura e della pressione operative risulta analogo a quello riportato in Figura 5 per un rapporto molare n pari a 3. I valori di portata sono, però, decisamente superiori, essendo minore il rapporto n.

In Figura 25 sono riportati i valori di portata di CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione operativa, per un valore di n pari a 3,5 e per un grado di ricircolo pari a 0,5.

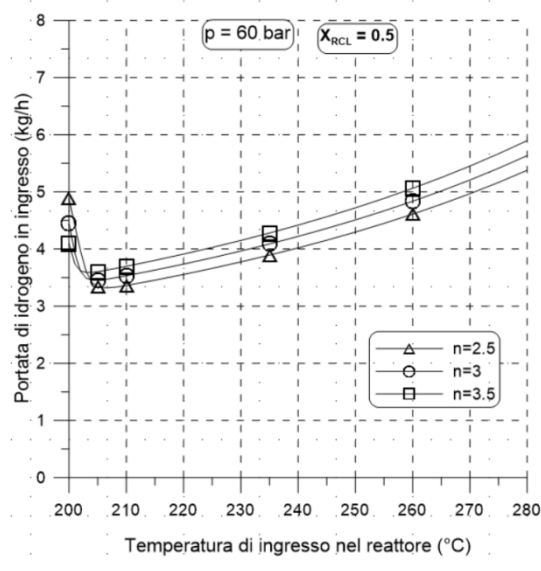


**Figura 25 Portata di CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare della pressione operativa per n=3,5 e grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

Le considerazioni sull'andamento della portata di CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura e della pressione operative per un valore di n pari a 3,5 sono analoghe a quelle riportate per n=2,5 e n=3, con valori decisamente inferiori grazie ad un maggiore valore di n che comporta una riduzione della richiesta di anidride carbonica in ingresso.

L'influenza del rapporto molare n sui principali indici di prestazione caratteristici dell'impianto di sintesi del metanolo (portate massiche di idrogeno e CO<sub>2</sub> in ingresso, conversioni della CO<sub>2</sub>, selettività, rese di metanolo e CO, rapporti massico metanolo/CO, temperatura in ingresso) è meglio evidenziata nelle seguenti figure (da Figura 26 a Figura 34) in cui essi vengono rappresentati al variare della temperatura di ingresso dei reagenti nel reattore e del rapporto n per una pressione operativa di 60 bar e un grado di ricircolo pari a 0,5.

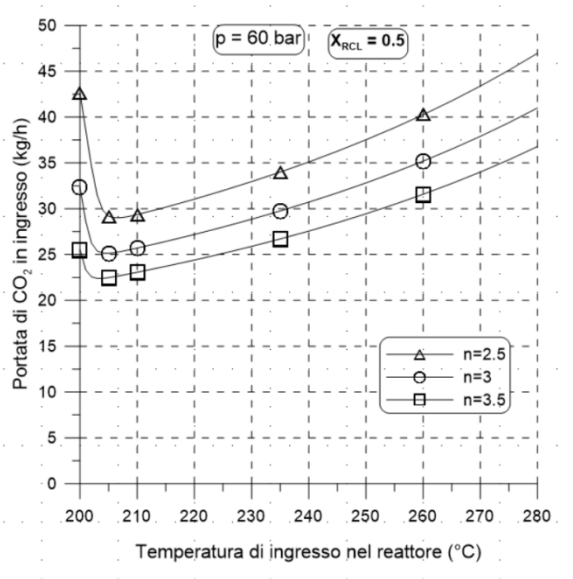
La Figura 26 riporta la portata di idrogeno in ingresso alla sezione in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del rapporto n, per una pressione operativa pari a 60 bar e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 26 Portata di idrogeno in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del rapporto n per una pressione operativa pari a 60 bar e un grado di ricircolo  $X_{RCL}=0,5$**

Dall'analisi della Figura 26 emerge come un aumento del rapporto n comporti un aumento della portata di idrogeno richiesta per ottenere la produzione di metanolo desiderata (5 kg/h). Infatti, ad un aumento di n corrisponde una riduzione della portata di CO<sub>2</sub> in ingresso, con conseguente ostacolo all'avanzamento delle reazioni di formazione del metanolo all'interno del reattore. Questo andamento si verifica per valori della temperatura superiori a 205 °C (temperatura per la quale si ha la minima richiesta di idrogeno), al contrario, per valori inferiori un aumento di n comporta una riduzione della richiesta di idrogeno. Dalla figura emerge come, per gran parte dell'intervallo di temperatura in esame, aumentare n di 0,5 punti, comporti un conseguente aumento della portata di idrogeno di circa 0,2 kg/h. I valori che si ottengono sono comunque in linea con quanto emerso dalla Figura 4.

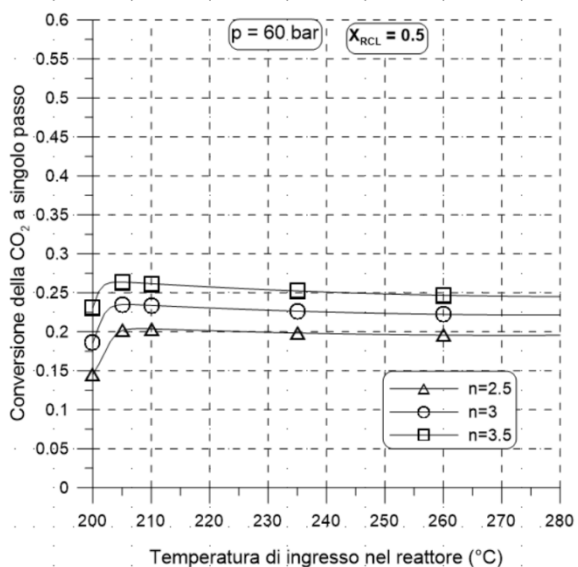
La Figura 27 riporta la portata di CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del rapporto n, per una pressione operativa pari a 60 bar e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 27 Portata di CO<sub>2</sub> in ingresso alla sezione di sintesi in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del rapporto n per una pressione operativa pari a 60 bar e un grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

Un aumento del valore di n comporta una minore richiesta di CO<sub>2</sub> in ingresso all’impianto. Passando da n=2,5 a n=3,5 la portata richiesta diminuisce fino a 7-8 kg/h.

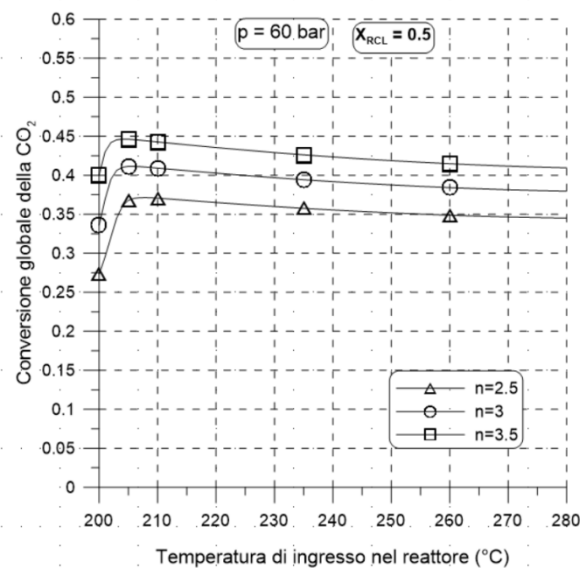
La Figura 28 riporta la conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del rapporto n, per una pressione operativa pari a 60 bar e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 28 Conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del rapporto n per una pressione operativa pari a 60 bar e un grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

Un aumento del valore di n favorisce la conversione della CO<sub>2</sub> a singolo passo grazie alla maggiore presenza di idrogeno in ingresso. Per n=2,5 la conversione a singolo passo risulta attorno a 0,20, mentre per n=3,5 cresce sino ad oltre 0,25.

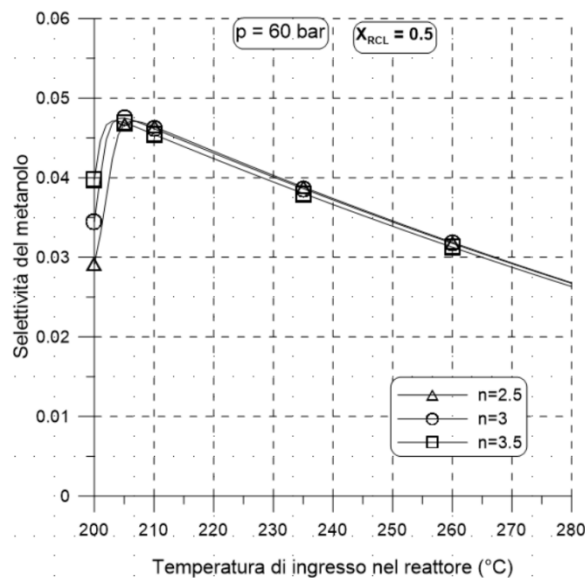
La Figura 29 riporta la conversione globale della CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del rapporto n, per una pressione operativa pari a 60 bar e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 29 Conversione globale della CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del rapporto n per una pressione operativa pari a 60 bar e un grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

Anche la conversione globale risulta favorita da un aumento di n grazie alla maggiore introduzione di idrogeno in ingresso. Con esclusione dei ridotti valori di conversione nell'intervallo di temperatura 200-205 °C, per n=2,5 il valore della conversione risulta attorno a 0,35, mentre per n =3,5 si raggiungono anche valori prossimi a 0,45 per le condizioni ottimali di temperatura in ingresso.

La Figura 30 riporta la selettività del metanolo in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del rapporto n, per una pressione operativa pari a 60 bar e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 30 Selettività del metanolo in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del rapporto n per una pressione operativa pari a 60 bar e un grado di ricircolo X<sub>RCL</sub>=0,5**

Dalla Figura 30 emerge come l'influenza del rapporto n sulla selettività del metanolo sia abbastanza marginale, con un leggero aumento della selettività stessa che viene riscontrato per i minori valori del rapporto n considerati.

La Figura 31 e la Figura 32 riportano rispettivamente la resa del metanolo e la resa del CO in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del rapporto n, per una pressione operativa pari a 60 bar e per un grado di ricircolo pari a 0,5.

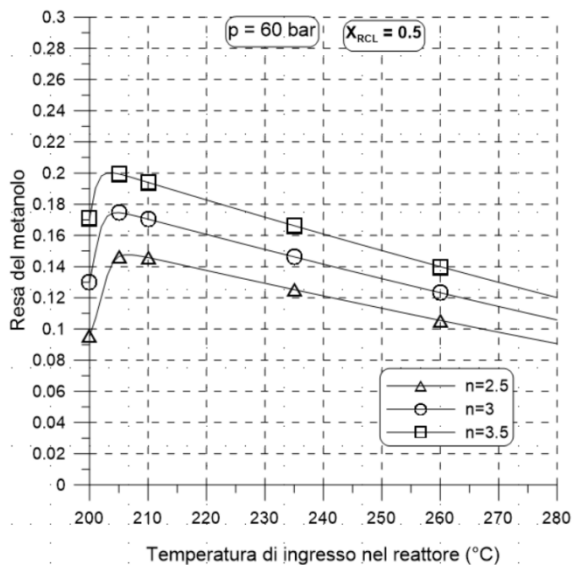


Figura 31 Resa del metanolo in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del rapporto n per una pressione operativa pari a 60 bar e un grado di ricircolo  $X_{RCL}=0,5$

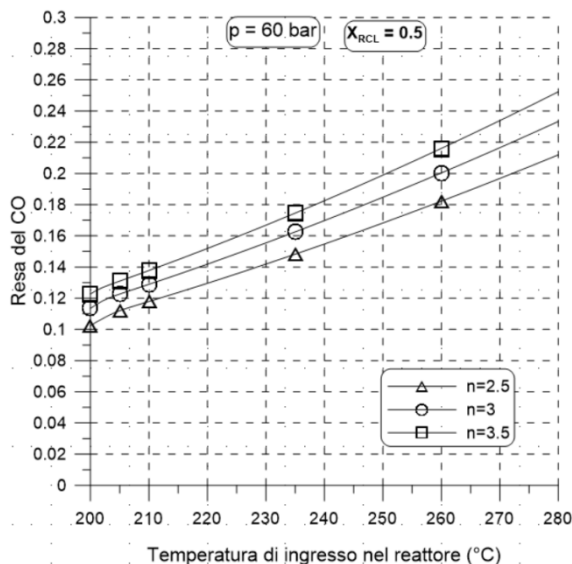
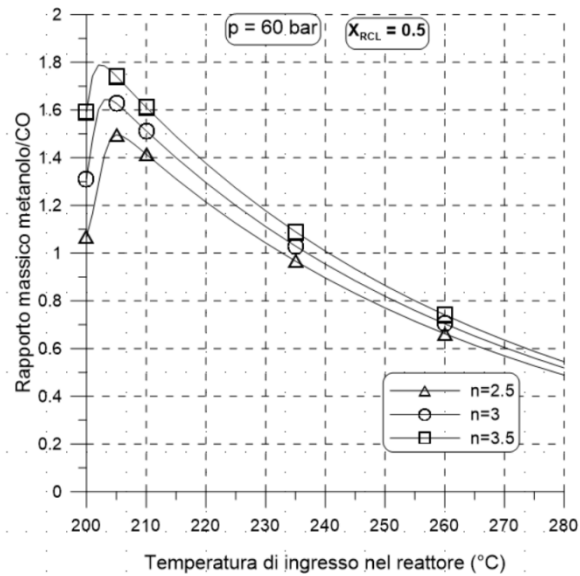


Figura 32 Resa del CO in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del rapporto n per una pressione operativa pari a 60 bar e un grado di ricircolo  $X_{RCL}=0,5$

Per entrambe le rese si evidenzia un aumento con n. Un aumento di n da 2,5 a 3,5 produce un incremento della resa di metanolo più marcato (tra 0,03 e 0,06) rispetto a quello che invece viene riscontrato per la resa di CO (tra 0,02 e 0,04). Come già evidenziato nelle figure precedenti, la resa del metanolo presenta un massimo per una temperatura di ingresso al reattore di circa 205 °C, mentre la resa del CO è crescente con la temperatura di ingresso.

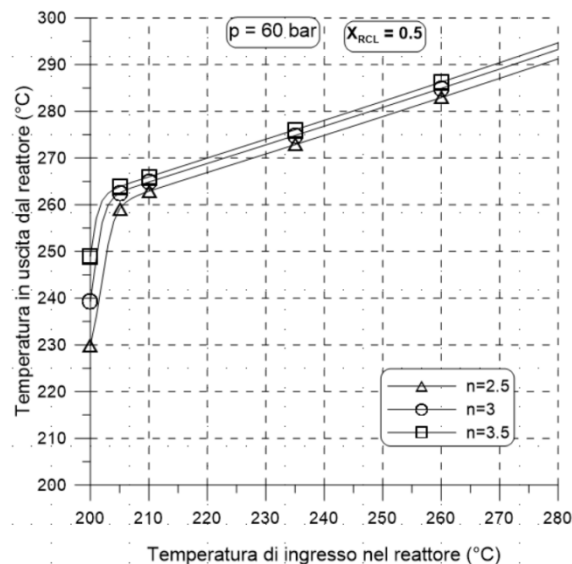
La Figura 33 riporta il rapporto massico metanolo/CO in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del rapporto  $n$ , per una pressione operativa pari a 60 bar e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 33 Rapporto massico metanolo/CO in uscita dal reattore in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del rapporto  $n$  per una pressione operativa pari a 60 bar e un grado di ricircolo  $X_{RCL}=0,5$**

Poiché l'aumento della resa di metanolo con  $n$  è superiore rispetto al corrispettivo aumento della resa del CO, anche il rapporto massico metanolo/CO risulta essere crescente all'aumentare del valore di  $n$ .

La Figura 34 riporta la temperatura in uscita in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare del rapporto  $n$ , per una pressione operativa pari a 60 bar e per un grado di ricircolo pari a 0,5.



**Figura 34 Temperatura dei prodotti in uscita dal reattore in funzione della temperatura di ingresso al reattore al variare del rapporto  $n$  per una pressione operativa pari a 60 bar e un grado di ricircolo  $X_{RCL}=0,5$**

Un aumento di  $n$ , favorendo le reazioni di conversione all'interno del reattore adiabatico, causa un maggiore aumento della temperatura dei prodotti in uscita (poco meno di 5 °C passando da  $n=2,5$  a  $n=3,5$ ).

## 5 Conclusioni

L'attività di ricerca oggetto di questo rapporto si inquadra all'interno della linea di attività LA-23 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – validazione".

Una prima fase dell'attività LA-23 ha riguardato l'applicazione dei modelli di simulazione per l'analisi delle prestazioni energetiche delle tecnologie P2G/L integrati con differenti sistemi energetici per la produzione di energia elettrica con ridotte emissioni di CO<sub>2</sub>. I sistemi power-to-power studiati sono basati su un processo di produzione dell'idrogeno tramite elettrolisi, un sistema di sintesi e di accumulo del metanolo e un sistema di produzione dell'energia elettrica alimentato con il metanolo (celle a combustibile, impianti ORC o turbine a gas di piccola taglia).

L'attività di ricerca della LA-23 è stata inoltre strettamente connessa alle attività del centro ricerche Sotacarbo di Carbonia (CA) che durante la LA-23 ha effettuato la progettazione, la realizzazione e infine ha iniziato la campagna sperimentale di un prototipo P2G/L (gas/liquids) destinato allo studio dei processi di sintesi di metano, metanolo e DME mediante idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub>, derivante da processi di cattura, con idrogeno prodotto dal surplus di produzione elettrica da fonte rinnovabile. I modelli di simulazione dei processi di sintesi sviluppati nel corso del presente progetto sono stati applicati alla caratterizzazione sistematica dell'impianto P2G/L realizzato da Sotacarbo, svolgendo un'analisi funzionale a individuare i principali fattori di influenza del processo di sintesi del metanolo con l'obiettivo di una successiva applicazione della pianificazione statistica degli esperimenti (Design of Experiments, DoE).

Attraverso la simulazione parametrica del processo di sintesi del metanolo è stato possibile valutare le prestazioni dell'impianto in un ampio campo di condizioni operative. L'analisi ha permesso di caratterizzare l'impianto in termini di: portata richiesta di idrogeno e CO<sub>2</sub> in ingresso, conversione a singolo passo e globale della CO<sub>2</sub>, selettività del metanolo, resa di metanolo e di CO, ecc., in funzione delle principali variabili di processo (pressione operativa, temperatura dei reagenti in ingresso, rapporto molare dei reagenti in ingresso, grado di ricircolo). A partire da questa analisi parametrica preliminare del processo di sintesi del metanolo, volta a caratterizzare l'impianto al fine di garantire una produzione oraria di metanolo di 5 kg, appare evidente come le condizioni ottimali si ottengano con una temperatura di ingresso dei reattori nell'intervallo 200-215 °C, funzione della pressione operativa, del grado di ricircolo e del rapporto molare idrogeno/anidride carbonica n. Temperature inferiori a 200 °C non sono state prese in esame perché non consentono una corretta attivazione dei catalizzatori. L'aumento della pressione favorisce il processo di sintesi del metanolo, ma comporta anche degli svantaggi quali, ad esempio, l'aumento degli assorbimenti degli ausiliari, con particolare riferimento ai sistemi di compressione di idrogeno e CO<sub>2</sub>. Il ricircolo favorisce anche esso il processo di sintesi in quanto il gas di ricircolo risulta essere particolarmente ricco in idrogeno e anidride carbonica. Un aumento del rapporto n, pur avendo un'influenza marginale sulla selettività, favorisce la conversione della CO<sub>2</sub> sia a singolo passo che globale e la resa di metanolo e CO, oltre che ovviamente richiedere una minore portata di CO<sub>2</sub> in ingresso, ma comporta un aumento decisamente marcato della richiesta di idrogeno.

Non è stata invece possibile effettuare l'analisi comparativa dei risultati delle previsioni numeriche e delle campagne sperimentali, per la validazione e l'affinamento dei modelli in quanto la campagna sperimentale del prototipo Sotacarbo non ha ancora prodotto dati sufficienti per poter disporre di informazioni utili. Si prevede di perseguire questo obiettivo in progetti futuri in quanto la taratura dei modelli su base sperimentale può consentire di disporre di uno strumento affidabile di progetto delle campagne sperimentali e di analisi e valutazione dei risultati indispensabile per la gestione ottimale dell'impianto.

## 6 Riferimenti bibliografici

- [1] European Climate Change Programme | Climate Action n.d.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 2050 Energy Strategy - European Commission n.d.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.
- [8] 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.
- [9] 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. doi:10.1016/j.rser.2013.11.045.
- [10] 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.
- [11] Schmidt P, Batteiger V, Roth A, Weindorf W. Power-to-Liquids as Renewable Fuel Option for Aviation : A Review 2018:127–40. doi:10.1002/cite.201700129.
- [12] Héder M. From NASA to EU: The evolution of the TRL scale in Public Sector Innovation. *Innov J* 2017;22:1–23.
- [13] Pérez-Fortes M, Tzimas E. Techno-economic and environmental evaluation of CO<sub>2</sub> utilisation for fuel production. Synthesis of methanol and formic acid. 2016. doi:10.2790/981669.
- [14] Carbon Recycling International | below50 n.d.
- [15] George Olah Plant — CRI - Carbon Recycling International n.d.
- [16] Bergins C, Fox EL, Tran KC, Wuebben P. Commercialization of Low Carbon Methanol. *Fuels Lubr Futur* 2016:22–5. doi:10.1007/s40111-015-0517-0.
- [17] 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.
- [18] Ledakowicz S, Nowicki L, Petera J, Nizioł J, Kowalik P, Gołębiowski A. Kinetic characterisation of catalysts for methanol synthesis. *Chem Process Eng - Inz Chem i Proces* 2013;34:497–506. doi:10.2478/cpe-2013-0040.
- [19] 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. doi:10.1039/C7SE00206H.
- [20] Shen W, Jun K, Choi H, Lee K, H OHC. Thermodynamic Investigation of Methanol and Dimethyl Ether Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation 2000;17:210–6.
- [21] Van-Dal ÉS, Bouallou C. Design and simulation of a methanol production plant from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *J Clean Prod* 2013;57:38–45. doi:10.1016/j.jclepro.2013.06.008.
- [22] Atsonios K, Panopoulos KD, Kakaras E. Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:2202–14. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.074.
- [23] Leonzio G. Optimization through response surface methodology of a reactor producing methanol by the hydrogenation of carbon dioxide. *Processes* 2017;5. doi:10.3390/pr5040062.



## 7 Abbreviazioni e acronimi

DME	Dimetiletere
DoE	Design of experiments
ETS	Sistema di scambio di emission (Emission Trading System)
FER	Fonti energetiche rinnovabili
GHG	Gas serra
ORC	Ciclo Rankine organico (Organic Rankine Cycle)
P2G/L	Power-to-gas/liquids
PtG	Power-to-gas
PtL	Power-to-liquids
PtX	Power-to-x

## 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 CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>
- Analisi e modellazione dell'integrazione di impianti di cattura post-combustione della CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>.
- Supporto tecnico-scientifico alle attività di progettazione, realizzazione e 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> rilasciata da gasdotti a partire da condizioni supercritiche.