

Ricerca di Sistema elettrico



Analisi e modellazione dell'integrazione
dei processi di metanazione biologica e
catalitica per applicazioni Power to Gas

L. Colelli, V. Segneri, P. Deiana, C. Bassano, A. Trinca, M.P. Parisi, N.
Verdone, B. Mazzarotta, G. Vilardi



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

TITOLO: *LA2.3 Analisi e modellazione dell'integrazione dei processi di metanazione biologica e catalitica per applicazioni Power to Gas*

Autori: L. Colelli, V. Segneri, N. Verdone, N. Verdone, B. Mazzarotta, M.P. Parisi, G. Vilardi (Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, La Sapienza Università di Roma), P. Deiana e C. Bassano (Enea, centro di ricerca Casaccia)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione/Digitalizzazione ed evoluzione delle reti*

Progetto: Tecnologie per la penetrazione efficiente del vettore elettrico negli usi finali

Linea di attività: *LA2.3 Analisi e modellazione dell'integrazione dei processi di metanazione biologica e catalitica per applicazioni Power to Gas*

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Giorgio VILARDI, Sapienza Università di Roma

Mese inizio previsto: 19 (1 luglio 2023)

Mese inizio effettivo: 19 (1 luglio 2023)

Mese fine previsto: 36 (31 dicembre 2024)

Mese fine effettivo: 36 (31 dicembre 2024)

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Analisi, modellazione e studio dell'integrazione di processi di metanazione biologica e catalitica per applicazioni Power to Gas"

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Bassano

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Giorgio Vilardi

Indice

1. Risultati attesi	3
2. Risultati ottenuti.....	4
4. Prodotti sviluppati.....	10
5. Analisi degli scostamenti su attività e risultati	10
6. Sintesi delle attività svolte.....	11
7. Dettaglio delle attività svolte	11
7.1 Studio delle tecnologie di metanazione e stato dell'arte	11
7.2 Definizione delle assunzioni e ipotesi	11
7.3 Analisi dinamica del processo biologico	12
7.4 Accoppiamento sistema catalitico e biologico	12
7.5 Simulazione con Trickle bed	13
7.6 Apparato sperimentale con reattore catalitico a base Ni	13
8. Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	14
9. Pubblicazioni scientifiche	14

1. Risultati attesi

I risultati attesi per questa attività comprendono i seguenti punti:

- Analisi critica della letteratura scientifica riguardo l'applicabilità di modelli cinetici per l'accoppiamento di metanatori biologici e catalitici.
- Flowsheet e simulazione in dinamico in ambiente Aspen Plus di un reattore di metanazione biologica, con validazione mediante dati di letteratura e simulazione in stato stazionario dell'accoppiamento tra sistema catalitico e biologico.
- Analisi dei dati in stato stazionario e in dinamico per i rispettivi sistemi.

L'obiettivo principale di questo studio è lo sviluppo e la validazione di un modello simulativo per la progettazione di un impianto ibrido di metanazione biologica e catalitica, finalizzato alla produzione di gas naturale sintetico (SNG) conforme agli standard qualitativi richiesti per l'iniezione diretta nella rete di distribuzione del gas, in linea con le normative nazionali e la UNI TS 11537:2019 per il bioCH₄. Partendo dal modello di biometanazione già sviluppato, l'analisi si estende alla dinamica di processo per valutare criticità operative e di sicurezza legate alle variazioni nei flussi di idrogeno in ingresso, ottimizzando il sistema di controllo per ridurre al minimo i transitori non conformi e potenzialmente eliminando la necessità di serbatoi di accumulo. In particolare, lo studio esplora l'integrazione tra i processi biologico e catalitico, analizzando i benefici in termini di efficienza e qualità del SNG prodotto. Sono stati condotti anche confronti tra il reattore CSTR e il reattore trickle bed, valutando vantaggi e limitazioni in base alle esigenze operative, e analizzando l'efficacia del trickle bed per applicazioni industriali. Inoltre, l'analisi dinamica ha consentito di identificare e ottimizzare i parametri operativi critici, ponendo le basi per l'implementazione su larga scala di tecnologie sostenibili per la produzione di vettori energetici rinnovabili. Il lavoro si avvale di dati cinetici di letteratura e include prove sperimentali condotte su un impianto pilota con reattore plug-flow e catalizzatore a base di nichel, per valutare la fluttuazione dell'idrogeno e la produzione di metano sintetico nel tempo. Questo studio contribuisce così all'identificazione di strategie sostenibili per la valorizzazione dell'idrogeno rinnovabile e della CO₂, supportando il percorso di decarbonizzazione del settore energetico e industriale.

2. Risultati ottenuti

I risultati ottenuti in questa attività sono coerenti con le aspettative iniziali e confermano il potenziale dell'integrazione tra biometanazione e metanazione catalitica per la produzione di gas naturale sintetico (SNG) conforme agli standard normativi, utilizzando idrogeno verde e CO₂ come materie prime. Il lavoro ha permesso di ottenere i seguenti risultati:

- Analisi critica della letteratura sull'applicabilità di modelli cinetici per l'accoppiamento di metanatori biologici e catalitici.
- Sviluppo di modelli simulativi: realizzazione del flowsheet e simulazione dinamica in Aspen Plus di un reattore di metanazione biologica, con validazione mediante dati di letteratura e simulazione in stato stazionario dell'accoppiamento tra sistema catalitico e biologico.
- Implementazione di un sistema trickle-bed per lo studio del processo di metanazione.
- Analisi dei dati in stato stazionario e dinamico per i rispettivi sistemi, valutando le prestazioni e la stabilità operativa.

Le simulazioni condotte in dinamico con Aspen Plus hanno evidenziato una risposta positiva alle variazioni del carico di H₂ in ingresso. La manipolazione del rapporto molare H₂/CO₂ ha permesso di modulare la quantità di metano prodotto durante il processo. In particolare, già in condizioni di stato stazionario, il rapporto H₂/CO₂ è risultato leggermente superiore al valore stechiometrico di 4, a causa della solubilità inferiore dell'idrogeno rispetto alla CO₂ nel liquido di reazione, rendendolo il reagente limitante. L'analisi dinamica ha sottolineato l'importanza di un sistema di controllo ottimizzato, capace di ridurre i transitori nelle variazioni di flusso dell'idrogeno, con il potenziale beneficio di eliminare la necessità di serbatoi di accumulo, portando vantaggi sia economici che ambientali. Inoltre, l'impiego di simulatori commerciali come Aspen Plus e Hysys ha permesso di modellare processi ibridi su larga scala, un ambito ancora poco esplorato in letteratura.

L'attività sperimentale condotta su un impianto pilota ha consentito di validare i modelli simulativi e di testare il sistema in diverse condizioni operative. L'ottimizzazione della progettazione del reattore e l'adozione di un circuito a olio diatermico hanno garantito un efficace controllo della temperatura, riducendo il rischio di surriscaldamento del catalizzatore e la formazione di residui di carbonio. Il sistema ha inoltre minimizzato le perdite di carico, assicurando un funzionamento più efficiente. I test hanno evidenziato una conversione della CO₂ di circa il 70% e una percentuale di CH₄ pari al 63,4% in volume.

Prima di accoppiare i sistemi biologico e catalitico, è stato condotto uno studio dettagliato sui modelli cinetici della metanazione catalitica, analizzando catalizzatori a base di nichel (Ni) e rutenio (Ru). L'integrazione dei due processi ha permesso di ottimizzare la qualità del SNG, migliorandone il potere calorifico e la compatibilità con la rete del gas.

Infine, lo studio ha posto le basi per una futura validazione sperimentale presso il Centro di Ricerche ENEA Casaccia, che consentirà di affinare ulteriormente il modello simulativo e verificarne l'efficacia in scenari operativi reali.

I risultati ottenuti dallo studio sono riportati come segue:

- Risultati del sistema biologico in dinamico: Tabella 1 e 2
- Risultati del sistema catalitico in stato stazionario: Figure 1,2 e 3
- Risultati dell'accoppiamento tra sistema biologico e catalitico: Figure 4,5,6 e 7.
- Risultati sperimentali del sistema di metanazione catalitica: Figura 8 e 9.

Tabella 1. Riepilogo dei risultati ottenuti nei tre test eseguiti sulla variazione del carico di H₂ in ingresso

Variazione H₂ +10%			
Correnti	Iniziale kmol/h	Finale kmol/h	%
H ₂	2.000	2.200	+ 10.00
CH ₄	1.651	1.785	+ 8.00
Biogas	1.675	1.830	+ 9.30
H ₂ residuo	0.215	0.250	+ 16.30
CO ₂ residua	0.022	0.023	+ 4.50
Reattore			
Temperatura (°C)	40.000	41.000	+ 2.50
Livello (m)	0.159	0.163	+ 2.50
Pressione (bar)	1.900	1.9003	+ 0.02
Variazione H₂ -10%			
Correnti	Iniziale kmol/h	Finale kmol/h	%
H ₂	2.000	1.800	- 10.00
CH ₄	1.651	1.508	- 8.70
Biogas	1.675	1.620	- 3.30
H ₂ residuo	0.215	0.200	- 7.00
CO ₂ residua	0.022	0.019	- 13.60
Reattore			
Temperatura (°C)	40.000	39.000	- 2.50
Livello (m)	0.159	0.155	- 2.50
Pressione (bar)	1.900	1.900	- 0.01
Variazione H₂ -20%			
Step 1 (-10% H₂)			
Correnti	Iniziale kmol/h	Finale kmol/h	%
H ₂	2.000	1.800	- 10.00
CH ₄	1.651	1.473	- 10.80
Biogas	1.675	1.612	- 3.80
H ₂ residuo	0.215	0.187	- 13.00
CO ₂ residua	0.022	0.021	- 6.90
Reattore			
Temperatura (°C)	40.000	39.000	- 2.50
Livello (m)	0.159	0.155	- 2.52
Pressione (bar)	1.900	1.899	- 0.05
Step 2 (-10% H₂)			

Correnti	Iniziale kmol/h	Finale kmol/h	%
H ₂	1.800	1.600	- 10.00
CH ₄	1.473	1.298	- 21.40
Biogas	1.612	1.536	- 8.30
H ₂ residuo	0.187	0.165	- 23.30
CO ₂ residua	0.0205	0.0176	- 19.80
Reattore			
Temperatura (°C)	39.000	37.500	- 6.25
Livello (m)	0.159	0.158	- 0.63
Pressione (bar)	1.900	1.899	- 0.05

Tabella 12. Valori massimi e minimi dell'indice di Wobbe calcolati nei quattro casi studiati

Variatione carico H2 %	WIMIN (MJ/Nm ³)	WIMAX (MJ/Nm ³)
0	-	40.00
+ 10	39.75	40.00
- 10	40.00	40.61
- 20	40.00	41.88

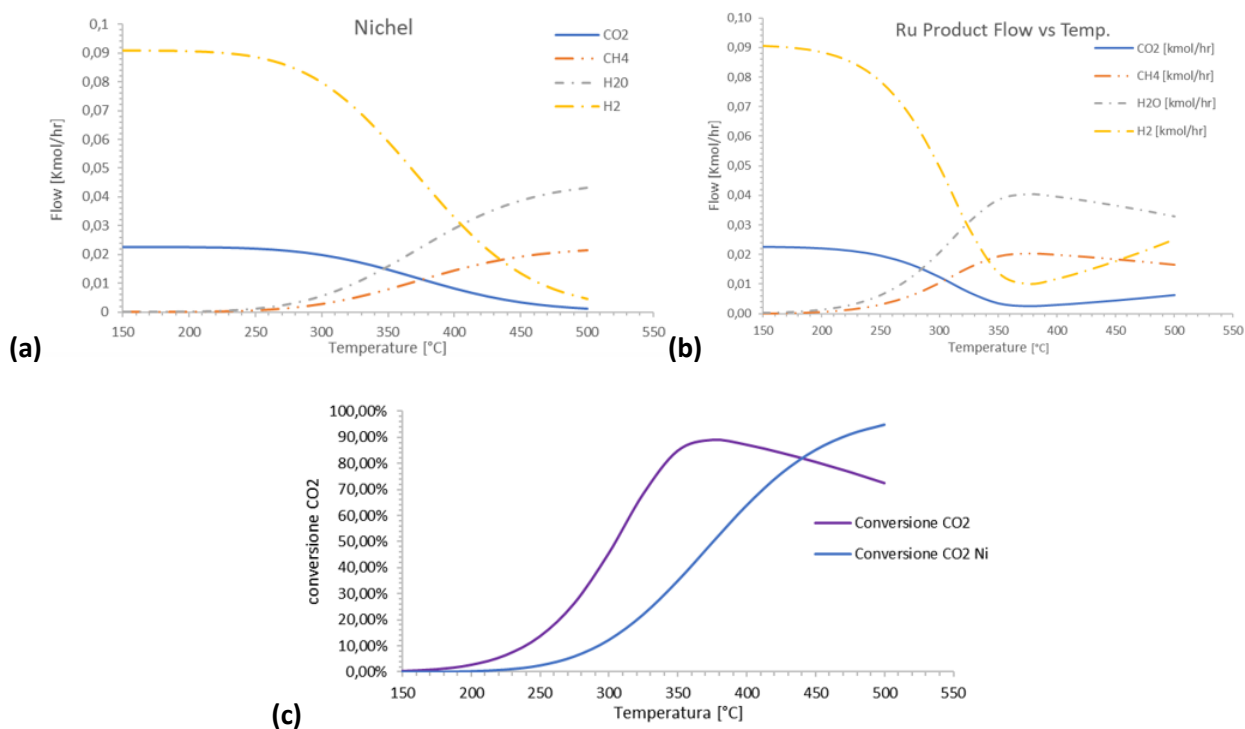


Figura 1. Risultati dell'analisi del modello cinetico: profili di concentrazione di Ni (a) e Ru (b) al variare della temperatura; conversione di CO₂ al variare della temperatura per entrambi i catalizzatori a base Ni e Ru (c)

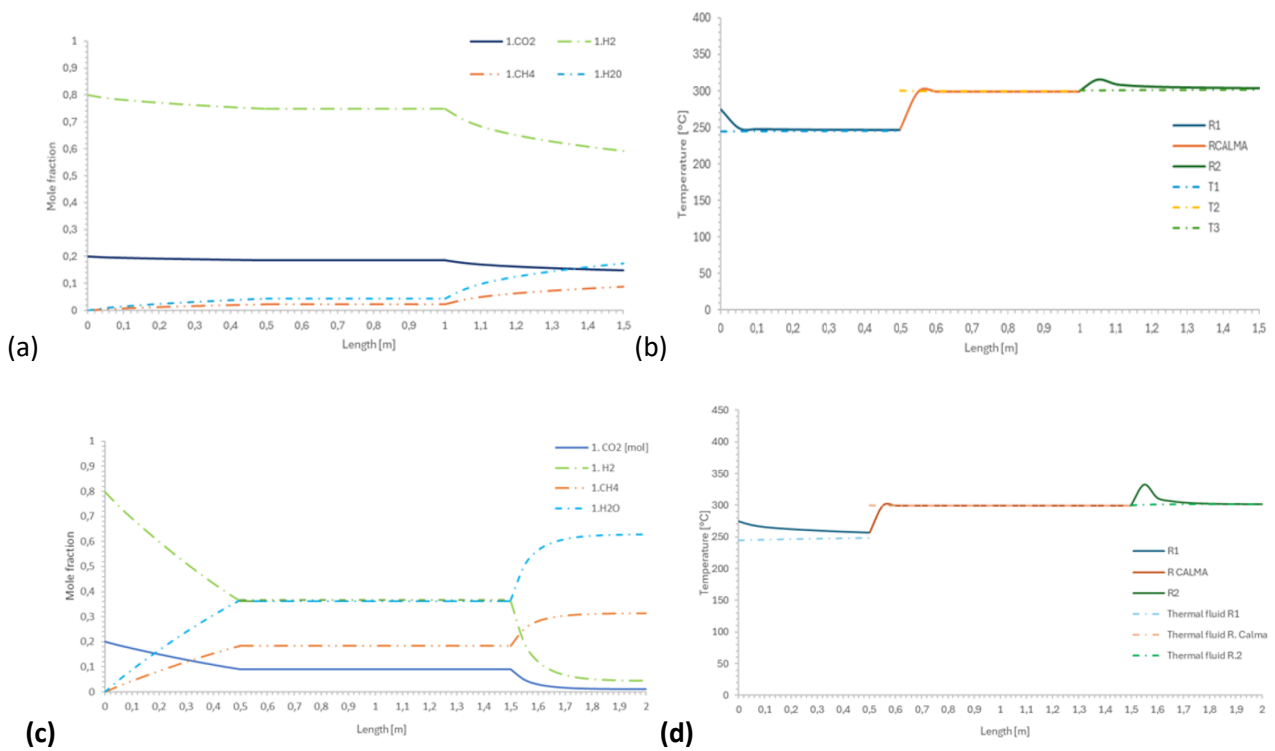


Figura 2. Risultati del sistema catalitico con catalizzatore a base Ni (a) e (b) e a base Ru (c) e (d).

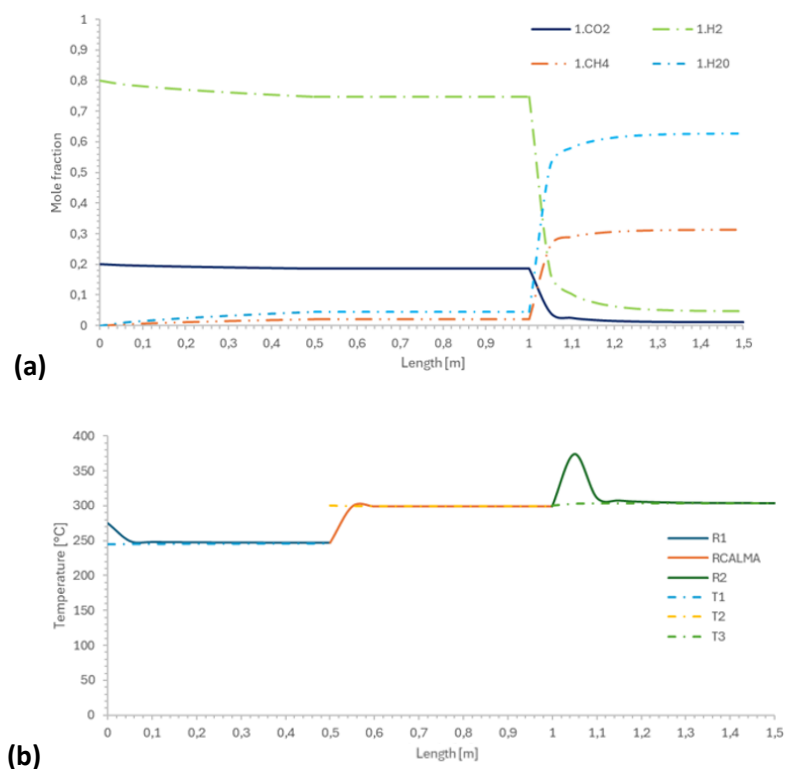
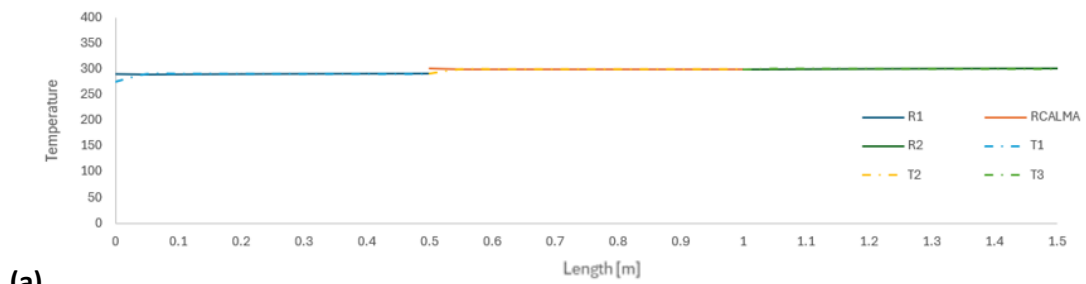
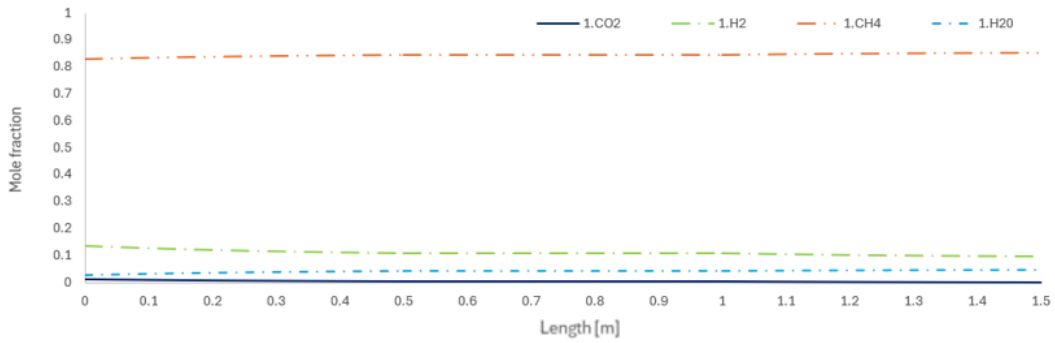


Figura 3. Risultati del profilo di composizione (a) e di temperatura (b) lungo il reattore nella configurazione con Ni (primo tratto reattivo) e Ru (ultimo tratto reattivo).

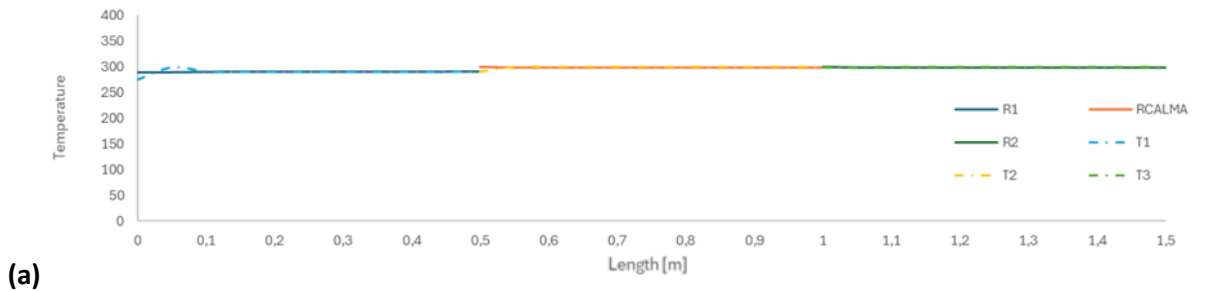


(a)

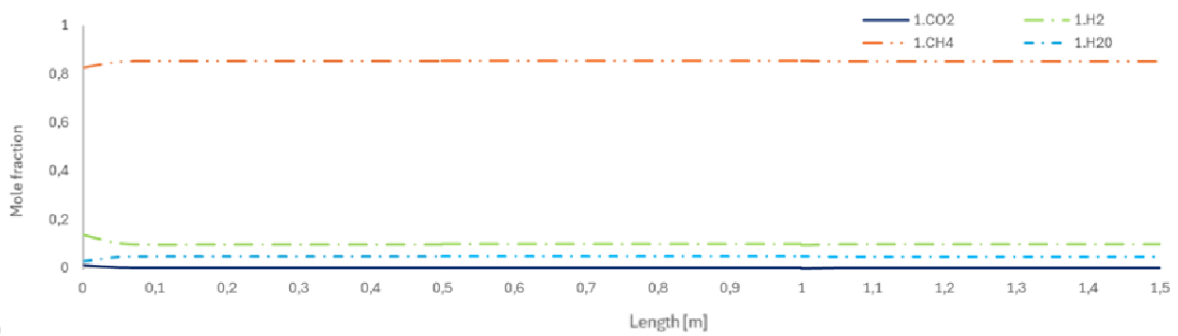


(b)

Figure 4. Risultati del profilo di temperatura (a) e di composizione (b) lungo il reattore catalitico nel sistema con accoppiamento biologico e catalitico, con catalizzatore a base Ni.



(a)



(b)

Figure 5. Risultati del profilo di temperatura (a) e di composizione (b) lungo il reattore catalitico nel sistema con accoppiamento biologico e catalitico, con catalizzatore a base Ru.

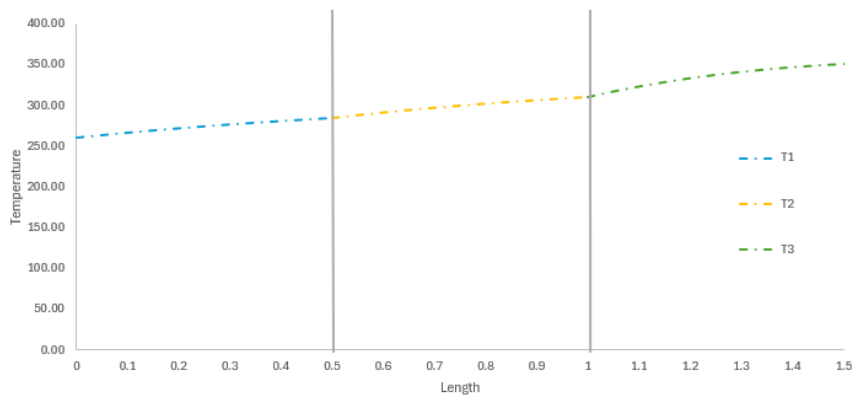


Figura 6. Risultati del profilo di temperatura lungo il reattore catalitico nel sistema con accoppiamento biologico e catalitico, con reattore trickle bed e catalizzatore a base Ni.

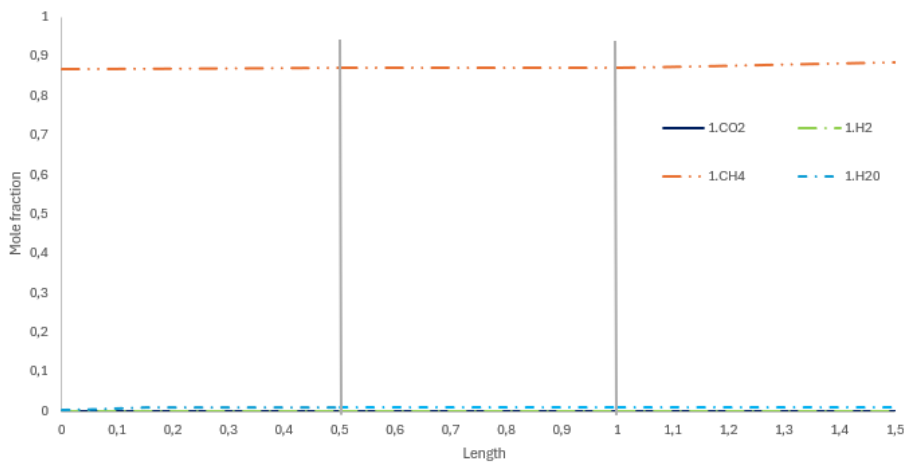


Figura 7. Risultati del profilo di composizione lungo il reattore catalitico nel sistema con accoppiamento biologico e catalitico, con reattore trickle bed e catalizzatore a base Ni.

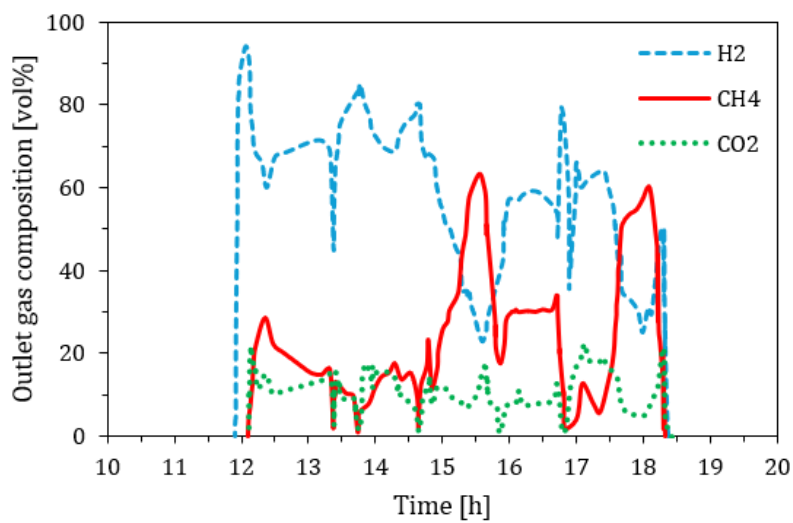


Figura 8. Risultati sperimentali del profilo di composizione di H₂, CO₂ e CH₄ all'uscita del reattore nel tempo.

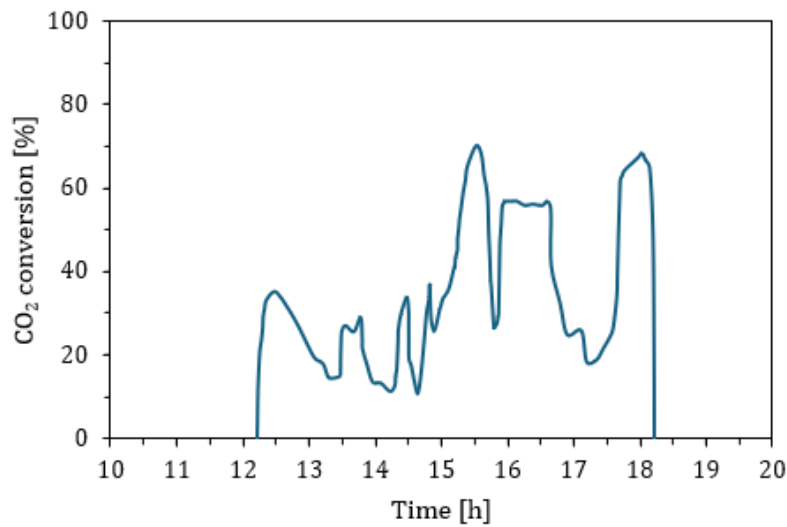


Figura 9. Risultati sperimentali dell'andamento della conversione di CO₂ nel tempo.

3. Prodotti attesi

I prodotti attesi per questa attività comprendono i seguenti punti:

- La stesura del documento "Deliverable" nel quale è descritto in dettaglio il lavoro svolto per questa attività;
- Le simulazioni in stato dinamico e stazionario che permette di analizzare il processo considerato mediante l'utilizzo del software Aspen Plus.

4. Prodotti sviluppati

I prodotti sviluppati hanno rispettato i prodotti attesi descritti in precedenza:

- Documento di testo "Deliverable";
- Simulazione in stato dinamico e stazionario in ambiente di simulazione Aspen Plus.

5. Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Il presente lavoro non ha subito alcuno scostamento dalle attività prefissate.

6. Sintesi delle attività svolte

Le attività svolte sono le seguenti:

- **Analisi della letteratura:**
 - Studio critico delle fonti scientifiche sull'integrazione tra biometanazione e metanazione catalitica, con particolare attenzione ai modelli cinetici applicabili.
- **Sviluppo di modelli simulativi:**
 - Realizzazione del flowsheet e simulazione dinamica di un reattore di metanazione biologica in Aspen Plus.
 - Validazione del modello tramite dati di letteratura.
 - Simulazione in stato stazionario dell'accoppiamento tra metanazione biologica e catalitica.
- **Implementazione e studio sperimentale:**
 - Progettazione e realizzazione di un sistema trickle-bed per la metanazione.
 - Analisi delle prestazioni dei reattori biologici e catalitici in stato stazionario e dinamico.
- **Analisi delle variazioni di carico:**
 - Studio della risposta del sistema alle fluttuazioni del rapporto H_2/CO_2 .
 - Valutazione dei transitori operativi e ottimizzazione del sistema di controllo per ridurre l'instabilità del processo.
- **Analisi dei modelli cinetici della metanazione catalitica:**
 - Studio comparativo dei catalizzatori a base di nichel (Ni) e rutenio (Ru).
- **Esperimenti su impianto pilota:**
 - Validazione del modello simulativo in condizioni operative reali.
 - Ottimizzazione del reattore con circuito a olio diatermico per un migliore controllo della temperatura.
 - Misurazione delle prestazioni del sistema: conversione della CO_2 e produzione di CH_4 .

7. Dettaglio delle attività svolte

Nella seguente sezione si illustrano in dettaglio le attività svolte, sulla base dei risultati ottenuti per questo lavoro. Per ulteriori approfondimenti si rimanda alla lettura del "Deliverable" associato a questo documento.

7.1 Studio delle tecnologie di metanazione e stato dell'arte

La prima fase di questo lavoro ha previsto uno studio dello stato dell'arte e un approfondimento delle tecnologie di metanazione biologica e catalitica attualmente presenti in letteratura. In questo modo, è stato possibile contestualizzare l'attività svolta ed evidenziare i progressi di queste tecnologie. Inoltre, particolare attenzione è stata rivolta all'utilizzo del simulatore Aspen Plus, uno strumento di simulazione ampiamente impiegato nell'ingegneria dei processi chimici e particolarmente adatto per il bilanciamento dei bioprocessi.

7.2 Definizione delle assunzioni e ipotesi

Per lo sviluppo del modello simulativo e la successiva analisi, sono state definite alcune assunzioni e ipotesi fondamentali. In primo luogo, si è considerato che il processo di metanazione biologica e catalitica si svolga in condizioni operative ottimali, con un bilanciamento ideale tra i flussi di idrogeno e CO_2 . Si è ipotizzato che l'idrogeno agisca come reagente limitante, considerando il suo comportamento in fase liquida e la sua

solubilità inferiore rispetto alla CO₂. Inoltre, si è assunto che il sistema biologico di biometanazione mostri una maggiore tolleranza alle impurità presenti nella CO₂ rispetto ai catalizzatori inorganici tradizionali, pur necessitando dell'integrazione con il processo catalitico per ottimizzare la qualità del SNG prodotto. È stato anche presupposto che l'efficienza del reattore e il controllo delle condizioni termiche, mediante l'uso del circuito a olio diatermico, possano garantire il mantenimento della stabilità operativa e prevenire fenomeni di surriscaldamento che potrebbero danneggiare i catalizzatori. Infine, si è ipotizzato che l'uso di simulatori commerciali come Aspen Plus permetta di ottenere simulazioni affidabili per il bilanciamento dei flussi e l'ottimizzazione del processo, considerando i modelli cinetici e le reazioni in condizioni stazionarie e dinamiche.

7.3 Analisi dinamica del processo biologico

L'analisi dinamica del sistema di biometanazione è stata sviluppata a partire dallo studio dello stato stazionario, con l'obiettivo di esaminare la risposta del processo alle fluttuazioni del carico di idrogeno, causate dalle variazioni tipiche delle fonti di energia rinnovabile, come solare ed eolica. L'analisi ha simulato i comportamenti transitori del sistema, considerando i cambiamenti nella disponibilità di reagenti e le implicazioni sulla conversione di CO₂ e idrogeno in metano. Questo approccio ha consentito di identificare i limiti operativi e le condizioni critiche del processo, oltre ai tempi di adattamento necessari per ripristinare il funzionamento ottimale. È stato evidenziato il ruolo cruciale di un sistema di controllo avanzato per mantenere la stabilità del processo e ridurre l'impatto delle fluttuazioni energetiche. Utilizzando Aspen Dynamics®, è stato progettato e implementato un sistema di controllo per regolare in tempo reale le condizioni operative del bioreattore, compensando le variazioni del flusso di idrogeno. I test dinamici hanno previsto sia variazioni graduali che improvvise del carico di idrogeno, per analizzare le risposte del sistema e confermare la necessità di un controllo per garantire una produzione costante di metano. L'implementazione del sistema di controllo è illustrata in Figura 10.

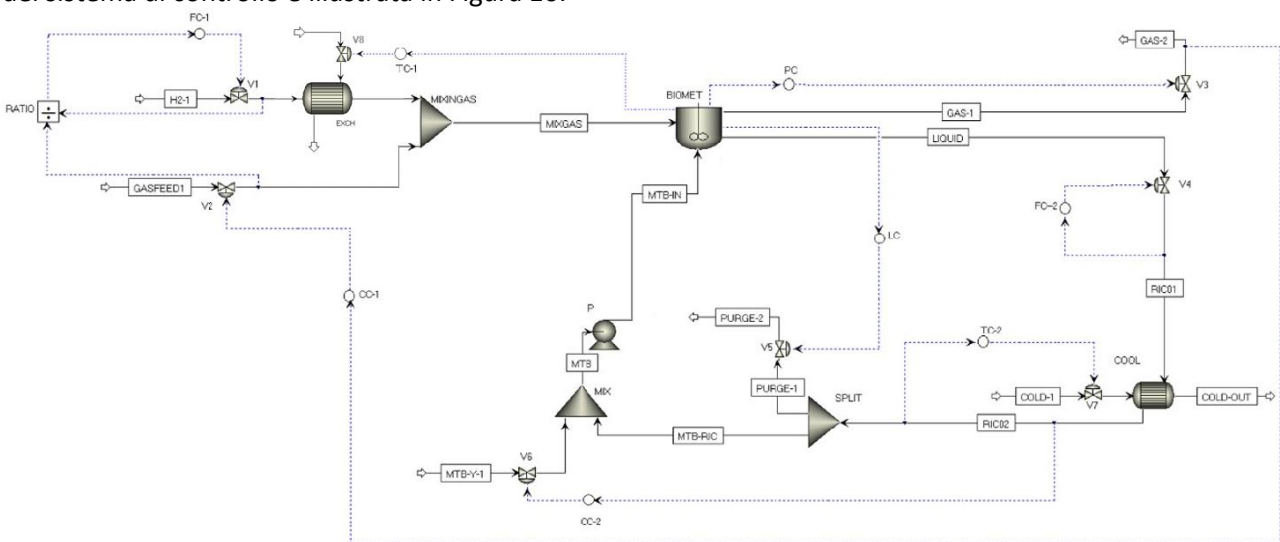


Figura 10. Sistema di controllo completo implementato con Aspen Dynamics.

7.4 Accoppiamento sistema catalitico e biologico

Sulla base dei risultati ottenuti in studi precedenti, è stato analizzato l'accoppiamento tra il sistema catalitico e quello biologico allo scopo di esaminare il comportamento di tale processo. Globalmente, il sistema è composto dalle seguenti fasi: la fase di metanazione biologica e la fase di metanazione catalitica. Di seguito, viene riportato lo schema di processo in stato stazionario (Figura 11).

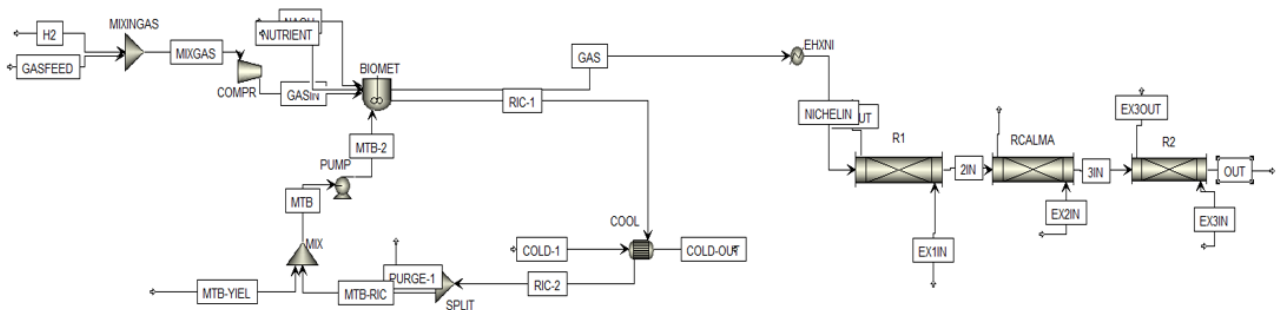


Figura 11. Simulazione di processo in ambiente Aspen Plus: accoppiamento sistema catalitico e biologico.

7.5 Simulazione con Trickle bed

È stato effettuato un approfondimento attraverso la simulazione di un reattore trickle bed, basato sul lavoro sperimentale di RSE (Ricerca sul Sistema Energetico), che riproduce l'accoppiamento tra il sistema biologico e quello catalitico. In questa configurazione, il reattore CSTR è stato sostituito dal reattore trickle bed per studiare le differenze di performance e valutare l'efficienza del processo. La simulazione ha anche esaminato le potenziali variazioni nelle dimensioni dei reattori catalitici. Questi risultati sono fondamentali per ottimizzare il processo e integrare il reattore trickle bed in configurazioni avanzate, con applicazioni industriali. Lo schema della simulazione è mostrato in Figura 12.

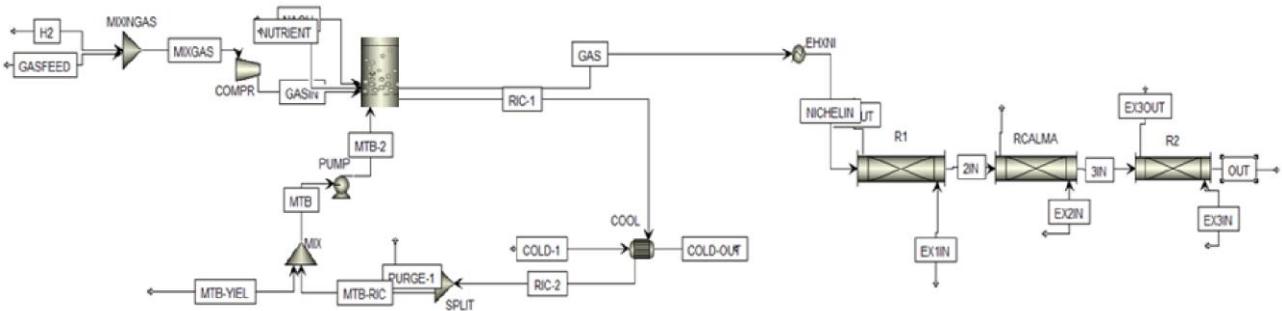


Figura 12. Schema di processo dell'accoppiamento tra sistema biologico e catalitico con reattore trickle bed sulla base dei dati forniti da RSE (Ricerca sul Sistema Energetico).

7.6 Apparato sperimentale con reattore catalitico a base Ni

Questa sezione si concentra sull'analisi di un impianto pilota di piccole dimensioni progettato per la metanazione della CO₂ e la produzione di metano sintetico. L'impianto, con una capacità produttiva di 1 Nm³/h, utilizza un reattore mono-tubo di tipo "plug flow" (PFR) riempito con un catalizzatore a base di nichel, che permette la metanazione della CO₂ secondo la reazione di Sabatier. Lo studio ha esaminato diversi parametri di processo per 10 ore, focalizzandosi sulla conversione della CO₂ e sulla produzione di CH₄.

L'impianto include un circuito a olio diatermico per il controllo della temperatura e un design ottimizzato del reattore per garantire stabilità operativa, minimizzare le perdite di pressione e ridurre il rischio di punti caldi. L'innovazione principale è l'assenza di uno scambiatore di calore tra i letti catalitici, migliorando l'efficienza e stabilità operativa. Il reattore è composto da due sezioni catalitiche e una sezione di calma per il controllo della temperatura. Durante i test, sono state variate la portata di H₂ e CO₂, la pressione del reattore e la temperatura, con il rapporto H₂/CO₂ compreso tra 3 e 7. Lo schema del reattore è riportato in Figura 13.

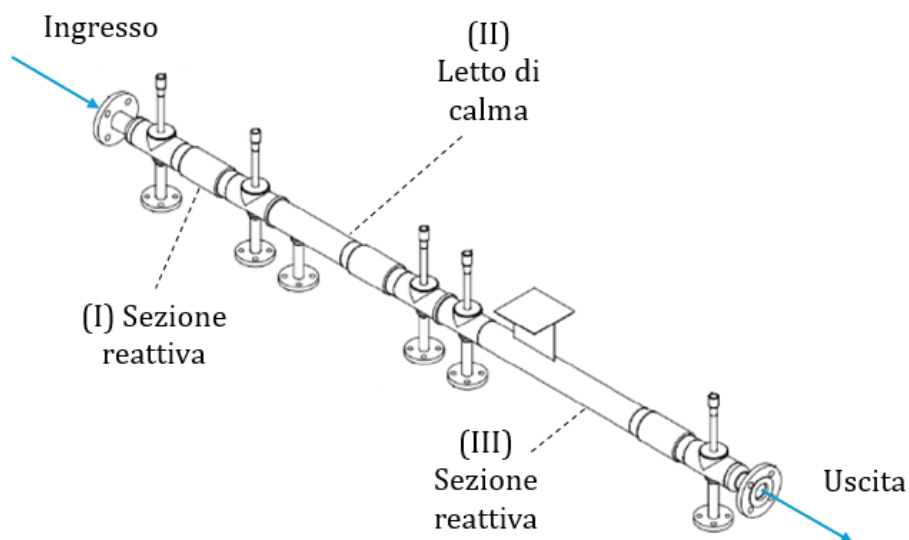


Figura 13. Schema del reattore sperimentale monotubo di tipo "plug-flow".

8. Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza è stata utilizzata per le attività sopra descritte.

9. Pubblicazioni scientifiche

L'attività svolta ha contribuito alla stesura del lavoro "Integration of Biological and Catalytic Methanation for Sustainable Synthetic Natural Gas Production" inviata al Journal "Energy Conversion and Management".