

Ricerca di Sistema elettrico



Power to fuels: sviluppo sperimentale
di nuovi materiali e processi

M. Mureddu, E. M. Usai, F. Dessì, A. Chirigu, L. Pisanu, A. Ruggiu

SOTACARBO

SUSTAINABLE ENERGY
RESEARCH CENTRE



Power to fuels: sviluppo sperimentale di nuovi materiali e processi

LA 2.24. Power to fuels: sviluppo sperimentale di nuovi materiali e processi

M. Mureddu, E. M. Usai, F. Dessi, A. Chirigu, L. Pisanu, A. Ruggiu – Sotacarbo SpA

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*

Progetto: *1.3 - Progetto Integrato Tecnologie dell'Idrogeno*

Linea di attività: *2.24 Power to fuels: sviluppo sperimentale di nuovi materiali e processi*

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile del Work Package: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Mauro MUREDDU, SOTACARBO

Mese inizio previsto: 19

Mese inizio effettivo: 19

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di tecnologie Power to fuels per la decarbonizzazione di settori hard-to-abate".

Responsabile scientifico ENEA: Paolo DEIANA

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Alessandro ORSINI

Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte (ricercatori e tecnici di impianto): sig. A. Argiolas, ing. G. Cali, dott. R. Cara, dott.ssa P. Carta, ing. M. Fadda, ing. D. Fenu, ing. F. Ferrara, dott.ssa S. Lai, sig. M. Loi, ing. E. Maggio, sig. C. Manca, ing. D. Marotto, dott.ssa A. Masili, sig. L. Melis, ing. P. Miraglia, ing. D. Multineddu, sig. S. Muntoni, ing. A. Orsini, ing. A. Pettinau, dott. G. Pettinau, ing. L. Piroddi, sig. D. Porcedda, sig. I. Puddu, ing. F. Uccheddu, sig. A. Vacca.

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi	8
4	Prodotti sviluppati	9
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	10
5.1	Parte tecnica.....	10
5.2	Parte economica	10
6	Sintesi delle attività svolte	12
7	Dettaglio delle attività svolte.....	13
7.1	Test sperimentali sull'impianto <i>bench - scale</i> "XtL".....	13
7.1.1	Studio dei catalizzatori redox preparati con il metodo <i>self-combustion</i>	13
7.1.2	Test catalitici per il processo di sintesi del metano da CO ₂	14
7.2	Test sperimentali su impianto prototipale P2G/L.....	18
7.2.1	Definizione del programma di test sperimentali	18
7.2.2	Sviluppo sperimentale e formatura di un catalizzatore redox di <i>scale-up</i> per il processo di sintesi del metanolo	20
7.3	Integrazione dell'impianto <i>bench-scale</i> "XtL" con un sistema <i>Power-to-Hydrogen</i>	21
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	23
9	Pubblicazioni scientifiche	24
10	Eventi di disseminazione	25

Indice delle figure

Figura 7.1 - Confronto della conversione della CO ₂ in funzione della temperatura a differenti condizioni operative	17
Figura 7.2 - Rappresentazione grafica tridimensionale della diversa disposizione del letto catalitico.	19
Figura 7.3 - Vista del cabinet <i>Power-to-Hydrogen</i> (PtH).	22

Indice delle tabelle

Tabella 7.1 - Conversione della CO ₂ e distribuzione dei prodotti per i catalizzatori <i>home-made</i> e confronto con quello commerciale.	143
Tabella 7.2 - Risultati catalitici della reazione di idrogenazione della CO ₂ a metano su catalizzatore commerciale.	154

1 Risultati attesi

I risultati attesi come da capitolato vigente per la LA 2.24: "Power to fuels: sviluppo sperimentale di nuovi materiali e processi" sono i seguenti:

1. *Scale-up* del catalizzatore selezionato nella LA 2.23 e sviluppo sperimentale del processo di sintesi del metanolo in un ampio range di condizioni operative sull'impianto P2G/L;
2. definizione della composizione, della metodica di preparazione dei catalizzatori e caratterizzazione sperimentale del processo di sintesi del metano in un ampio range di condizioni operative sull'impianto XtL;
3. integrazione dell'impianto XtL con un nuovo sistema di elettrolisi e studio delle interazioni tra la produzione di idrogeno verde e la sua successiva conversione in combustibili rinnovabili.

2 Risultati ottenuti

L'attività condotta nell'ambito della LA 2.24, che ha riguardato i processi innovativi di riutilizzo dell'anidride carbonica e di accumulo dell'energia elettrica da fonti rinnovabili attraverso le tecnologie *Power-to-gas/liquids*, ha permesso il raggiungimento dei risultati programmati a inizio progetto. È generalmente riconosciuto che le tecnologie *Power to fuels* non sono ancora competitive dal punto di vista economico e richiedono ulteriori sforzi finalizzati all'efficientamento dei processi e all'abbattimento dei costi. In tale contesto la presente attività di ricerca ha consentito di sviluppare su taglia pilota nuove configurazioni impiantistiche, nuovi materiali, nuove modalità di gestione dei diversi processi e di studiare possibili integrazioni con altre sezioni impiantistiche. Questo consente e consentirà un avanzamento per il miglioramento dell'efficientamento dei processi, soprattutto in vista della scalabilità dei processi e dei materiali.

Nello specifico, le attività realizzate hanno ampiamente soddisfatto quanto previsto nei risultati attesi e nello specifico i risultati conseguiti sono di seguito riportati:

1. È stato effettuato lo *scale-up* del catalizzatore selezionato nella linea di attività LA 2.23, il quale è stato granulato presso i laboratori Sotacarbo e successivamente testato presso l'impianto prototipale P2G/L nelle condizioni operative più semplici in merito al volume e alla conformazione del letto catalitico. Inoltre, l'impianto è stato esercito con successo per lo svolgimento di varie prove sperimentali in cui sono stati ottenuti risultati soddisfacenti impiegando un catalizzatore commerciale.
2. Sono state condotte numerose prove sperimentali presso l'impianto da banco XtL in cui sono stati testati in svariate condizioni operative diversi catalizzatori *home-made* per la sintesi del metano. Fra questi è stato individuato un catalizzatore con cui sono stati ottenuti dei risultati promettenti, in condizioni operative meno severe, paragonabili a quelli conseguiti col catalizzatore commerciale.
3. L'impianto XtL è stato integrato con successo con un sistema di elettrolisi per la produzione di idrogeno verde da utilizzare nei processi di idrogenazione catalitica della CO₂ in combustibili rinnovabili.

Di seguito sono riportati gli approfondimenti dei principali risultati ottenuti:

- Relativamente allo sviluppo di catalizzatori per l'idrogenazione della CO₂ a metanolo, il catalizzatore oggetto di *scale-up*, precedentemente selezionato (LA 2.23) e di cui sono stati sintetizzati circa 900 g di materiale in forma di polvere (LA 2.25), è stato dapprima testato nei laboratori Sotacarbo con l'obiettivo di definire metodologia e tipologia di legante per la successiva formatura e granulazione (LA 2.24). Il materiale è stato quindi granulato presso i laboratori Sotacarbo ed è stato testato nell'unità prototipale P2G/L una volta definite le condizioni operative più favorevoli sulla base dell'indagine effettuata mediante il catalizzatore disponibile commercialmente.
- Il prototipo sperimentale *Power to fuels* (P2G/L), la cui realizzazione presso la piattaforma pilota Sotacarbo è stata completata nel precedente triennio, è stato - in continuità con le attività previste e condotte nella linea LA 2.23 - sottoposto con successo a ulteriori interventi di messa a punto e ottimizzazione, che sono risultati necessari al miglioramento delle prestazioni operative. A tal proposito sono state apportate migliorie di varia natura (impiantistiche, di protezione e sicurezza e degli ausiliari) che hanno avuto la finalità di ottimizzare alcune sezioni e l'integrazione di alcuni componenti che hanno reso l'impianto ancora più flessibile e completamente indipendente. L'impianto è stato impiegato con successo per la conduzione di test di

idrogenazione catalitica della CO₂ per la sintesi del metanolo e del dimetiletere (DME) ottenendo risultati più che soddisfacenti, utilizzati come base per il proseguo della ricerca.

- Sempre sull'unità prototipale P2G/L è stato affrontato uno studio con l'obiettivo di valutare l'effetto della diversa conformazione del letto catalitico impiegando il catalizzatore a base di rame disponibile commercialmente in associazione allo studio sull'effetto del volume del letto catalitico; il risultato ottenuto è stato quello di individuare la migliore strategia di riempimento del catalizzatore all'interno del reattore attraverso l'investigazione di due tipologie differenti di caricamento, una che coinvolge una distribuzione omogenea del catalizzatore e una con caricamento multistrato. Questo ha permesso l'ottimizzazione della velocità di reazione dell'intero percorso reattivo, migliorando il profilo di temperatura e di selettività verso i prodotti desiderati.
- Lo studio della diversa conformazione del letto catalitico sulla scala pilota, relativo al punto precedente, è stato efficacemente esteso per comprendere l'effetto della disposizione del letto, intesa come "distanza" tra le funzioni catalitiche individuali (redox e acida) al fine di massimizzare l'attività e la produzione del dimetiletere (DME). Le prove hanno avuto come risultato quello di individuare le condizioni operative favorevoli a massimizzare la resa in DME e ridurre la presenza di sottoprodotti.
- Sono state condotte in modo soddisfacente svariate campagne sperimentali sull'impianto da banco XtL, anch'esso già disponibile presso il Centro Ricerche Sotacarbo. Tali prove di appoggio hanno permesso di verificare le condizioni ottimali di funzionamento di alcuni catalizzatori e analizzare alcuni aspetti particolari del processo (pretrattamento e riduzione del catalizzatore e gestione dell'esotermicità), per ottimizzare le sperimentazioni nell'impianto P2G/L limitandole alle condizioni operative più significative per contenere sia i tempi che i costi. L'impianto da banco XtL è stato impiegato per condurre una molteplicità di test catalitici di *screening* su svariati catalizzatori *home-made*, con l'obiettivo di individuare quelli a composizione ottimizzata. Ciò ha permesso di valutare, tra le altre cose, la bontà della ripetibilità della sintesi e la riproducibilità della *performance* catalitica di *batch* di sintesi differenti, fondamentali per riprodurre il catalizzatore selezionato in grandi quantità nel processo di *scale-up*, descritto nel primo punto del presente elenco.
- L'impianto *bench-scale* XtL, essendo stato usato per la prima volta per l'idrogenazione catalitica della CO₂ verso il metano, ha previsto in via preliminare un'ampia esecuzione di test di messa a punto che hanno portato ai seguenti risultati: *i*) la verifica del comportamento dell'impianto XtL nei confronti del calore generato dalla reazione esotermica di metanazione; *ii*) la valutazione delle prestazioni di un catalizzatore commerciale a base di NiO-Al₂O₃ nei confronti del processo di conversione di CO₂ a metano; *iii*) la valutazione della metodologia analitica più adatta per l'analisi del processo di metanazione; *iv*) lo *screening* delle possibili condizioni operative in termini di temperatura, pressione e velocità spaziale, applicabili alla reazione di metanazione, che ha avuto come risultato quello di individuare le condizioni ottimali. In seconda battuta, per il processo di sintesi del metano, dopo aver definito le opportune formulazioni e metodiche di preparazione dei catalizzatori, è stata effettuata la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica (LA 2.25) di nuovi sistemi catalitici a base di nichel supportato. I sistemi catalitici più promettenti sono stati testati sull'impianto da banco XtL. Il risultato primario della ricerca è stato quello di aver sviluppato un catalizzatore che ha consentito di ottenere buone prestazioni, anche in condizioni operative meno severe (temperature inferiori a 300 °C) e velocità spaziali più sfavorevoli, paragonabili a quelle ottenute col catalizzatore commerciale.

- Con riferimento all'integrazione dell'impianto XtL con un nuovo sistema di elettrolisi, a seguito della progettazione condotta da Sotacarbo, è stata affidata la realizzazione a una società di ingegneria specializzata nello sviluppo e implementazione di impianti a idrogeno personalizzati. Il risultato raggiunto ha portato all'integrazione del sistema *Power-to-Hydrogen* (PtH) all'impianto *bench-scale* XtL (*X-to-Liquids*), presso il laboratorio Sotacarbo "*Carbon to new fuels*", e ha rappresentato un passo strategico verso la sperimentazione e lo sviluppo di tecnologie avanzate per la transizione energetica. Questo approccio affronta due sfide cruciali: l'immagazzinamento dell'energia rinnovabile e la produzione di combustibili sintetici a basse emissioni di carbonio, contribuendo a un futuro energetico più sostenibile.
- La validazione sperimentale del processo *Power-to-Hydrogen-to-Liquid* (PtH-XtL) è stata effettuata utilizzando l'elettrolizzatore AEM per produrre idrogeno, successivamente impiegato nell'impianto XtL per convertire la CO₂ in metanolo. I risultati ottenuti hanno dimostrato la stabilità e l'efficacia dell'integrazione, con una produzione continua di idrogeno e una buona conversione della CO₂ in metanolo

Benefici per il sistema elettrico e per i suoi utenti

Le attività previste nella presente linea di ricerca sono state finalizzate allo sviluppo di tecnologie di generazione e accumulo che si collocano pienamente nella logica dei servizi di rete, a supporto dell'infrastruttura di rete indispensabile a garantirne la diffusione. Le soluzioni tecnologiche individuate, intese sia come materiali sia come processi, vanno sinergicamente a contribuire alla sicurezza e alla stabilità del sistema elettrico italiano, con l'obiettivo di abbatterne sia i costi che le emissioni.

3 Prodotti attesi

I prodotti attesi sono costituiti dal presente documento di sintesi e dall'ulteriore rapporto tecnico esteso allegato "Power to fuels: sviluppo sperimentale di nuovi materiali e processi. Allegato 1. Dettaglio delle attività svolte" (R2.24-1) nel quale sono riportate in modo più esteso le attività svolte nell'ambito della presente linea di ricerca.

Non ci sono prodotti software attesi per la linea LA 2.24.

4 Prodotti sviluppati

I prodotti sviluppati sono costituiti dal presente documento di sintesi e dall'ulteriore rapporto tecnico esteso allegato "Power to fuels: sviluppo sperimentale di nuovi materiali e processi. Allegato 1. Dettaglio delle attività svolte" (R2.24-1) nel quale sono riportate in modo più esteso le attività svolte nell'ambito della presente linea di ricerca.

Non ci sono prodotti software attesi per la linea LA 2.24.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

5.1 Parte tecnica

Le attività realizzate nella LA 2.24 hanno rispettato la programmazione effettuata e riportata nel dettaglio nella sezione sui risultati attesi.

Si specifica che le prove di appoggio, effettuate sull'impianto bench-scale XtL, hanno consentito di ottimizzare le sperimentazioni nell'impianto P2G/L, limitandole alle condizioni operative più significative. Ciò ha implicato una riduzione sia dei tempi di sperimentazione che dei costi di esercizio e questo aspetto motiva alcune variazioni riportate nel dettaglio nella sezione economica.

5.2 Parte economica

Tabella 5.1 – Riepilogo costi relativi alla linea LA 2.24.

Sigla	Denominazione Linee attività	Periodo Riferimento	Ore di personale SOTACARBO	Personale (A) (k€)	Strumenti e attrezzature (B) (k€)	Costi di esercizio (C) (k€)	Acquisizione di competenze (D)	Collaborazioni di cobeneficiari (U)	TOTALE (k€)
LA 2.24	<i>Power to fuels: sviluppo sperimentale di nuovi materiali e processi</i>	(18 mesi)	18009 (20100)	580,66 (640,00)	0 (0)	249,86 (290,87)	0 (0)	0 (0)	830,52 (930,86)

in base al documento "Criteri di valutazione dei Piani triennali di realizzazione"

(A) include il costo del personale, sia dipendente che non dipendente

(B) include le attrezzature e le strumentazioni inventariabili, ad esclusivo uso del progetto e/o in quota di ammortamento

(C) include materiali e forniture, spese per informazione, pubblicità e diffusione

(D) include le attività con contenuto di ricerca commissionate a terzi, i.e. consulenze, acquisizioni di competenze tecniche, brevetti

(E) include le spese di trasporto, vitto e alloggio del personale in missione

(U) include le collaborazioni con istituzioni universitarie

Si riporta di seguito un dettaglio degli scostamenti rilevati, rispetto al progetto approvato.

- **Ore di Personale:**

Sono state rendicontate 2.091 ore in meno di personale, rispetto al preventivato. Le sperimentazioni d'appoggio, eseguite sull'impianto XtL, hanno consentito di ottimizzare le attività sull'impianto P2G/L con una conseguente riduzione delle relative ore di sperimentazione e del personale impiegato.

- **Costi Personale (A):**

Nella tab. 5.2 si riportano gli scostamenti dei costi del personale impegnato nel progetto.

Tabella 5.2 – Scostamento dei costi del personale impegnato nel progetto.

Sigla	DENOMINAZIONE OBIETTIVI	Personale (A) PREVENTIVO €	Personale (A) CONSUNTIVO €	Variazione (€)	GIUSTIFICAZIONI
LA 2.24	<i>Power to fuels: sviluppo sperimentale di nuovi materiali e processi</i>	640.000,00	580.657,33	-59.342,67	La variazione è conseguente, principalmente, alla riduzione delle ore di personale di cui sopra.

- **Costi di esercizio (C):**

Nella tab. 5.4 si riportano gli scostamenti registrati alla voce costi di esercizio (C).

Tabella 5.4 – Scostamenti registrati alla voce costi di esercizio (C)

Sigla	DESCRIZIONE COSTI ESERCIZIO	Costo PREVENTIVO (€)	Costo CONSUNTIVO (€)	Variazione di costo	GIUSTIFICAZIONI
LA 2.24	<i>Consumabili, progettazione e realizzazione di un sistema costituito da elettrolizzatori PEM e AEM integrato con l'impianto XtL disponibile presso i laboratori Sotacarbo.</i>	290.868,00	249.866,46	- 41.001,54	Lo scostamento è da imputare alle seguenti voci: <ul style="list-style-type: none"> - acquisti di consumabili e di componenti degli impianti con importi inferiori rispetto al budget preventivo; - importi ordini inferiori rispetto al preventivo (es. integrazione impianto XtL con elettrolizzatori AEM e PEM); - riduzione delle ore di sperimentazione sull'impianto P2G/L come già motivato negli altri campi.

6 Sintesi delle attività svolte

Le principali attività svolte hanno riguardato la sperimentazione sull'impianto pilota P2G/L e lo svolgimento, in parallelo, di estensive prove a supporto sull'impianto da banco XtL.

Con riferimento allo studio sull'idrogenazione catalitica della CO₂ sono state eseguite le seguenti attività:

- preparazione di sistemi a base di CuO e ZnO per la sintesi del metanolo.
- sperimentazione per la produzione di DME con miscele fisiche di due catalizzatori, uno con funzione idrogenante e uno con funzione acida.
- estensive campagne sperimentali sulla sintesi del metano da CO₂ con catalizzatori commerciali e sviluppati *ad hoc* con l'obiettivo di ottenere buone prestazioni anche in condizioni operative meno severe (temperature inferiori a 300 °C) e con velocità spaziali più sfavorevoli.

Sono state condotte delle prove sperimentali sul P2G/L scegliendo di valutare l'effetto sul processo della conformazione del letto catalitico e della variazione del volume. I test hanno previsto l'impiego di un catalizzatore commerciale ma è stato in seguito valutato anche un catalizzatore oggetto di *scale-up*, testato prima su scala di laboratorio e poi nell'unità P2G/L.

L'attività è stata arricchita dallo studio, progettazione, realizzazione e installazione di un impianto *Power-to-Hydrogen* di piccola taglia, integrato all'impianto da banco XtL.

7 Dettaglio delle attività svolte

Nei seguenti paragrafi è riportata una descrizione dettagliata delle attività svolte nell'ambito della LA 2.24. Nel presente triennio, si era proceduto a ottimizzare gli impianti esistenti, studiare la possibilità di *scale-up* di un catalizzatore "home-made" e l'integrazione di nuove unità impiantistiche innovative.

7.1 Test sperimentali sull'impianto *bench - scale* "XtL"

Nell'ambito della linea di attività, è stato effettuato lo sviluppo sperimentale dei processi di produzione di combustibili rinnovabili da CO₂ riciclata e idrogeno verde. Sull'impianto *bench-scale* XtL, presente nei laboratori Sotacarbo, sono state condotte le prove sperimentali di idrogenazione catalitica della CO₂, con riferimento alla produzione di metanolo e di metano. Per quel che concerne il processo di sintesi del metanolo, il catalizzatore precedentemente selezionato, il cui studio è riportato in dettaglio nel rapporto tecnico finale della precedente linea di attività LA 2.23, è stato granulato, i test catalitici preliminari sono stati effettuati sull'impianto XtL e lo sviluppo sperimentale del processo è stato completato con ulteriori test sull'impianto P2G/L. La sperimentazione è stata condotta anche su materiali alternativi preparati utilizzando differenti metodi di sintesi. In particolare, sono stati testati sei nuovi catalizzatori preparati attraverso la tecnica della "self-combustion", le cui prestazioni catalitiche sono state messe a confronto con un catalizzatore ottenuto con la tecnica convenzionale di coprecipitazione.

Per il processo di sintesi del metano, il gruppo di ricerca del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari, nell'ambito dell'attività prevista nella LA 2.25, dopo aver definito le opportune formulazioni e metodiche di preparazione dei catalizzatori, ha effettuato la sintesi, la caratterizzazione chimico-fisica di nuovi sistemi catalitici a base di nichel supportato e lo screening preliminare su un piccolo impianto a pressione atmosferica. I sistemi catalitici più promettenti sono stati testati sull'impianto *bench-scale* presso i laboratori Sotacarbo. L'obiettivo della ricerca è stato quello di sviluppare nuovi materiali che consentono di ottenere buone prestazioni anche in condizioni operative meno severe (temperature inferiori a 300 °C). Lo studio è stato condotto in un ampio intervallo di condizioni operative, in termini di temperatura, pressione e velocità spaziale. Si riportano in breve nei seguenti sottoparagrafi le singole attività condotte.

7.1.1 Studio dei catalizzatori redox preparati con il metodo *self-combustion*

Una serie di catalizzatori costituita da sette campioni è stata sintetizzata e testata nel reattore da banco XtL. Nello specifico, la serie è costituita da sei campioni contenenti rame e zinco, sintetizzati tramite il metodo *self-combustion*, e un campione contenente rame, zinco e zirconio sintetizzato tramite coprecipitazione.

I sei catalizzatori *home-made*, preparati con la metodica *self-combustion* (denominati come serie CZ_xS, in cui "x" è il numero progressivo che li contraddistingue) e quello preparato tramite coprecipitazione (CZZ_CP) sono stati valutati in base alla loro prestazione catalitica in termini di conversione della CO₂ (X_{CO₂}), selettività al metanolo (S_{CH₃OH}), al monossido di carbonio (S_{CO}), al dimetiletere (S_{DME}) e a idrocarburi più pesanti (S_{C_xH_y}), resa percentuale di metanolo (Y_{CH₃OH}) e resa spazio-temporale di metanolo (S_{TY_{CH₃OH}}). La Tabella 7.1 riporta i risultati degli esperimenti e mette a confronto i risultati catalitici ottenuti dai catalizzatori *home-made* e quelli ottenuti dal catalizzatore commerciale.

Tabella 7.1 – Conversione della CO₂ e distribuzione dei prodotti per i catalizzatori *home-made* e confronto con quello commerciale.

Nome prova	Composizione	XCO ₂ (%)	SCH ₃ OH (%)	SCO (%)	SDME (%)	SC _x H _y (%)	YCH ₃ OH (mol%)	STYCH ₃ OH (mg g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
CZ_1S	Cu/Zn_2/1	6.71	32.49	65.27	2.17	0.07	2.14	156.48
CZ_2S	Cu/Zn_2/1	6.67	24.66	73.22	2.12	0.01	1.67	121.77
CZ_3S	Cu/Zn_1/1	7.75	27.91	70.29	1.80	0.00	2.19	160.85
CZ_4S	Cu/Zn_1/1	6.05	36.92	60.95	2.04	0.09	2.24	164.44
CZ_5S	Cu/Zn_2/1	5.14	27.86	69.56	2.49	0.10	1.45	106.58
CZ_6S	Cu/Zn_1/1	4.66	27.22	69.79	2.87	0.12	1.27	93.28
CZZ_CP	Cu/Zn/Zr_2/1/1	12.63	32.18	66.57	1.26	0.00	4.08	300.46
Commerciale	CZA	18.22	32.01	67.23	0.72	0.04	5.82	427.51

7.1.2 Test catalitici per il processo di sintesi del metano da CO₂

L'attività condotta nella prima fase del lavoro ha avuto molteplici obiettivi tra cui: *i*) verificare il comportamento dell'impianto XtL nei confronti del calore generato dalla reazione esotermica di metanazione; *ii*) valutare le prestazioni di un catalizzatore commerciale a base di Ni nei confronti del processo di conversione della CO₂ a metano; *iii*) valutare la metodologia analitica più adatta per l'analisi del processo di metanazione. In seguito alla valutazione della corretta capacità dell'impianto XtL di gestire adeguatamente il forte carattere esotermico della reazione di metanazione, la campagna sperimentale è proseguita effettuando uno screening delle possibili condizioni operative, in termini di temperatura, pressione e velocità spaziale, applicabili alla reazione di metanazione, utilizzando prima il catalizzatore commerciale a base di Ni, e proseguendo poi con due catalizzatori a composizione ottimizzata a base di Ni e Ce, aventi differente rapporto Ni/Ce, sintetizzati presso l'Università degli Studi di Cagliari e ritenuti i più promettenti.

La Tabella 7.2 riepiloga tutte le prove che sono state effettuate con il catalizzatore commerciale alle diverse condizioni operative e riporta i risultati catalitici, mediati su tutte le ore di reazione, ottenuti in termini di conversione della CO₂ e di selettività al metano.

Tabella 7.2 - Risultati catalitici della reazione di idrogenazione della CO₂ a metano su catalizzatore commerciale.

Nome test	GHSV (NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹)	P (barg)	T (°C)	XCO₂ (%)	SCH₄ (%)
CH4_01_COMM_0_75K	75,000	0	250	17.54	98.14
CH4_01_COMM_0_75K	75,000	0	275	42.93	98.90
CH4_01_COMM_0_75K	75,000	0	300	81.16	99.75
CH4_01_COMM_0_75K	75,000	0	325	87.78	100.00
CH4_01_COMM_0_75K	75,000	0	350	89.08	100.00
CH4_02_COMM_5_75K	75,000	5	250	33.34	99.09
CH4_02_COMM_5_75K	75,000	5	275	89.98	100.00
CH4_02_COMM_5_75K	75,000	5	300	93.23	100.00
CH4_02_COMM_5_75K	75,000	5	325	94.14	100.00
CH4_02_COMM_5_75K	75,000	5	350	94.09	100.00
CH4_03_COMM_10_75K	75,000	10	250	56.65	99.77
CH4_03_COMM_10_75K	75,000	10	275	92.06	100.00
CH4_03_COMM_10_75K	75,000	10	300	95.27	100.00
CH4_03_COMM_10_75K	75,000	10	325	96.26	100.00
CH4_03_COMM_10_75K	75,000	10	350	95.99	100.00
CH4_04_COMM_0_250K	250,000	0	250	7.08	93.65
CH4_04_COMM_0_250K	250,000	0	275	15.65	94.24
CH4_04_COMM_0_250K	250,000	0	300	33.60	95.75
CH4_04_COMM_0_250K	250,000	0	325	61.21	97.78
CH4_04_COMM_0_250K	250,000	0	350	76.15	98.71
CH4_05_COMM_5_250K	250,000	5	250	9.01	97.64
CH4_05_COMM_5_250K	250000	5	275	22.65	97.13
CH4_05_COMM_5_250K	250000	5	300	56.39	99.04
CH4_05_COMM_5_250K	250,000	5	325	85.85	99.94
CH4_05_COMM_5_250K	250,000	5	350	89.07	100.00
CH4_06_COMM_10_250K	250,000	10	250	9.39	98.76
CH4_06_COMM_10_250K	250,000	10	275	23.17	96.42
CH4_06_COMM_10_250K	250,000	10	300	58.04	99.31

CH4_06_COMM_10_250K	250,000	10	325	86.20	100.00
CH4_06_COMM_10_250K	250,000	10	350	91.07	100.00

Per quanto riguarda i catalizzatori a base di Ni e Ce a composizione ottimizzata, l'attività di ricerca ha avuto l'obiettivo di sviluppare nuovi materiali per la reazione di idrogenazione catalitica della CO₂ a metano, che consentono di ottenere buone prestazioni anche in condizioni operative meno severe (temperature inferiori a 300 °C). Lo studio è stato condotto in un ampio intervallo di condizioni operative, in termini di temperatura, pressione e velocità spaziale. Le prestazioni catalitiche dei catalizzatori *home-made* a base di Ni e Ce, aventi differente rapporto NiCe_1.0 e NiCe_3.0, sono state confrontate con quelle di un catalizzatore commerciale a base di Ni.

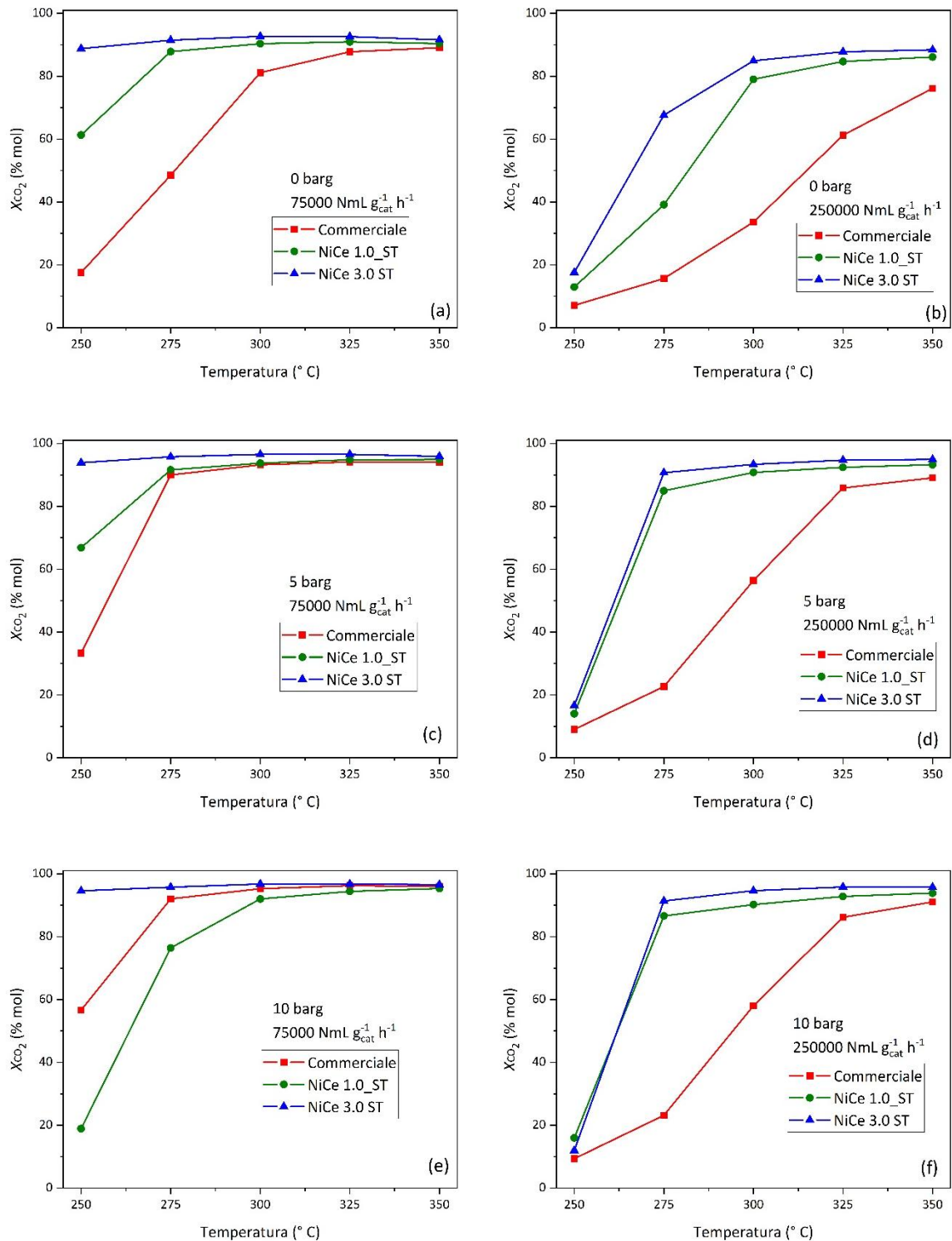


Figura 7.1 - Confronto della conversione della CO₂ in funzione della temperatura, per i catalizzatori commerciale, NiCe_1.0 e NiCe_3.0, a differente pressione e velocità spaziale: a) 0 barg e 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹; b) 0 barg e 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹; c) 5 barg e 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹; d) 5 barg e 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹; e) 10 barg e 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹; f) 10 barg e 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

I risultati dello screening condotto con i catalizzatori *home-made* messi a confronto con il catalizzatore commerciale hanno mostrato che le prestazioni catalitiche migliori sono state ottenute con il catalizzatore *home-made* NiCe_3.0, in tutte le condizioni operative investigate e in particolare in quelle meno favorevoli, obiettivo primario dell'attività.

7.2 Test sperimentali su impianto prototipale P2G/L

Durante lo svolgimento delle prove sperimentali con l'esercizio dell'impianto prototipale P2G/L, è emersa la necessità di apportare alcune modifiche e implementazioni per rendere l'impianto pienamente fruibile e migliorarne l'efficienza. A tal proposito sono state condotte attività che hanno riguardato l'ottimizzazione del sistema di preriscaldamento del gas e dell'olio diatermico, l'impianto elettrico e di comunicazione dei controllori massici e la protezione dei sistemi di analisi *on-line* a servizio dell'impianto. In particolare, le modifiche effettuate sono le seguenti:

- sostituzione dei vecchi cavi scaldanti a uso interno con nuovi cavi scaldanti a isolamento minerale opportunamente progettati per uso esterno;
- realizzazione di una nuova spirale di riscaldamento;
- sostituzione degli attuali connettori a "Y" dei controllori massici con dei connettori adatti all'uso in ambiente esterno IP65;
- realizzazione di un box dedicato per la strumentazione analitica;
- acquisto di un armadio dedicato all'analizzatore NDIR;
- tettoia a protezione dell'impianto.

Tutte le modifiche effettuate hanno portato a un miglioramento e a un'integrazione delle funzionalità preesistenti dell'impianto aumentando prestazioni e sicurezza durante la fase di esercizio.

7.2.1 Definizione del programma di test sperimentali

A seguito delle prove sperimentali precedentemente condotte sull'unità prototipale P2G/L e riportate nel report tecnico relativo alla linea di attività LA 2.23, le campagne sperimentali realizzate nell'ambito della presente linea LA 2.24, hanno soddisfatto molteplici obiettivi:

- studiare l'effetto della diversa conformazione del letto catalitico impiegando il catalizzatore a base di rame disponibile commercialmente in associazione allo studio sull'effetto del volume del letto catalitico;
- studiare il processo di produzione del dimetiletere con l'obiettivo di massimizzare il contatto tra i siti deputati all'attivazione della CO₂, all'idrogenazione e alla disidratazione del metanolo;
- valutare il comportamento catalitico del catalizzatore oggetto dello *scale-up* testandolo nelle condizioni operative più semplici in merito alla conformazione e al volume del letto catalitico.

Con riferimento al primo punto, la gestione del calore di reazione è di cruciale importanza per l'applicazione su grande scala e l'ottimizzazione di processi altamente esotermici, quali quelli di produzione del metanolo, DME e metano. In questo caso, avendo a che fare con processi che coinvolgono reazioni gas-solido di tipo esotermiche in un reattore tubolare a letto fisso, la metodologia di caricamento del catalizzatore rappresenta un fattore fondamentale nell'ottenimento di un profilo omogeneo di temperatura, oltre che di una distribuzione uniforme del gas reagente nell'intero letto catalitico. Per tale motivo si è deciso di affrontare un attento studio sperimentale con l'intento di individuare la migliore strategia di riempimento del catalizzatore all'interno del reattore; sono state quindi investigate due tipologie differenti di caricamento, una che coinvolge una distribuzione omogenea del catalizzatore e una con caricamento multistrato. Tale studio permette l'ottimizzazione della velocità di reazione dell'intero percorso reattivo, migliorando il profilo di temperatura e di selettività verso i prodotti desiderati. In generale, nei reattori di sintesi del metanolo occorre tenere sotto

controllo i picchi di temperatura e il profilo di reazione, al fine di ottimizzare l'efficienza globale del processo.

Inoltre, lo studio della diversa conformazione del letto catalitico è stato esteso con successo per comprendere l'effetto della disposizione del letto, intesa come "distanza" tra le funzioni catalitiche individuali (redox e acida) al fine di massimizzare l'attività e la produzione del dimetiletere (DME). In tale contesto, la reazione che porta alla produzione del DME a partire dalla molecola di CO_2 , prevede un passaggio intermedio attraverso la formazione del metanolo: il catalizzatore deve possedere due funzioni, una idrogenante per la formazione del metanolo, e l'altra disidratante per la trasformazione finale del metanolo a DME.

Con l'obiettivo di mettere in evidenza il confronto tra le due conformazioni del letto catalitico, omogenea e multistrato e la variante di quest'ultima in merito alla produzione di DME, è stata realizzata una rappresentazione in 3D del letto catalitico; la schematizzazione, riportata in Figura 7.2 mostra la suddivisione del letto catalitico in tre diverse zone: la zona centrale, che rappresenta la zona di reazione, e le due all'estremità, *top* e *bottom*, mantenute inerti e riempite con anelli Raschig. Si pone inoltre l'attenzione sulla zona attiva distinguendo chiaramente la sua differente struttura nelle tre casistiche in esame: in una prima prova la zona di reazione è stata caricata nel letto catalitico con una struttura omogenea, realizzata con una distribuzione uniforme della miscela tra catalizzatore redox e la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; nel secondo caso si osserva la suddivisione della zona centrale in quattro strati di volume equivalente, realizzati con una variazione della diluizione del catalizzatore redox, decrescente verso il basso, fino a raggiungere diluizione nulla nell'ultimo strato; infine la distribuzione a strati è stata invertita, ovvero ponendo nel primo strato la totalità del catalizzatore redox e diluendolo progressivamente verso il basso.

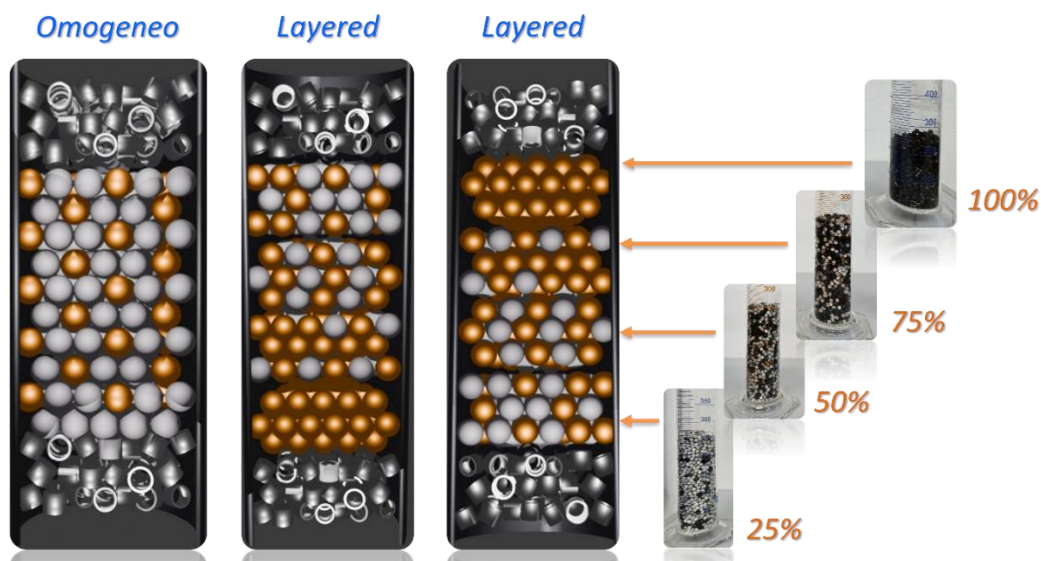


Figura 7.2 - Rappresentazione grafica tridimensionale della diversa disposizione del letto catalitico.

Per quanto riguarda invece l'attività di indagine sull'effetto del volume della zona centrale di reazione, è stato valutato l'impatto della sua variazione sulle variabili di processo, sempre nell'ambito della gestione dell'evoluzione di una reazione esotermica. Tutte le prove sulla conformazione del letto catalitico sono state effettuate mantenendo fisso il volume della zona attiva a un valore di 1.02 L, dettato dalla quantità di catalizzatore da impiegare.

La variante adottata successivamente è stata quella di utilizzare un volume di quattro volte maggiore, misurato nel rispetto delle proporzioni necessarie per mantenere la stessa

suddivisione del letto catalitico in tre zone, con quella centrale pari a $\frac{3}{4}$ del volume del letto catalitico, e *top* e *bottom* pari a $\frac{1}{8}$ ciascuna.

Successivamente, è stato testato nel reattore monotubolare dell'impianto prototipale P2G/L anche il catalizzatore granulato, oggetto di *scale-up*, dopo le prove sperimentali effettuate su scala di laboratorio. È stato scelto di condurre la sperimentazione nelle condizioni operative più semplici, in merito alla conformazione e al volume del letto catalitico, utilizzando a tal fine la conformazione omogenea della zona attiva e un volume di 1.60 L. Diversamente da quanto dichiarato nel capitolato tecnico della linea di attività, che faceva riferimento all'uso del catalizzatore granulato nel reattore multitubolare, limitando l'esercizio a uno o più reattori in modo indipendente, si è deciso di utilizzare il reattore a singolo tubo dell'impianto pilota. Questa decisione è stata dettata da due motivi principali: *i*) l'intero studio sull'effetto della diversa conformazione del letto catalitico è stato condotto sul reattore monotubolare; *ii*) ci si è resi conto che la quantità di catalizzatore sintetizzato *home-made* era sufficiente per testarlo direttamente sul reattore monotubolare che rappresenta un reattore direttamente proiettato alla scalabilità dei risultati.

7.2.2 Sviluppo sperimentale e formatura di un catalizzatore redox di *scale-up* per il processo di sintesi del metanolo

Relativamente allo sviluppo di catalizzatori per l'idrogenazione della CO₂ a metanolo, sono stati preparati sistemi a base di CuO e ZnO mediante metodi che hanno permesso una facile scalabilità delle quantità prodotte per l'utilizzo in impianto pilota. In tale contesto, il catalizzatore oggetto di *scale-up*, precedentemente selezionato (i cui risultati preliminari sono riportati nel rapporto tecnico LA 2.23) e di cui sono stati sintetizzati circa 900 g di materiale in forma di polvere (oggetto della LA 2.25), è stato testato nei laboratori Sotacarbo con l'obiettivo di definire metodologia e tipologia di legante per la successiva formatura e granulazione (oggetto del presente report relativo alla LA 2.24). L'attività specifica ha previsto lo studio per la realizzazione di *pellet* a partire dalla polvere sintetizzata direttamente dai colleghi dell'Università di Cagliari e la caratterizzazione fisico-strutturale post-formatura dei granuli ottenuti (Figura 7.3). Sotacarbo si è occupata dello *scale-up* del processo di formatura e dell'approfondimento dello studio sulle capacità catalitiche del materiale formato. In tale prospettiva, l'attività è stata focalizzata sui seguenti aspetti:

- selezione del metodo di formatura più appropriato. In base al tipo e alla dimensione di reattore installato sull'unità prototipale P2G/L (a letto fisso) si è stabilito che la forma di granuli o sfere di dimensione ridotte, dell'ordine dai 3 ai 5 mm, sia la più adatta e soddisfi il compromesso tra il favorire l'attività catalitica e il non essere causa delle perdite di carico. È stata condotta un'attenta valutazione circa le metodologie e le attrezzature più idonee a processare il catalizzatore oggetto di *scale-up*;
- selezione del miglior processo di granulazione. Nel caso del materiale sviluppato nella presente LA 2.24, si è optato per l'impiego della granulazione ad umido;
- selezione del legante più appropriato;
- caratterizzazione pre e post-granulazione attraverso analisi XRD, TG, TPR e fisisorbimento di N₂, per avere un confronto anche con il materiale non granulato.

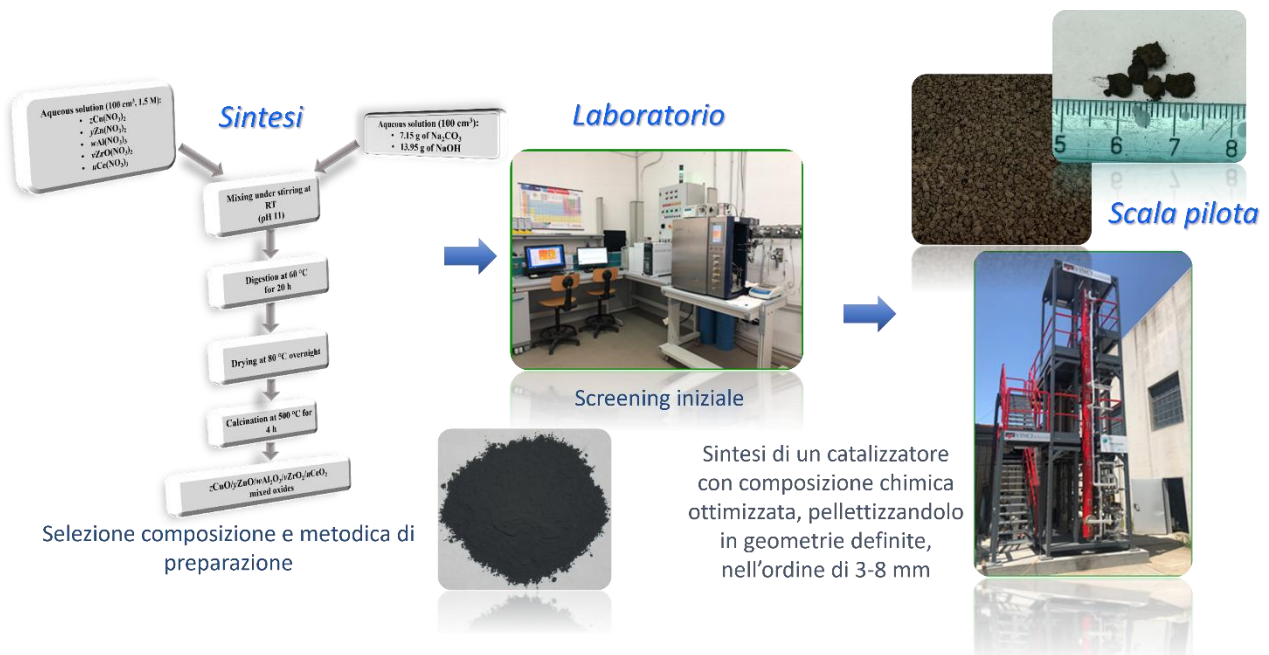


Figura 7.3 – Approccio dello studio di scale-up del catalizzatore.

7.3 Integrazione dell'impianto bench-scale "XtL" con un sistema Power-to-Hydrogen

L'attività di ricerca condotta da Sotacarbo nell'ambito della presente linea di ricerca LA 2.24 è stata ulteriormente arricchita con lo studio per l'integrazione di un impianto Power-to-Hydrogen (PtH) di piccola taglia con l'impianto di conversione catalitica della CO₂ in combustibili liquidi (X-to-Liquids) da banco. A seguito della progettazione di massima da parte di Sotacarbo, la realizzazione è stata affidata a una società di ingegneria specializzata nello sviluppo e implementazione di impianti a idrogeno personalizzati, Simplifhy SB S.r.l. di Sesto San Giovanni (MI). Il sistema di elettrolisi customizzato individuato è costituito da un elettrolizzatore PEM (Proton Exchange Membrane) e un elettrolizzatore AEM (Anion Exchange Membrane), integrati in un unico BOP (Balance of Plant) che gestisce entrambe le tecnologie di elettrolisi, comprensivo anche di sistemi di stoccaggio.

Per il sistema di elettrolisi, sono state selezionate due tecnologie per confrontarne le performance in condizioni operative reali. L'elettrolizzatore PEM è stato scelto per la sua capacità di garantire una produzione stabile di idrogeno (50 barg, 72 NL h⁻¹), mentre il sistema AEM mostra una maggiore flessibilità operativa (35 barg, 500 NL h⁻¹), risultando particolarmente indicato per l'integrazione con fonti rinnovabili intermittenti. L'impianto è gestito tramite un sistema di controllo automatizzato, il cui componente centrale è il cabinet di controllo, che monitora in tempo reale i parametri operativi e ottimizza la gestione del processo (Figura 7.4). L'interfaccia utente consente un monitoraggio continuo e un controllo avanzato delle operazioni, migliorando l'efficienza complessiva del sistema.

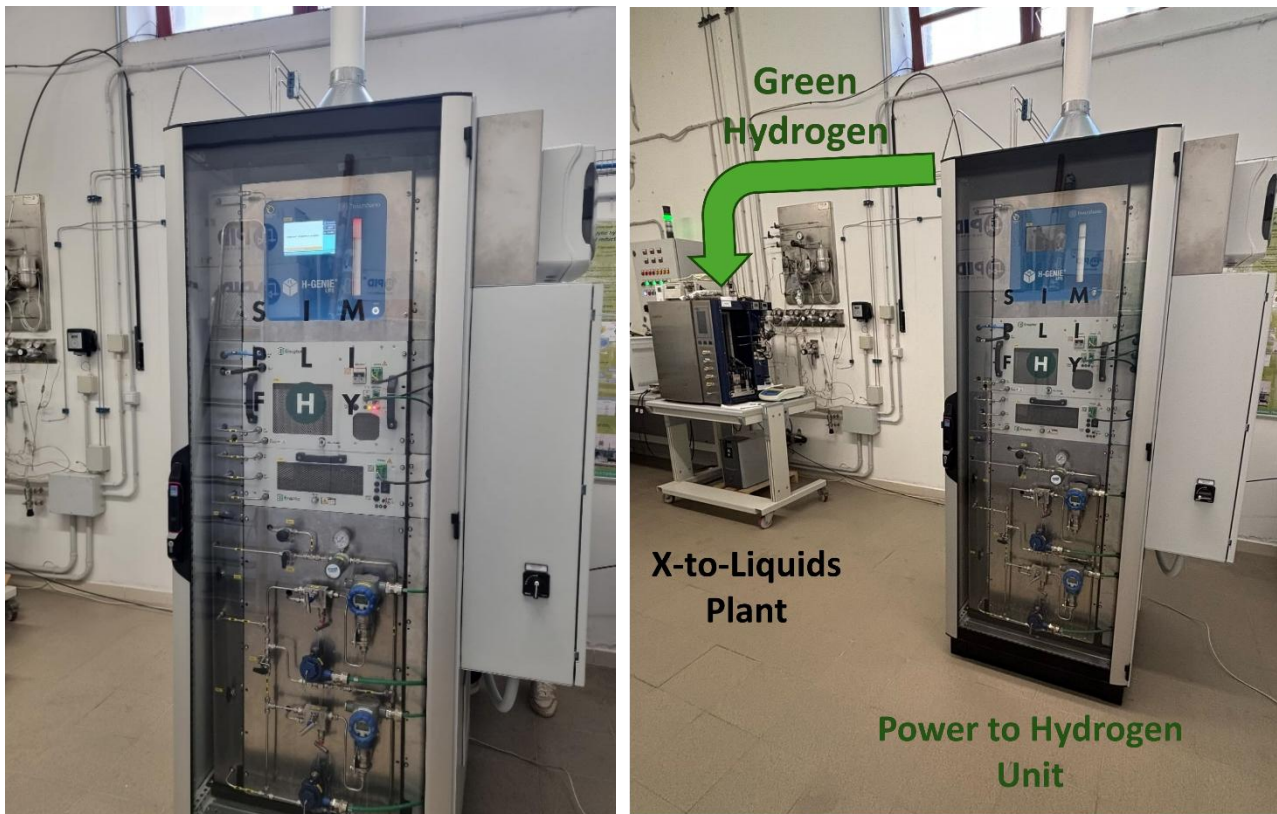


Figura 7.4 - Vista del sistema *Power-to- Hydrogen* (PtH).

Per quanto riguarda lo stoccaggio dell'idrogeno, è stato adottato un sistema ad alta pressione, che consente di immagazzinare il gas prodotto e di rilasciarlo in modo controllato in base alle esigenze dell'impianto XtL. Il sistema include due bombole ad alta pressione (fino a 200 barg), progettate per garantire un'autonomia sufficiente a supportare i successivi stadi di conversione e produzione di combustibili sintetici. La sicurezza del sistema di stoccaggio è garantita grazie all'uso di valvole e sensori di sicurezza che permettono il monitoraggio continuo della pressione e la rilevazione immediata di eventuali anomalie, riducendo così il rischio di perdite o malfunzionamenti.

L'installazione dell'impianto è stata eseguita in conformità alle normative di sicurezza vigenti. In particolare, il sistema di ventilazione ha permesso di classificare l'area come zona non esplosiva secondo la direttiva ATEX. Dopo l'installazione, è stato eseguito il *commissioning* dell'impianto, che ha incluso una serie di test funzionali e prove operative per verificarne il corretto funzionamento e la conformità ai parametri progettuali. Il controllo centralizzato dell'impianto assicura un monitoraggio costante delle condizioni operative e una gestione sicura attraverso un sistema di rilevazione gas.

La validazione sperimentale del processo *Power-to-Hydrogen-to-Liquid* (PtH-XtL) è stata effettuata utilizzando l'elettrolizzatore AEM per produrre idrogeno, successivamente impiegato nell'impianto XtL per convertire la CO₂ in metanolo. I risultati ottenuti hanno dimostrato la stabilità e l'efficacia dell'integrazione, con una produzione continua di idrogeno e una buona conversione della CO₂ in metanolo.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non è stata prevista e attivata nessuna consulenza all'interno della presente LA.

9 Pubblicazioni scientifiche

Relativamente allo studio dei processi catalitici di sintesi del metano da CO₂ (riportati in Sezione 7.1.2) è attualmente in fase di stesura una pubblicazione scientifica su rivista *peer review*.

10 Eventi di disseminazione

Per quanto riguarda gli eventi di disseminazione si rimanda al report dedicato LA 4.3.