

Ricerca di Sistema elettrico



Power to fuels: sviluppo sperimentale di nuovi materiali e processi. Report di dettaglio delle attività svolte

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

Power to fuels: sviluppo sperimentale di nuovi materiali e processi. Report di dettaglio delle attività svolte

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

M. Mureddu, E. M. Usai, F. Dessì, 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

Indice	1
Sommario.....	4
1. Introduzione	5
1.1 Metanolo.....	10
1.1.1 Catalizzatori per Metanolo	11
1.1.2 Reattori per Metanolo.....	12
1.2 Dimetiletere.....	13
1.2.1 Catalizzatori per DME	15
1.2.2 Reattori per DME	17
1.3 Metano	19
1.3.1 Catalizzatori per la reazione di Sabatier	20
1.3.2 Reattori per la reazione di Sabatier	21
2. Sviluppo sperimentale e formatura di un catalizzatore di <i>scale-up</i> per il processo di sintesi del metanolo.....	25
2.1 Formulazione del catalizzatore	25
2.2 Operazioni di formatura.....	26
2.3 Operazioni di granulazione	27
2.4 Scelta del legante	28
2.5 Preparazione dei granuli.....	29
2.6 Parte sperimentale: materiali e metodi	30
2.7 Caratterizzazione chimico-fisica post granulazione.....	32
3. Test sperimentali sull'impianto <i>bench-scale</i> "XtL"	37
3.1 Breve descrizione dell'impianto	37
3.1.1 Preparazione del reattore, attivazione del catalizzatore e conduzione dei test catalitici	38
3.1.2 Monitoraggio dei principali parametri operativi di impianto.....	39
3.1.3 Analisi gascromatografiche <i>online</i> dei prodotti di reazione	44
3.1.4 Calcolo della conversione, selettività e produttività oraria	45
3.2 Test catalitici per il processo di sintesi del metanolo da CO ₂	46
3.2.1 Studio dei catalizzatori redox preparati con il metodo <i>self-combustion</i>	47
3.2.2 Studio del catalizzatore redox oggetto di <i>scale-up</i> preparato con il metodo di coprecipitazione.....	50
3.3 Test catalitici per il processo di sintesi del metano da CO ₂	53
3.3.1 Studio preliminare di gestione dell'esotermicità del processo con catalizzatore commerciale.....	54
3.3.2 Impostazione della campagna sperimentale con il catalizzatore commerciale.....	58
3.3.3 Studio dei catalizzatori "home-made" a base NiCe.....	62
3.3.4 Confronto e discussione finale	67

4. Test sperimentali sull'impianto prototipale "P2G/L"	70
4.1 Gestione dell'impianto e condizioni operative	71
4.1.1 Caricamento del reattore	71
4.1.2 <i>Leak test</i>	72
4.1.3 Attivazione del catalizzatore.....	72
4.2 Conduzione del test catalitico	73
4.2.1 Fase di accensione.....	73
4.2.2 Fase di spegnimento/stato OFF	77
4.3 Analisi online con gascromatografo e analizzatore NDIR	77
4.4 Ulteriori modifiche impiantistiche	78
4.4.1 Sostituzione dei vecchi cavi scaldanti per interno con nuovi cavi scaldanti ad isolamento minerale per uso esterno	79
4.4.2 Realizzazione della nuova spirale di riscaldamento.....	81
4.4.3 Sostituzione degli attuali connettori a Y dei <i>mass flow controller</i> Bronkhorst con dei connettori ad uso esterno IP65	81
4.4.4 Box dedicato per la strumentazione analitica.....	83
4.4.5 Armadio dedicato per l'analizzatore <i>online</i>	84
4.4.6 Tettoia di protezione dell'impianto.....	85
4.5 Definizione del programma di test sperimentali	86
4.5.1 Catalizzatori commerciali impiegati.....	87
4.6 Studio della conformazione del letto catalitico con catalizzatori commerciali	89
4.7 Analisi dei dati e risultati sperimentali	92
4.7.1 P2G/L_1.....	94
4.7.2 P2G/L_2.....	102
4.7.3 P2G/L_3.....	105
4.7.4 Analisi dei risultati ottenuti con le conformazioni omogenea e a strati (P2G/L_1, P2G/L_2 e P2G/L_3).....	108
4.7.5 Ulteriori prove sperimentali	109
4.7.6 P2G/L_4.....	109
4.7.7 P2G/L_5.....	112
4.8 Studio della conformazione del letto catalitico sul comportamento del catalizzatore commerciale.....	115
4.8.1 Analisi dei dati e risultati sperimentali	115
4.9 Studio del comportamento catalitico del catalizzatore oggetto dello <i>scale-up</i>	116
4.9.1 Analisi dei dati e risultati sperimentali	117
4.10 Studio dell'effetto del volume del letto catalitico sul comportamento del catalizzatore commerciale.....	118
4.10.1 Analisi dei dati e risultati sperimentali	118
5. Integrazione dell'impianto <i>bench-scale</i> "XtL" con un sistema <i>Power-to-Hydrogen</i>	121
5.1 Introduzione alle tecnologie di elettrolisi a bassa temperatura PEM e AEM	122
5.1.1 Elettrolisi a Membrana a Scambio Protonico (PEM)	123
5.1.2 Elettrolisi a Membrana a Scambio Anionico (AEM).....	124
5.1.3 Confronto tra elettrolisi PEM e AEM	125
5.2 Descrizione dell'impianto <i>Power-to-Hydrogen</i>	127
5.2.1 Introduzione all'impianto	127
5.2.2 Layout e configurazione dell'impianto.....	129

5.2.3	Descrizione del processo e dei diagrammi PFD e P&ID	132
5.3	Installazione e commissioning del sistema <i>Power-to-Hydrogen</i>	142
5.3.1	Installazione dell'impianto <i>Power-to-Hydrogen</i>	142
5.3.2	Fase di commissioning.....	146
5.3.3	Autorizzazione dei vigili del fuoco e certificazioni di sicurezza	149
5.4	Procedure di funzionamento	149
5.5	Interfaccia utente e controllo del sistema	151
5.6	Normative di riferimento.....	151
5.7	Validazione sperimentale del processo PtH-XtL	152
6.	Conclusioni.....	156
7.	Abbreviazioni e acronimi.....	160
8.	Riferimenti bibliografici	163

Sommario

Le tecnologie *Power to fuels* - concetto che si riferisce alla conversione di fonti energetiche rinnovabili, come l'energia solare o eolica, in diverse forme di energia o materiali che possono essere immagazzinate, trasportate e utilizzate nell'ambito di diverse applicazioni - sono ormai considerate un solido supporto al processo di decarbonizzazione di settori "*hard-to-abate*", quali quello dei trasporti e dell'industria pesante, oggi profondamente legati all'impiego di combustibili di derivazione fossile e che difficilmente possono essere decarbonizzati con altre tecnologie più efficienti ed economiche. Tuttavia, non essendo ancora competitive dal punto di vista economico, richiedono ulteriori sforzi finalizzati all'efficientamento dei processi e all'abbattimento dei costi. La presente linea di attività si è posta come obiettivo primario, a seconda delle condizioni specifiche dell'applicazione, quello di sviluppare su taglia pilota nuove configurazioni impiantistiche, nuovi materiali, nuove modalità di gestione dei diversi processi e studiare possibili integrazioni con altre sezioni impiantistiche per rendere tali tecnologie sostenibili dal punto di vista economico, sociale e ambientale.

Il rapporto tecnico qui presentato riporta i risultati delle prove sperimentali condotte sul prototipo sperimentale *Power to fuels* (P2G/L), la cui realizzazione presso la piattaforma pilota Sotacarbo è stata completata nel precedente triennio, oltre le prove di appoggio eseguite in parallelo sull'impianto *bench-scale* XtL e necessarie per l'ottimizzazione dell'esercizio sperimentale. Queste ultime hanno permesso di verificare le condizioni ottimali di funzionamento di diversi catalizzatori e analizzare alcuni aspetti particolari del processo, per ottimizzare inoltre le sperimentazioni nell'impianto P2G/L limitandole alle condizioni operative più significative per contenere sia i tempi che i costi. In particolare, per il processo di sintesi del metanolo, il catalizzatore oggetto di *scale-up* precedentemente selezionato (LA 2.23) è stato pellettizzato e, oltre ai test catalitici preliminari effettuati sull'impianto XtL, lo sviluppo sperimentale del processo è stato completato con test catalitici effettuati sull'impianto P2G/L. Per il processo di sintesi del metano, a seguito della definizione di opportune formulazioni e metodiche di preparazione dei catalizzatori, è stata effettuata la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica di nuovi sistemi catalitici a base di nichel supportato. Il risultato della ricerca ha consentito di sviluppare nuovi materiali che hanno permesso di ottenere buone prestazioni anche in condizioni operative meno severe (temperature inferiori a 300 °C) e con velocità spaziali più sfavorevoli. A seguito della selezione della configurazione ottimale e della progettazione di massima e di dettaglio, l'attività di ricerca è stata ulteriormente arricchita con l'integrazione di un impianto customizzato *Power-to-Hydrogen* (PtH) di piccola taglia in integrazione all'impianto XtL. Il sistema customizzato è costituito da un elettrolizzatore PEM (*Proton Exchange Membrane*) e un elettrolizzatore AEM (*Anion Exchange Membrane*) opportunamente integrati valutando la possibilità di realizzare un unico BOP (*Balance of Plant*) per entrambe le tecnologie di elettrolisi.

1. Introduzione

È attualmente riconosciuto a livello globale uno scenario complesso in merito alla produzione dell'energia. Il convenzionale ricorso ai combustibili fossili mostra delle criticità, enfatizzate dal tentativo di soddisfare la crescente domanda energetica globale; è diretta conseguenza uno sfruttamento delle risorse sempre più ingente, che genera un grave impatto ambientale, in seguito all'emissione in atmosfera di enormi quantità di anidride carbonica (CO_2) e di altri gas serra: questa tendenza porterà a un significativo impatto ambientale e comporterà anche l'esaurimento delle risorse fossili, per via della loro lenta rigenerazione. Uno dei passi compiuti per prioritizzare questo tema è stata la partecipazione di più nazioni all'Accordo di Parigi che, nell'obiettivo di tendere a emissioni nette di anidride carbonica pari a zero entro il 2050, ha stabilito una riduzione delle emissioni del 45%, rispetto ai livelli del 2010, entro il 2030 [1]. Ne scaturisce l'urgenza di orientarsi verso una transizione energetica, nell'ottica della quale un ruolo centrale potrebbe essere affidato all'elettrificazione del settore energetico facendo ricorso alle fonti di energia rinnovabile (*Renewable Energy Sources*, RES), tra le quali si riconosce nelle due forme di energia solare ed eolica il più alto potenziale per la produzione di elettricità [2]. I fattori caratteristici delle RES, quali l'intermittenza e la non prevedibilità, ne rendono difficoltoso l'impiego su larga scala, in quanto possono portare a una discrepanza tra l'energia prodotta e la domanda iniziale, generando un *surplus* nella produzione di energia che si traduce in una perdita significativa se non adeguatamente combinato con un'ulteriore strategia [2]. Quest'ultima può essere individuata nella conversione dell'elettricità rinnovabile in altri vettori energetici versatili che possono essere immagazzinati, trasportati e utilizzati in altri settori [3]. Questo meccanismo costituisce la base del concetto di accumulo "*Power to Gas*" che, come riportato nel lavoro di Sterner M. e Specht M. [4], è stato ideato e brevettato in Germania alla fine degli anni 2000 per imitazione degli stadi fondamentali del processo naturale della fotosintesi, quali la scissione dell'acqua che libera ossigeno nell'aria e la combinazione tra idrogeno e anidride carbonica attraverso la cattura diretta dall'aria [4,5]. Successivamente, in virtù di ulteriori studi sull'impiego dell'elettricità rinnovabile come energia primaria, condotti da diversi ricercatori, il concetto è stato esteso per essere successivamente racchiuso negli anni 2013/14, nell'unica denominazione *Power to X* [4]. Questa dicitura si riferisce genericamente alla conversione di una forma di energia ("*Power*") in sostanze chimiche che rappresentano un vettore energetico ("*X*"). Infatti, globalmente, il cuore della tecnologia *Power to X* risulta essere la possibilità di dare una destinazione all'energia elettrica rinnovabile in eccesso mediante processi che la utilizzino attraverso lo stoccaggio, la conversione in altri combustibili e successive tecniche di riconversione, contribuendo a bilanciare la domanda e la produzione di elettricità. La tecnologia *Power to X* rappresenta quindi un sistema di stoccaggio a lungo termine in grado di aumentare la sicurezza dell'approvvigionamento energetico di un territorio interamente con energia rinnovabile, facendo fronte all'intermittenza delle RES [3,4]. In questo modo, i picchi di produzione delle energie rinnovabili possono essere immagazzinati durante i periodi in cui la domanda è bassa e la tariffa dell'elettricità è poco costosa, per poi essere reimmessi nella rete per far fronte, ad esempio, a una domanda di energia maggiore, al costo dell'elettricità più elevato oppure alla mancata disponibilità dell'energia rinnovabile [3].

Un'applicazione interessante della tecnologia in questione è la produzione di combustibili sintetici, comunemente chiamati *e-fuels*, in virtù dell'impiego dell'elettricità per generare le trasformazioni chimiche necessarie; si parla, pertanto, di combustibili a zero emissioni di carbonio che possono rivelarsi come un'opzione veramente trasformativa in virtù del loro potenziale di soddisfare l'elevata domanda di energia delle società moderne, riducendo

significativamente l'impronta di carbonio associata ai combustibili fossili tradizionali [6]. Gli *e-fuels* presentano una somiglianza con i combustibili fossili per composizione e proprietà, nonostante vengano prodotti da fonti primarie differenti, pertanto, possono fungere da loro diretto sostituto nelle infrastrutture esistenti, senza la necessità di modifiche sostanziali [5,6]. Inoltre, mostrano un aspetto vantaggioso anche in correlazione all'esauribilità delle fonti primarie per la produzione di energia, in quanto, rispetto ai combustibili fossili che derivano da riserve sotterranee e impiegano milioni di anni per formarsi, questi combustibili sintetici hanno una disponibilità indefinita necessitando meramente di elettricità rinnovabile, acqua e anidride carbonica per essere prodotti. Nella loro combustione completa anch'essi emettono anidride carbonica, ma il loro processo di produzione prevede un equilibrio tra la CO₂ emessa e quella estratta dall'atmosfera o da fonti puntuali. Questi aspetti vantaggiosi possono rendere attuabile la decarbonizzazione di diversi settori [2,7].

A livello impiantistico, la tecnologia *Power to X* comprende tre sezioni: la produzione di idrogeno, il suo stoccaggio e una sezione nella quale l'idrogeno viene convertito nel prodotto desiderato [2]. Il processo di elettrolisi può essere considerato il fulcro della tecnologia, dal momento che il prodotto finale, l'idrogeno verde, viene generato mediante l'impiego di energia elettrica rinnovabile, senza emissioni dirette di CO₂ [2].

Le tecnologie di elettrolisi comunemente impiegate sono: l'elettrolisi alcalina (*alkaline electrolysis*, AEL), l'elettrolisi a membrana a scambio protonico (*polymer electrolyte membrane electrolysis*, PEM) e l'elettrolisi a ossido solido (*solid oxide electrolysis*, SOEC) e si diversificano per la tipologia di elettrolita utilizzato e per le condizioni operative [2,7].

Impiegare l'idrogeno direttamente come vettore energetico è difficoltoso e limitante per quanto riguarda il trasporto e lo stoccaggio, a causa della sua densità energetica per unità di volume molto bassa rispetto ai combustibili liquidi come il diesel e la benzina. Immagazzinare l'idrogeno sottoforma di gas pressurizzato potrebbe costituire un problema di sicurezza per via delle pressioni elevate e comportare delle perdite; analogamente, immagazzinarlo in forma liquida, anche se con una densità energetica volumetrica più elevata comporta comunque una perdita del 20-30% del contenuto energetico dell'idrogeno. Lo stoccaggio nella rete del gas naturale è un'opportunità per trarre vantaggio dall'infrastruttura esistente senza doverla trasformare, ma anche in tal caso esiste un limite massimo di concentrazione di idrogeno nella rete, che varia dallo 0 al 12% in volume [8]. Un impiego proficuo dell'idrogeno può essere quindi individuato nell'accoppiamento settoriale, che viene attuato immagazzinando l'elettricità rinnovabile sottoforma di combustibili sintetici gassosi o liquidi; in tal contesto, si può proporre una classificazione più dettagliata del *Power to X*, distinguendo ad esempio tra *Power to Gas* e *Power to Liquid*, a seconda delle caratteristiche dell'*e-fuel* prodotto [2]. Mediante la tecnologia *Power to Gas*, citata in precedenza, l'elettricità in eccesso viene convertita in combustibili gassosi; si denota nello specifico con *Power to Methane* la produzione del metano sintetico (*e-methane*) mediante la combinazione dei due processi di elettrolisi e metanazione della CO₂. Il metano sintetico può quindi essere introdotto nella rete di gas naturale, impiegato come carburante per veicoli a gas, oppure può essere destinato ad applicazioni industriali e alla generazione di elettricità. Un esempio concreto è il progetto Audi *e-gas* in Germania, avviato nel 2013, che rappresenta il più grande impianto al mondo per la produzione di metano sintetico. Tale progetto prevede la produzione di idrogeno mediante tre elettrolizzatori AEC (*alkaline electrolyzer cell*) con una potenza elettrica totale di 6 MW e l'impiego della CO₂ fornita da un impianto di biogas per una produzione annua di metano sintetico di circa 1000 tonnellate. L'*e-gas* prodotto è simile al gas naturale fossile e viene distribuito attraverso un'infrastruttura esistente alle stazioni di rifornimento di gas naturale compresso [3,6,9].

La tecnologia *Power to Liquid* si pone come una buona alternativa al *Power to Gas* e anche in tal caso è possibile fare una discriminazione sulla base del prodotto della tecnologia; a titolo di esempio, si elencano il *Power to Methanol* e il *Power to DME* relativi rispettivamente alla produzione di metanolo e dimetiletere (DME) sintetici (*e-methanol* e *e-DME*). Rispetto al *Power to Gas* si può ritenere che l'accumulo di energia sottoforma di combustibili sintetici liquidi possa essere preferibile per lo stoccaggio a medio e lungo termine, riconoscendo in essi una maggiore facilità nel trasporto e stoccaggio rispetto ai prodotti gassosi che invece necessitano di essere compressi o liquefatti [3]. Pertanto, i prodotti del *Power to Liquid* potrebbero costituire una valida alternativa ai combustibili fossili, soprattutto per i settori dei trasporti molto difficili da elettrificare, quali l'aviazione, il settore marittimo e i veicoli pesanti [8].

Il lavoro di Marques L. et al. [1] del 2024 riporta un *excursus* degli impianti di produzione di e-metanolo attualmente attivi o in costruzione nel mondo, su piccola, media e larga scala, ciascuno dei quali comporta la cattura della CO₂ necessaria al processo e l'impiego dell'idrogeno verde.

Si individua una decina di impianti pilota e tra questi degno di nota è il progetto del 2019 *MefCO₂* (*methanol fuel from CO₂*), situato a Niederaussem in Germania, che rappresenta uno dei più grandi impianti di sintesi di e-metanolo dell'Unione Europea e utilizza la CO₂ catturata da una centrale elettrica a carbone assieme all'idrogeno prodotto da un elettrolizzatore PEM per produrre 500 tonnellate di e-metanolo all'anno. Si cita, in aggiunta, l'impianto *E-CO₂Met* (*Electricity and CO₂ to Methanol*), un progetto del 2021, riportato invece da [10], coordinato da Total Energies, il più grande produttore di metanolo convenzionale in Europa, in collaborazione con Sunfire, produttore di elettrolizzatori con sede in Germania, per la produzione di metanolo sintetico a partire da idrogeno verde prodotto da un elettrolizzatore SOEC da 1 MW e dalla CO₂ emessa dalla raffineria di Total Energies di Leuna, in Germania.

Per le unità di media scala si individua il George Olah Renewable Methanol, operativo dall'Aprile 2012, presso la Carbon Recycling International (CRI) in Islanda, che utilizza CO₂ proveniente da una centrale geotermica e idrogeno prodotto da un elettrolizzatore alcalino alimentato da elettricità di rete rinnovabile, per una produzione di 4 tonnellate annue di e-metanolo.

Infine, i due impianti di metanolo sintetico su scala industriale sono il progetto Shunli in Cina e il progetto della Danimarca guidato dalla Copenhagen Infrastructure Partners (CIP): il primo è stato commissionato nel 2022 da CRI e presenta una capacità produttiva di 110 chilotonnellate all'anno di metanolo rinnovabile, con l'impiego di idrogeno verde generato mediante l'elettrolisi dell'acqua alimentata da energia rinnovabile in eccesso; il secondo invece combina all'idrogeno verde la CO₂ emessa dall'incenerimento dei rifiuti e si propone di incrementare la produzione di metanolo sintetico a 130 chilotonnellate all'anno entro il 2028 [1].

Il lavoro di Panzone C., et al. [8] del 2020 è un riferimento per un'indagine in merito alla fattibilità tecnico-economica delle tecnologie *Power to Gas* e *Power to Liquid*.

Le analisi effettuate riportano che la competitività dell'idrogeno prodotto mediante il processo di elettrolisi dipende dagli sviluppi tecnici del processo e dalla probabilità che anche il costo dell'idrogeno fossile convenzionale aumenti. Sulla base di uno studio effettuato dall'Agenzia internazionale dell'energia (International Energy Agency, IEA) e in merito al WETO H2 (World Energy Technology Outlook) l'idrogeno coprirà il 3-8% del consumo totale di energia nel 2050 e la sua principale applicazione sarà nel settore dei trasporti. Il costo di produzione del *Power to X* dipende fortemente dalla produzione di elettricità, che incide per oltre il 60% sul costo finale del combustibile, dall'elettrolisi dell'acqua e dalla cattura della CO₂, che rappresenta il 20% del costo finale se si considera la cattura diretta dell'aria, mentre solamente il 2% se si considera una fonte concentrata.

La competitività nel mercato è strettamente correlata al costo delle energie rinnovabili e alla possibilità di sviluppare dei sistemi di produzione e consumo di energia rinnovabile meno costosi e più efficienti.

Per utilizzare l'idrogeno come carburante nel settore dei trasporti, il suo costo dovrebbe essere competitivo con quello attuale della benzina ($0.08 \text{ € kWh}_{\text{th}}^{-1}$). Attualmente, il prezzo dell'idrogeno per il settore dei trasporti è stimato a $0.16 \text{ € kWh}_{\text{th}}^{-1}$, ma si prevede che diminuisca ulteriormente con l'aumento dell'efficienza del processo. In merito al *Power to gas*, il *Power to Methane* ha un'efficienza inferiore e costi di investimento aggiuntivi rispetto al *Power to Hydrogen*, con un costo stimato tra 0.10 e 0.45 € kWh^{-1} , almeno cinque volte superiore rispetto al costo attuale del gas naturale ($0.02\text{-}0.04 \text{ € kWh}^{-1}$). Anche per quanto riguarda il *Power to Liquid* valgono le considerazioni precedenti e, in particolare, il metanolo sembra essere il più competitivo dal punto di vista economico, infatti, il suo rapporto tra prezzo di mercato e costo di produzione potenziale è il più favorevole e il suo ingresso sul mercato attuale è il più plausibile. Inoltre, secondo l'analisi effettuata dalla DENA (Deutsche Energie-Agentur – l'Agenzia tedesca per l'energia), nel 2050 oltre il 70% della domanda di carburante nel settore dei trasporti provverrà da carburanti ottenuti dall'idrogenazione della CO_2 , il 70% dei quali saranno carburanti liquidi [8].

Il presente rapporto tecnico si inquadra all'interno del progetto integrato 1.3 "Tecnologie dell'idrogeno" del Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024 della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale. Nello specifico, esso è stato realizzato nell'ambito del WP2 – LA2.24 e descrive lo sviluppo sperimentale di nuovi materiali e dei processi di produzione di combustibili rinnovabili da CO_2 riciclata e idrogeno verde. Il report tecnico riporta i risultati delle prove sperimentali condotte sul prototipo sperimentale *Power to fuels* (P2G/L), la cui realizzazione presso la piattaforma pilota Sotacarbo è stata completata nel precedente triennio, oltre le prove di appoggio eseguite in parallelo sull'impianto *bench-scale* XtL e necessarie per l'ottimizzazione dell'esercizio sperimentale. Queste ultime hanno permesso di verificare le condizioni ottimali di funzionamento di alcuni catalizzatori e analizzare alcuni aspetti particolari del processo, per ottimizzare le sperimentazioni nell'impianto P2G/L limitandole alle condizioni operative più significative per contenere sia i tempi che i costi.

I processi studiati sono stati quelli relativi all'idrogenazione catalitica della CO_2 per la sintesi del metanolo, del dimetiletere (DME) e per la produzione di metano. Relativamente allo sviluppo di catalizzatori per l'idrogenazione della CO_2 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 (LA 2.23) e di cui sono stati sintetizzati circa 900 g di materiale in forma di polvere (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 (LA 2.24). Il materiale così formato 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.

Per la produzione del dimetiletere è stato avviato lo studio della conversione catalitica "one-step" di miscele di CO_2 e H_2 sulla scala pilota. Le prove sono state condotte utilizzando miscele fisiche di due catalizzatori, il primo con la funzione idrogenante in grado di dar luogo alla formazione del metanolo e il secondo con funzione acida utile per la disidratazione di quest'ultimo a DME. Le prove hanno avuto come obiettivo quello di trovare le condizioni operative favorevoli a massimizzare la resa in DME e ridurre la presenza di sottoprodotti.

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. A seguito dello *screening* preliminare su un piccolo impianto a pressione atmosferica (LA 2.25), i sistemi catalitici più promettenti sono stati testati sull'impianto da banco XtL. Obiettivo della ricerca è stato quello di sviluppare nuovi materiali che consentano di ottenere buone prestazioni anche in condizioni operative meno severe (temperature inferiori a 300 °C) e/o velocità spaziali più sfavorevoli. A tal scopo, la sperimentazione ha previsto uno studio iniziale in un ampio intervallo di condizioni operative, in termini di temperatura, pressione e velocità spaziale, sondando le condizioni limite attraverso l'uso di un catalizzatore commerciale a base di nichel. Le campagne sperimentali portate avanti sull'unità prototipale P2G/L hanno avuto il triplice obiettivo di: *i*) studiare l'effetto della diversa conformazione del letto catalitico sulle diverse variabili di processo, quali temperatura, pressione e velocità spaziale, impiegando il catalizzatore a base di rame disponibile commercialmente, *ii*) analizzare l'impatto della variazione del volume del letto catalitico sulla gestione del processo e *iii*) effettuare un test del comportamento catalitico con il catalizzatore oggetto dello *scale-up* scegliendo le condizioni più semplici in merito al volume e alla conformazione del letto catalitico.

Con riferimento al primo punto, 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 uniforme 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 per 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 concetto permette l'ottimizzazione della velocità di reazione dell'intero percorso reattivo, migliorando il profilo di temperatura e di selettività verso i prodotti desiderati [11]. 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.

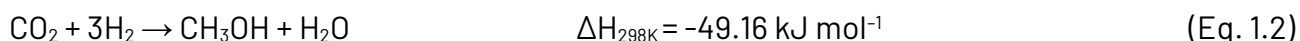
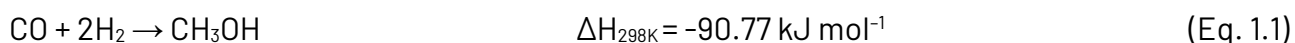
L'attività di ricerca portata avanti da Sotacarbo all'interno della presente linea di ricerca (LA 2.24) è stata ulteriormente arricchita con lo studio per l'integrazione di un impianto customizzato *Power-to-Hydrogen* (PtH) di piccola taglia con relativi sistemi di gestione e controllo, all'impianto da banco di conversione catalitica di CO₂ in combustibili liquidi (*X-to-Liquids*). A seguito della progettazione di massima condotta da Sotacarbo, la realizzazione è stata affidata a una società di ingegneria specializzata nella progettazione e implementazione di impianti a idrogeno customizzati, *Simplifhy SB S.r.l.* di Sesto San Giovanni (MI). Il sistema customizzato di elettrolisi individuato è costituito da un elettrolizzatore PEM (*Proton Exchange Membrane*) e un elettrolizzatore AEM (*Anion Exchange Membrane*) opportunamente integrati con un unico BOP (*Balance of Plant*) per entrambe le tecnologie di elettrolisi e comprensivi di sistemi di stoccaggio. Tale sistema permetterà di svolgere attività sperimentale sull'analisi del processo di produzione di idrogeno verde, confrontando le due tecnologie di elettrolisi proposte e sullo studio delle interazioni tra la produzione di idrogeno verde e la sua successiva conversione in combustibili rinnovabili nell'impianto XtL.

1.1 Metanolo

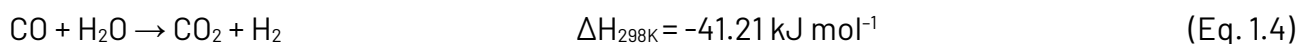
Il metanolo è il più semplice alcol alifatico in natura, con formula bruta CH_3OH . Si presenta sottoforma di liquido incolore, altamente volatile e dal caratteristico odore pungente, i cui vapori sono estremamente infiammabili. Sebbene sia caratterizzato da una tossicità acuta elevata, è un reagente chimico molto importante a livello industriale, impiegato principalmente come solvente e per la sintesi di altri prodotti chimici di vario genere, tra cui formaldeide, dimetiletere, acido acetico, plastiche e vernici. Il metanolo riscuote inoltre particolare interesse come combustibile di sintesi alternativo nei motori a combustione interna, così come vettore energetico e di idrogeno nelle celle a combustibile [12]. Storicamente il metanolo veniva ottenuto dalla pirolisi del legno (da cui deriva uno dei nomi tradizionali con cui è anche conosciuto, ovvero spirito di legno) o del carbone.

L'attuale processo industriale per la produzione di metanolo è costituito da tre fasi fondamentali: la produzione del *syngas*, la sua successiva conversione in metanolo e la distillazione dell'*output* del reattore, quest'ultima necessaria per separare il metanolo grezzo dall'acqua e da impurità correlate alla materia prima alimentata. Il passaggio conclusivo della distillazione determina pertanto la purezza del metanolo commerciale, che viene generalmente classificato secondo l'American Society for Testing and Materials, in gradi di purezza A e AA. Il metanolo di grado A viene utilizzato come solvente industriale e per ottenerlo sono necessarie due colonne di distillazione, mentre il metanolo di grado AA, avente una purezza superiore al 99.85%, viene ottenuto mediante tre o quattro colonne di distillazione e utilizzato per applicazioni chimiche (sintesi e analisi chimica) [13,14].

La produzione del metanolo dal *syngas* prevede le reazioni idrogenazione del CO e della CO_2 , riportate dalle Equazioni 1.1 e 1.2:



Entrambe le reazioni sono esotermiche e presentano le condizioni operative ottimali nell'intervallo di temperatura di 200-300 °C (generalmente 250 °C) e in un range di pressione vicino a quello richiesto per la produzione del *syngas* mediante *steam reforming*, pari a 50-100 bar, al fine di ridurre i costi di compressione del gas. Un'altra importante coppia di reazioni che può avvenire nel processo di sintesi del metanolo da *syngas* è quella costituita dalle due reazioni all'equilibrio di *water gas shift* (WGS) e *reverse water gas shift* (RWGS), il suo inverso, riportate nell'Equazione 1.3.



Un'interessante alternativa all'uso del *syngas* è l'idrogenazione della sola CO_2 , utilizzando un'alimentazione formata da CO_2 catturata da una fonte puntuale (scarichi industriali) o direttamente dall'aria (DAC) e l'idrogeno prodotto da elettrolizzatori alimentati da fonti di energia rinnovabili. In questo modo il metanolo di sintesi che si ottiene è un *e-fuel* a emissioni nette zero, slegato dall'approvvigionamento da fonti fossili. L'idea di convertire l'attuale sistema basato sulle fonti fossili ad uno basato sulla sintesi e lo sfruttamento del metanolo verde è alla base del concetto di "economia del metanolo", postulata nel 2003 dal Professore e premio Nobel George A. Olah, la quale ha riscosso particolare interesse nella comunità scientifica [15,16]. Anche da un punto di vista infrastrutturale, l'utilizzo del metanolo ottenuto

da CO_2 e H_2 come combustibile presenta numerosi vantaggi legati sia alla sua forma liquida, che ne facilita stoccaggio e trasporto, sia all'esistenza di una estesa rete di distribuzione a livello mondiale. Questo aspetto rende la conversione dell'idrogeno in metanolo particolarmente interessante anche in virtù del suo utilizzo come vettore di H_2 , dal momento che risolve una delle principali limitazioni legate a questa sostanza [17].

L'intero processo di conversione di CO e CO_2 a metanolo è governato dall'equilibrio tra le reazioni coinvolte e risulta fortemente influenzato da temperatura e pressione, così come dal catalizzatore impiegato. A prescindere che si utilizzi il *syngas* o un'alimentazione a base di CO_2 , il processo è esotermico e il controllo della temperatura è un aspetto cruciale da tenere in considerazione, mentre l'utilizzo di alte pressioni di esercizio è un parametro correlato con l'aumento della conversione. Proprio quest'ultima è il principale fattore limitante del processo, a causa proprio dell'equilibrio termodinamico che ne determina il valore massimo teorico. Nel caso specifico di un'alimentazione di sola CO_2 anche la selettività a metanolo può essere un fattore determinante sulla resa complessiva, dato che la RWGS può competere per il consumo di CO_2 portando alla formazione di CO e H_2O . Oltre allo sviluppo di catalizzatori che siano altamente attivi e selettivi, l'ottimizzazione delle condizioni operative (alte pressioni e temperature moderate) risulta cruciale per massimizzare la conversione e la selettività a metanolo. Altri approcci che migliorano la resa del processo a metanolo sono l'utilizzo di un alto rapporto H_2/CO_2 e il ricircolo della CO_2 non reagita dopo aver condensato i prodotti. Quest'ultima strategia si basa sia sul Principio di Le Chatelier (lo spostamento del quoziente di reazione verso i prodotti per allontanamento degli stessi), sia sull'aumento della conversione complessiva di CO_2 al termine di un determinato numero di cicli di reazione/ricircolo. In ogni caso, tutti questi aspetti richiedono un attento sviluppo dei reattori e dell'impianto produttivo [18].

1.1.1 Catalizzatori per Metanolo

L'idea di produrre il metanolo dalla conversione di *syngas* e CO_2 invece che dalla pirolisi del legno affonda le sue radici nei primi anni del XX secolo. Sin dall'inizio dello sviluppo di questi processi, i catalizzatori a base di Cu erano stati individuati come quelli più promettenti a livello industriale. Uno dei primi brevetti di un catalizzatore a base di rame per la sintesi del metanolo dalla CO_2 risale al 1921 [19]. A causa però della loro alta suscettibilità all'avvelenamento da parte dei composti solforati, presenti in quasi tutte le miscele di *syngas*, per tutta la prima metà del secolo i catalizzatori più usati erano basati su altre composizioni (principalmente Zn e Cr) [18]. Si dovrà aspettare agli anni 70 per vedere lo sviluppo di quella che ancora oggi è la base di partenza del catalizzatore tradizionale $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CZA) per la sintesi del metanolo da *syngas* e CO_2 [20]. Nei decenni successivi, sulla base di questo catalizzatore, sono stati effettuati numerosi studi, ad esempio l'utilizzo di Cu -Raney [21], la sostituzione parziale di Al_2O_3 con SiO_2 o con ZrO_2 [22] e l'uso di supporti nanostrutturati, come l'SBA-15 [23]. Attualmente, gli studi principali sono focalizzati sul miglioramento delle caratteristiche del catalizzatore CZA, sia per quanto riguarda le sue prestazioni catalitiche (attività, stabilità, durata), sia per quanto riguarda le metodologie di sintesi. In diversi lavori vengono riportati gli effetti di diversi promotori (Zr , Ga , Nb) e diversi supporti (Silice, Allumina, Zirconia, Nanotubi di carbonio) [18,24]. Molti sviluppi derivano anche dagli studi sui materiali per la sintesi del DME, dal momento che in questi processi il metanolo è un intermedio della reazione.

Dal momento che il processo di sintesi del metanolo da CO_2 è fortemente legato ai fattori termodinamici, i catalizzatori sono stati sviluppati tenendo conto delle condizioni in cui il processo è svolto. Un buon catalizzatore per la sintesi del metanolo da CO_2 deve necessariamente avere la sua massima attività nel range tra 200 e 300 °C, così come dovrebbe

possedere una resistenza meccanica sufficiente a lavorare in condizioni di alta pressione (anche al di sopra dei 50 bar). Deve inoltre limitare il più possibile l'adsorbimento dell'acqua, dal momento che questa è il principale sottoprodotto sia della sintesi del metanolo, sia della reazione secondaria di RWGS. È anche importante che non abbia attività disidratante, dal momento che ciò porterebbe ad un'ulteriore reazione di conversione del metanolo in DME [18]. Nel caso del catalizzatore CZA, la fase attiva principale su cui avviene la reazione redox è il rame metallico, che viene ottenuto *in situ* dopo una fase di riduzione del materiale. Per questa ragione, la riducibilità dell'ossido di rame superficiale è un altro parametro critico nello sviluppo del catalizzatore. È risaputo che una maggiore dispersione del rame sulla superficie del catalizzatore migliora questa caratteristica, facilitando la riduzione del rame e la formazione dei siti attivi per il processo. La presenza di ZnO nella formulazione del CZA è legata proprio a ciò, dal momento che numerosi studi riportano un miglioramento netto della dispersione del rame grazie alla formazione di aggregati nano particellari di Cu/ZnO. Superficialmente si possono anche formare delle specie ZnO_x difettive che svolgono il ruolo di co-catalizzatore insieme al Cu. ZnO ha inoltre un effetto stabilizzante delle nanoparticelle di rame, dal momento che ne previene la sinterizzazione e le separa dal contatto diretto con Al_2O_3 . L'allumina non interagisce direttamente con la fase attiva del rame metallico e non condiziona la formazione delle nanoparticelle di Cu/ZnO, ma la sua presenza migliora la stabilità del catalizzatore, prevenendo la sinterizzazione dei cristalliti di rame, e favorisce la formazione di difetti all'interfaccia con ZnO [18,24]. Diversi studi comparativi hanno messo in evidenza l'effetto di altri composti usati come promotori per il catalizzatore CZA, tra cui: ZrO_2 , che migliora la stabilità termica (sinterizzazione), la resistenza all'avvelenamento da parte dell'acqua e aumenta l'area superficiale del catalizzatore CZA; Ga_2O_3 , che migliora l'attività redox della coppia Cu^+/Cu^0 e rende quindi più attivo il catalizzatore [24]. Un altro aspetto che ha attirato diversi studi è il metodo di preparazione del catalizzatore, che influenza in modo sostanziale le caratteristiche del materiale. Alcuni dei metodi che hanno riscosso particolare interesse, anche in ottica di una potenziale scalabilità del procedimento, sono la co-precipitazione (anche passando per la formazione di *double layered hydroxides* (LDH)), il metodo sol-gel e l'autocombustione di sol-gel [18].

1.1.2 Reattori per Metanolo

I reattori impiegati per la sintesi del metanolo presentano un'analogia con quelli adottati per la sintesi di Fischer-Tropsch e del dimetiletere, una considerazione generale che può essere effettuata riguarda il fatto che la natura esotermica delle reazioni coinvolte in questi processi di produzione richiede un'accurata progettazione del reattore che quindi svolge un ruolo fondamentale per poter operare un controllo efficiente della temperatura. La scelta della tipologia di reattore appropriata è strettamente correlata a vari aspetti, quali la capacità produttiva desiderata, le condizioni di reazione, le caratteristiche del catalizzatore e anche l'opportunità di ridurre i costi e ottimizzare l'economia del processo.

Le tipologie di reattore impiegato per la produzione del metanolo possono essere globalmente suddivise in metodologie in fase gassosa e in fase liquida e, nello specifico, possono essere classificate in tre categorie distinte: reattori a letto fisso (*fixed bed reactors*), reattori a letto fluido (*fluidized bed reactors*) e reattori in fase liquida [13,25].

I reattori a letto fisso possono essere adiabatici oppure raffreddati, con un design politropico. Nel caso del reattore adiabatico, il processo viene condotto senza aggiunte o rimozioni di calore, impiegando solamente quello generato dalla reazione. A tal fine, la configurazione adottata richiede una serie di reattori con un sistema di *intercooling*, necessario per mantenere la temperatura a un livello adeguato. Invece, il reattore raffreddato può consistere

in una tipologia, denominata *quench*, nella quale è presente la divisione del letto catalitico in due sezioni separate e l'iniezione del gas reagente freddo tra l'una e l'altra, oppure in un convertitore raffreddato a gas (*gas cooled converter*, GCC), nel quale il catalizzatore viene introdotto nel lato del mantello o del tubo e viene raffreddato mediante preriscaldamento del gas freddo che passa attraverso il letto di catalizzatore nei tubi. L'ultima tipologia di reattore a letto fisso è lo *steam raising converter*, SRC, che è quasi isotermico in virtù della rimozione di calore che avviene a causa dell'evaporazione dell'acqua nel lato opposto al catalizzatore. Si tratta attualmente del reattore più comune ed è stato introdotto per la prima volta per la sintesi del metanolo all'inizio degli anni Settanta da Lurgi con un design di un reattore tubolare nel quale il gas di alimentazione scorre in direzione assiale all'interno di una serie di tubi contenenti il catalizzatore, mentre l'acqua in ebollizione si trova al di fuori, nel vessel. [26].

A differenza dei reattori a letto fisso, i reattori a letto fluido (*fluidized bed reactors*) e quelli in fase liquida sono entrambi isotermini; i primi, però, presentano un'analogia essendo in fase gassosa e la loro configurazione viene realizzata sospendendo le particelle di catalizzatore all'interno del reattore per mezzo di un flusso di gas ascendente, creando così un letto fluido che migliora la miscelazione e il trasferimento di calore. Questo design unico comporta la flessibilità del reattore a letto fluido, essendo in grado di adattarsi efficacemente alle variazioni della composizione e della portata dell'alimentazione [13,25].

Per quanto riguarda i reattori in fase liquida, rispetto ai reattori a letto fisso si distinguono per svariati aspetti vantaggiosi, quali la capacità di mantenere una temperatura di reazione controllabile durante il processo, nonostante l'esotermicità delle reazioni coinvolte e di garantire un'elevata velocità di trasferimento del calore di reazione; condizioni particolarmente favorevoli anche nell'ottica di evitare la disattivazione del catalizzatore dovuta alla degradazione termica, potenzialmente intensa nelle reazioni esotermiche. La tipologia di reattore che viene impiegata in tal caso è denominata reattore a fanghi (*slurry reactor*) e prevede la sospensione delle particelle di catalizzatore in un mezzo liquido, tipicamente un solvente o una miscela di reazione [24].

Conducendo la reazione di idrogenazione della CO_2 in fase liquida è possibile ottenere una migliore prestazione rispetto alla tipologia di reattore a letto fisso, in quanto è possibile assorbire il calore generato mediante un solvente di reazione con elevata capacità termica e, pertanto, distribuire il calore in modo omogeneo all'interno del reattore, gestendo molto più efficacemente il controllo della temperatura [24,25]. Un ulteriore vantaggio si ha anche dal punto di vista dell'impiego del catalizzatore in quanto è possibile scegliere catalizzatori in polvere, meno costosi rispetto a quelli in *pellet*, avendo quindi un risparmio in questo senso e disporre di un volume inferiore rispetto al reattore a letto fisso nel caso di catalizzatori altamente attivi [24].

1.2 Dimetiletere

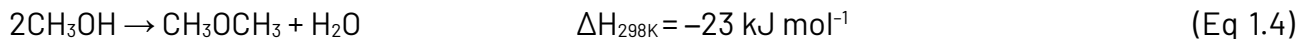
Il dimetiletere (DME) è il più semplice etere alifatico, con formula bruta CH_3OCH_3 . In natura si presenta sottoforma di gas incolore estremamente infiammabile; tuttavia, la liquefazione può essere ottenuta raffreddando a -24.9°C a pressione atmosferica o pressurizzando a una pressione assoluta di 0.6 MPa a 25°C . In virtù delle sue proprietà termofisiche e chimiche e al suo comportamento di combustione, offre un'ampia gamma di applicazioni ed è quindi una promettente molecola target per i processi *Power to liquid*. Oltre all'applicazione come prodotto finale, il DME rappresenta un importante intermedio nella sintesi di carburanti complessi e di numerosi prodotti chimici. Particolare attenzione è rivolta all'uso del DME come combustibile alternativo e vettore energetico. Dal momento che la pressione di vapore del DME è paragonabile a quella del propano e del butano, questo gas risulta particolarmente

interessante come sostituto o additivo del gas di petrolio liquefatto (GPL). Il DME presenta caratteristiche molto vantaggiose anche per l'utilizzo nei motori diesel a combustione interna. Inoltre, il DME può essere utilizzato nelle celle a combustibile, sia come fonte di idrogeno per le celle a idrogeno, sia come combustibile nelle celle a DME diretto.

Ad oggi, la principale applicazione del DME è come componente sostitutivo e di miscelazione del GPL. Un criterio importante per la valutazione potenziale dei carburanti alternativi è lo sforzo necessario per creare un'infrastruttura per la loro distribuzione. Questa comprende non solo l'adeguamento delle stazioni di rifornimento, ma anche delle autocisterne, dei terminali portuali e delle navi cisterna per il trasporto marittimo. A questo proposito, le somiglianze tra DME e GPL permetterebbero il suo utilizzo con gli stessi metodi e infrastrutture utilizzati per il GPL, con solo piccole modifiche alle pompe, alle guarnizioni e alle tenute. Infatti, il DME come il GPL può essere pressurizzato e liquefatto facilmente, per poi essere trasportato e stoccato in modo simile utilizzando le infrastrutture GPL esistenti [27].

Rispetto ad altri carburanti verdi, come il gasolio Fisher-Tropsch, il biodiesel, il metanolo, l'etanolo e il metano di sintesi, la combustione del DME risulta meno inquinante, dal momento che produce ridotte quantità di particolato (fuliggine), CO, NO_x, idrocarburi e gas serra. Inoltre, considerando una produzione di carburanti verdi basata sull'idrogeno, il DME mostra la più alta efficienza di conversione e il costo più basso rispetto agli altri carburanti liquidi esaminati.

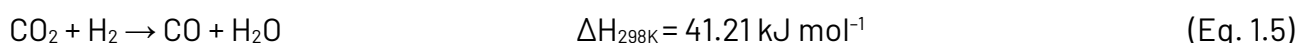
Storicamente il DME veniva ottenuto come sottoprodotto della sintesi del metanolo ad alte temperature (coproduzione), ma attualmente il processo utilizzato è piuttosto la disidratazione del metanolo catalizzata da materiali acidi, un processo esotermico altamente selettivo (Equazione 1.4):



Da un punto di vista del meccanismo cinetico, la letteratura concorda sul ricondurlo al modello di Langmuir-Hinshelwood o di Eley-Rideal, in entrambi i casi individuando sia l'acqua che lo stesso DME come inibitori della reazione. Il catalizzatore acido deve essere sufficientemente forte da disidratare con una attività degna di nota, ma non eccessivamente, in modo da scongiurare la disattivazione da coke; deve inoltre essere formulato per evitare che l'acqua che si forma durante il processo possa adsorbire sui siti attivi e disattivarli.

Il DME può essere ottenuto anche per via indiretta dalla CO₂ e dal *syngas*, procedendo prima alla formazione di metanolo, e poi alla sua disidratazione. L'attuale produzione mondiale di DME è di circa 5 milioni di tonnellate all'anno, basata principalmente su questo processo, che consiste in due *step* separati, ovvero produzione metanolo e purificazione, seguita da disidratazione a DME. Questo processo può però essere fatto anche *one-pot*. In questo caso si parla di sintesi diretta e, oltre a un catalizzatore che disidrata il metanolo, è necessario anche un catalizzatore per la riduzione di CO₂ e/o CO a MeOH. Questo può essere fatto sia mettendo insieme un catalizzatore per la sintesi del metanolo e uno per la disidratazione, sia preparando un catalizzatore bifunzionale (ad esempio supportando un catalizzatore redox per il metanolo su un'allumina acida o una zeolite).

Il processo, diretto o indiretto che sia, consiste di diverse reazioni (a seconda che sia da *syngas* o CO₂), alcune in serie fra loro, altre in parallelo che avvengono contemporaneamente, altre ancora in competizione: la sintesi del metanolo da CO₂ (Equazione 1.2) e da CO (Equazione 1.1, in caso di *syngas*), la reazione di WGS e il suo inverso, la RWGS (Equazioni 1.3 e 1.5), e la disidratazione del metanolo a DME (Equazione 1.4).



Il processo diretto a partire da *syngas*, sebbene da un punto di vista impiantistico sia più semplice, richiede uno step di separazione dal gas non reagito che rende complessivamente il sistema più complesso. Inoltre, la reazione di WGS compete con il processo di conversione del CO, che viene consumato per formare CO₂. Per queste ragioni, a livello industriale il processo non è considerato particolarmente conveniente essendo energivoro e dal momento che potenzialmente si emette ulteriore CO₂. In questo senso il processo diretto da CO₂ risulta invece molto interessante, sia dal punto di vista energetico che di sostenibilità ambientale. Anche questo processo presenta però delle problematiche che limitano la sua applicazione industriale: le basse conversioni di CO₂ e selettività a DME limitano la resa del processo da un punto di vista termodinamico. In questo caso la principale reazione competitiva è la RWGS, che consuma CO₂ per produrre CO e H₂O; l'acqua è inoltre il prodotto di entrambi gli step di formazione e disidratazione del metanolo, pertanto, la sua selettiva rimozione potrebbe favorire la conversione di CO₂ (principio di Le Chatelier), aggirando la limitazione termodinamica [28].

Perché si possa prendere in considerazione a livello industriale il processo di sintesi diretta del DME da CO₂ e idrogeno è quindi necessario ottimizzare l'impianto, il catalizzatore e il processo.

1.2.1 Catalizzatori per DME

Storicamente i catalizzatori per la produzione indiretta del DME consistevano in materiali attivi per la disidratazione del metanolo, per lo più basati sulla γ -allumina (pura o modificata con altri agenti acidi) [29]. Uno dei primi brevetti di un processo di preparazione del DME risalente al 1935 fornisce una lista di possibili materiali adatti all'uso come catalizzatori per la disidratazione: allumina (anidra o idrata), solfato di alluminio (basico), allumina modificata con acido fosforico, titania parzialmente idrata, ossidi di bario e gel di silice [30]. Diversi lavori degli anni 60 e 70 hanno estensivamente studiato i possibili meccanismi della disidratazione degli alcoli catalizzata da materiali acidi come la γ -allumina [31-33]; la conclusione a cui sono giunti questi studi è che il processo di formazione dell'etere avvenga attraverso una reazione superficiale tra una molecola di alcol adsorbita su un sito acido e uno ione alcossido adsorbito su un sito basico. Questo processo (in cui sarebbe coinvolta una coppia acido-base di Lewis) è stato confermato anche da studi specifici in cui si avvelenava in modo selettivo i siti attivi. Un altro brevetto più recente, risalente al 1985, riporta la preparazione di un catalizzatore per la sintesi diretta del DME da *syngas*, ottenuto combinando una zeolite HZSM-5 specificamente trattata con il tradizionale catalizzatore Cu/Zn/Al₂O₃ per la sintesi del metanolo [34]. Simili catalizzatori per la sintesi diretta presentano complessità e problematiche ulteriori di cui bisogna tenere conto durante il loro sviluppo. Dal momento che la reazione è *one-pot*, l'attività catalitica redox (sintesi del metanolo) e acido-base (disidratazione del metanolo) devono avvenire nello stesso range di condizioni di reazione. Per questa ragione, ad esempio, la titania supportata su allumina, la cui temperatura ottimale per la disidratazione è ca. 400 °C è inutilizzabile per un catalizzatore per la sintesi diretta, dal momento che la temperatura ottimale per la produzione di metanolo è circa 150 °C inferiore [29]. La fase attiva acida inoltre non può essere eccessivamente forte per evitare sia fenomeni di avvelenamento, sia per evitare di catalizzare reazioni indesiderate di formazione di coke e idrocarburi. Infine, è necessario che entrambe le fasi attive del catalizzatore siano sviluppate per evitare l'adsorbimento dell'acqua prodotta nei vari step della reazione, per evitare che questa vada a competere con il metanolo andando ad inibire il processo. Questa problematica risulta meno importante per i processi di sintesi diretta da *syngas*, dal momento che parte dell'acqua formata è convertita in CO₂ e H₂ dalla reazione di WGS; al contrario, è una delle principali

limitazioni dello sviluppo del processo diretto da CO_2 , dal momento che la reazione di RWGS porta a ulteriore formazione di acqua.

A partire dagli anni 90 è decisamente aumentato l'interesse per lo studio di catalizzatori bifunzionali per la sintesi diretta del DME da *syngas* e CO_2 . Per quel che riguarda la fase attiva per la sintesi del metanolo, i tipici catalizzatori $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (CZA) sono considerati quelli più promettenti ed usati come base di partenza. Per quanto riguarda invece la fase attiva acida per la disidratazione, una grande varietà di materiali è stata proposta: γ -allumina, Boehmite (AlOOH), allumino-silicati, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, argille, resine ioniche e zeoliti (HZSM-5, HY, H-beta, ferrierite); sono state poi studiate numerose procedure di modifica con sostanze come solfati, zirconio, ferro, silice e metalli rari (tra cui lantanidi) per introdurre ulteriore acidità e aumentare conversione e selettività. Tra tutti i materiali acidi, quelli che hanno riscosso maggiore interesse e sono considerati più promettenti sono la γ -allumina e le zeoliti [28].

La γ -allumina, come già accennato, è uno dei catalizzatori tradizionali storicamente usati per la disidratazione degli alcol e del metanolo [30-33], particolarmente interessante in quanto è economico, è caratterizzato da alte aree superficiali, è stabile termicamente e meccanicamente ed è altamente selettivo per il DME [26,28]. Il principale difetto della γ -allumina è la sua forte tendenza ad adsorbire acqua e disattivarsi.

Le zeoliti sono una classe di materiali alluminosilicati cristallini, sia naturali che sintetici, caratterizzati dalla presenza di una struttura porosa altamente ordinata formata da micropori (pori di larghezza inferiore ai 2 nm) e dalla presenza di siti acidi caratteristici. Questi materiali sono inoltre altamente stabili a livello chimico, termico e meccanico, sono prodotti facilmente e in grandi quantità a livello industriale e hanno un basso costo. Le zeoliti sono impiegate industrialmente in numerosi campi, principalmente come setacci molecolari, agenti disidratanti e catalizzatori (sia acido-base, sia come supporto per materiali bifunzionali). Come catalizzatori sono state impiegate in numerosi campi, primo fra tutti quello petrolchimico, in cui la zeolite Y è usata come catalizzatore per i processi di *cracking* catalitico (FCC). Sono state classificate centinaia di forme cristalline diverse, ognuna caratterizzata da composizione e struttura porosa differenti che determinano le proprietà catalitiche specifiche del materiale. In virtù della microporosità le zeoliti sono caratterizzate da altissime aree superficiali, ma la dimensione dei pori rappresenta anche la principale limitazione di questi materiali, dal momento che la diffusione delle molecole di reagenti e prodotti è fortemente influenzata dalle loro dimensioni. Questo fenomeno può essere sfruttato per discriminare reagenti e prodotti sulla base di forma e dimensione, in quella che prende il nome di selettività di forma, ma determina anche la dimensione massima delle molecole che possono interagire con le fasi attive presenti all'interno delle cavità della zeolite [36]. In base alla loro composizione (rapporto Si/Al) le zeoliti possiedono un numero maggiore o minore di siti acidi, sia di Brønsted che di Lewis, la cui forza acida aumenta al diminuire del numero di siti; al rapporto Si/Al è legata anche il carattere idrofobico della zeolite e alla sua tendenza ad adsorbire acqua sui siti acidi. In virtù di queste caratteristiche, le zeoliti (in particolare quelle con alti rapporti Si/Al) sono riportate in letteratura come fasi acide altamente versatili per la disidratazione del DME, poco sensibili all'acqua ma limitate dai fenomeni diffusivi [26,28,36].

Per quanto riguarda nello specifico i catalizzatori per la sintesi diretta da CO_2 , viene riportato che, sebbene i materiali più promettenti siano simili a quelli studiati per la sintesi da *syngas*, la loro composizione specifica influenza in modo significativo le prestazioni catalitiche [37]. Allo stato attuale lo step di sintesi del metanolo

è anche quello che limita maggiormente le prestazioni del processo, a causa della scarsa conversione di CO_2 che può essere raggiunta (in ogni caso limitata anche per ragioni termodinamiche). La sfida principale rimane quindi lo sviluppo di un catalizzatore che

permetta di massimizzare la conversione di CO_2 a metanolo, da associare ad un catalizzatore per la disidratazione che sia selettivo per il DME [36]. I catalizzatori per la sintesi del metanolo più studiati sono quelli basati sul Cu (i CZA) e quelli a base di metalli preziosi (Au, Ag e Pd). In particolare, nel caso dei CZA, gli studi più recenti si concentrano sulla modifica del materiale $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ con l'aggiunta di altri promotori o la sostituzione (parziale o totale) di ZnO o Al_2O_3 , ad esempio con CeO , ZrO_2 , SiO_2 [37-39]. I materiali acidi maggiormente impiegati sono le zeoliti, in particolare quelle ad alto tenore di Si come le HZSM-5 e le beta, dal momento che queste sono meno sensibili all'acqua formata come prodotto secondario in tutte le reazioni coinvolte. A causa delle limitazioni alla diffusività e alla minore selettività (con formazione di olefine e idrocarburi leggeri) data dalla forza dei siti acidi, diversi studi si sono concentrati sulla possibilità di modificare sia a livello strutturale, sia a livello di proprietà acido base (modifica del rapporto Si/Al, impregnazione con basi deboli e inibitori dei siti acidi forti) le zeoliti [36,40]. Un'alternativa possibile ma meno studiata è quella di incorporare direttamente dei promotori acidi nel catalizzatore per la sintesi del metanolo [37-39].

1.2.2 Reattori per DME

Le tipologie di reattore impiegate per il processo di sintesi del DME sono state adoperate sia per la sintesi indiretta che per quella diretta. Analogamente alla trattazione effettuata per la produzione di metanolo, anche la sintesi del DME da *syngas* o CO_2 è una reazione altamente esotermica che richiede un certo controllo della temperatura all'interno del reattore. Pertanto, i criteri di riferimento che rendono un reattore ideale per tale processo dovrebbero essere la semplicità di costruzione, la distribuzione uniforme della temperatura all'interno del reattore per una reazione altamente esotermica, facilità di aggiunta e separazione del catalizzatore, un buon controllo della temperatura del reattore per evitare la sinterizzazione del catalizzatore e basso fabbisogno energetico per un adeguato trasferimento di massa tra le fasi [41].

Si analizzano anche nel caso della produzione di DME, in correlazione con il Paragrafo 1.1.2, il reattore a letto fisso (*fixed bed reactor*), il reattore a fanghi (*slurry reactor*) e il reattore a letto fluido (*fluidized bed reactor*), individuando il primo come il più comunemente impiegato in laboratorio o su scala pilota per il processo di sintesi del DME, il secondo come un'ulteriore tipologia di reattore comunemente utilizzata nella tecnologia commerciale di sintesi diretta del DME e infine nel reattore a letto fluido la configurazione ideale per la sintesi del DME, sulla base di diversi studi, nonostante sia ancora in fase di test di laboratorio e la sua fattibilità non sia stata ancora stabilita.

In generale, è necessario che il reattore venga opportunamente progettato sulla base delle distinte metodologie di produzione del DME, ovvero per via indiretta in due step separati o mediante il processo diretto. Nel primo caso i due step vengono mantenuti in due reattori distinti mentre il processo diretto richiede un singolo reattore [42]. La tipologia di reattore a letto fisso è un'opzione che consente di utilizzare un profilo longitudinale ottimale della temperatura, che diminuisce dall'ingresso all'uscita del reattore. Ne consegue un'elevata velocità di reazione in prossimità dell'ingresso, essendo la conversione lontana da quella limitata dalla termodinamica, e un'elevata conversione all'uscita in virtù della diminuzione della temperatura lungo tutto il reattore. In aggiunta, per migliorare la velocità di trasferimento di massa, in questi sistemi vengono solitamente impiegati i contattori gas-solido [41,43]. Il fattore più importante che influisce sulle prestazioni di un reattore a letto fisso è la formazione di punti caldi o *hot-spot* al suo interno con il rischio di giungere a una disattivazione irreversibile del catalizzatore. Sarebbe quindi preferibile impiegare i reattori a letto fisso per processi catalitici che sviluppino un calore di reazione basso o intermedio. Nel caso del processo di produzione del DME, per far fronte alle limitazioni termodinamiche e

conseguentemente, per un funzionamento economico, è necessario operare con un elevato tasso di riciclo del *syngas* al fine di evitare l'aumento della temperatura che potrebbe portare ad una bassa conversione. Quando invece viene impiegata la CO_2 come alternativa al *syngas* per la sintesi del DME, si rivela determinante anche la gestione della reazione di *reverse water gas shift* che si pone come un passaggio aggiuntivo e che può incidere significativamente sull'intero processo, dal momento che i tassi di formazione del metanolo e la reazione di disidratazione del metanolo sono influenzati dalla formazione di acqua *in situ* [41].

Nella configurazione del reattore a fanghi, invece, per la sintesi del DME, le particelle di catalizzatore vengono introdotte all'interno del reattore disperdendole in un solvente inerte; il *syngas* scorre verso l'alto sotto forma di bolle per essere disciolto nel solvente e raggiungere la superficie del catalizzatore dove avviene la conversione. In primo luogo, avviene la sintesi del metanolo e successivamente la reazione di disidratazione del metanolo. L'acqua generata da quest'ultima reagisce rapidamente con il CO e viene rimossa dal sistema. In analogia alla trattazione sulla produzione del metanolo, anche per la produzione del DME questa configurazione si pone come una vantaggiosa opzione rispetto al reattore a letto fisso. Di contro si ha la complessità dell'attrezzatura nel reattore a fanghi in quanto, oltre al corpo del reattore principale, sono necessari un sistema di riciclo e un separatore gas-liquido. Inoltre, la perdita di particelle di catalizzatore dal reattore è un'altra sfida che limita l'uso del reattore nella produzione di DME [28,41].

In merito al reattore a letto fluido, la sua idealità è dovuta alla capacità di ottenere un eccellente controllo della temperatura: in virtù del libero movimento delle particelle di catalizzatore del letto e alla loro intensa miscelazione, si hanno una migliore rimozione del calore e una diminuzione della resistenza al trasferimento di massa gas-solido. Un altro dato vantaggioso è il raggiungimento di un'elevata conversione senza la necessità di ricircolo e con una pressione di esercizio moderata. Invece, un dato svantaggioso è la collisione tra le particelle del catalizzatore e la parete del reattore, che può causare la perdita del catalizzatore [28,41].

Ponendo a confronto le tre tipologie di reattore sopra elencate, sempre tenendo in considerazione che la tipologia di reattore a letto fluido non è ancora stata studiata e verificata su scala industriale, i dati ottenuti in fase di studio impiegando come parametri rispettivamente la conversione di CO, la selettività del DME e la produttività del DME, per la valutazione della performance, pongono il reattore a letto fluido come la tipologia di reattore con le prestazioni più elevate: 48.5%, 97%, $0.45 \text{ g g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ seguito dal reattore *slurry* (7%, 70%, $0.2 \text{ g g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) e dal reattore a letto fisso 10.7%, 91.9%, $0.5 \text{ g g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ [41].

Oltre ai reattori convenzionali, la letteratura riporta anche tecnologie di reattori innovative per la sintesi del DME, che possono basarsi, ad esempio, sull'impiego dell'integrazione multifunzionale dei reattori, che preveda l'inglobamento di reazioni esotermiche ed endotermiche oppure di unità di reazione e di separazione, sia per ridurre i costi di capitale e di esercizio, sia per aumentare l'efficienza energetica [28].

Si ragiona sulle caratteristiche e gli effetti della reazione chimica di sintesi diretta del DME che è una reazione esotermica reversibile per la quale la variazione del profilo di temperatura presenta un effetto importante sulla conversione finale della reazione. L'aumento della temperatura favorisce la cinetica della reazione ma incide negativamente sulla conversione all'equilibrio. Pertanto, nell'evolversi di una reazione esotermica reversibile all'interno del reattore sarebbe opportuno che il profilo di temperatura diminuisse man mano che la reazione procede. In virtù di questo comportamento, un metodo appropriato per ottenere una maggiore produzione di DME potrebbe essere l'applicazione del profilo ad alta temperatura all'inizio della sintesi di DME diretta al fine di avere una velocità di reazione più elevata e la successiva

riduzione graduale della temperatura per favorire la termodinamica della reazione e aumentare così la conversione di equilibrio [41, 44]. Il reattore multifunzionale (*dual type reactor*) è adatto a questo intento in quanto è una configurazione nella quale il calore generato dalla reazione esotermica viene utilizzato come sorgente di calore per una reazione endotermica [28]. Questa soluzione è vantaggiosa in termini di riduzione dei costi operativi e di produzione e può essere utilizzata come intensificatore di processo per molti settori industriali, con un'elevata efficienza energetica. [41].

1.3 Metano

Il metano è il più semplice alcano presente in natura con formula bruta CH_4 . È il principale componente del gas naturale e rappresenta uno dei combustibili più importanti ed utilizzati a livello mondiale. È considerato uno dei combustibili fossili più puliti, dal momento che la sua combustione rilascia una quantità inferiore di CO_2 rispetto agli altri idrocarburi. Oltre che essere presente allo stato naturale, il metano può essere ottenuto per via sintetica per riduzione di CO_2 e *syngas* con idrogeno. Quando ottenuto in questo modo, il metano prende anche il nome di metano di sintesi o *e-methane*, un combustibile di sintesi alternativo più puro della sua controparte fossile e potenzialmente a emissioni nette zero, qualora l'idrogeno utilizzato nel processo sia prodotto per elettrolisi con elettricità da fonti rinnovabili. La CO_2 convertita in metano può derivare sia da fonti di emissione puntuale (scarichi industriali), sia per adsorbimento diretto dall'aria (DAC). Una volta ottenuto, il metano sintetico può essere distribuito ed utilizzato in modo analogo a quello di origine fossile sfruttando quindi le infrastrutture e i sistemi già ampiamente diffusi in tutto il mondo, senza alcuna necessità di loro modifica. Questo aspetto è uno dei principali motivi per cui tra tutti gli *e-fuels* il metano sintetico risulta essere uno di quelli che ha riscosso maggiore interesse sia nel mondo accademico che in quello industriale, con diversi impianti su scala dimostrativa già in attività [12].

La possibilità di convertire la CO_2 a metano è stata studiata sin dall'inizio del XX secolo, nell'ottica di migliorare l'efficienza dei processi di gassificazioni del carbone. La reazione chimica (Equazione 1.6) di riduzione diretta con idrogeno della CO_2 a metano è chiamata reazione di Sabatier, dal nome dello scopritore. Si tratta di una reazione fortemente esotermica che produce acqua come prodotto secondario. Oltre alla reazione di Sabatier, durante il processo di produzione del metano da CO_2 avvengono anche altre reazioni: la reazione di riduzione del monossido di carbonio (Equazione 1.7), la reazione di *reverse water gas shift* (RWGS) (Equazione 1.5, inversa della Equazione 1.3), e la riduzione del metano a carbonio e idrogeno (Equazione 1.8):



L'effettivo meccanismo coinvolto nel processo è tuttora materia di ricerca; in particolare le due ipotesi principali sono la metanazione diretta della CO_2 secondo l'Equazione 1.6, oppure un meccanismo indiretto in cui la CO_2 è convertita a CO tramite la RWGS (Equazione 1.5), il quale è a sua volta ridotto a metano secondo l'Equazione 1.7. Non è inoltre possibile escludere che questi due meccanismi possano avvenire entrambi contemporaneamente durante il processo.

La reazione di Sabatier, in virtù della sua forte esotermicità, risulta essere favorita a basse temperature. Le condizioni nelle quali la reazione è favorita termodinamicamente sono però limitanti dal punto di vista cinetico; pertanto, per l'efficacia del processo diventa un prerequisito anche l'impiego di un catalizzatore adeguato [45-47]. Inoltre, in virtù del principio di Le Chatelier, la metanazione della CO_2 viene favorita da pressioni elevate, dal momento che un aumento di pressione sposta l'equilibrio verso i prodotti, aumentando la resa di CH_4 . L'analisi termodinamica del processo in questione mette in evidenza questo duplice aspetto: la reazione può avvenire all'interno di un range operativo ottimale di 200-500 °C, in quanto al di sopra di questo valore massimo di temperatura risulterebbe essere favorita la WGS. Come riportato nei risultati dell'analisi termodinamica di Gao *et al.* [48], effettuata tramite l'uso del software CHEMCAD, per ottenere un'elevata resa di CH_4 ad 1 atm, la temperatura di reazione non dovrebbe superare i 300 °C.

In merito alla pressione, si riscontra che anche l'efficacia di un suo aumento è limitata ad un certo range (10-30 bar) oltre il quale si ha un'inversione di tendenza [49].

Un altro aspetto da considerare, correlato all'esotermicità del processo, risulta essere la necessità di rimuovere il calore per mantenere la temperatura all'interno del suo range operativo. Si riporta che, per una miscela stechiometrica di anidride carbonica e idrogeno, il calore sprigionato da un metro cubo di miscela in condizioni standard è di circa 1474 kJ, pertanto, ne deriva che il flusso di calore da rimuovere dipende dal flusso di gas immesso nel reattore. A tal proposito, un parametro operativo importante per il processo è la velocità oraria spaziale del gas, definita come il rapporto tra la portata volumetrica dei reagenti ed il volume totale di catalizzatore [13]. Anche altri parametri operativi condizionano i risultati del processo, quali il rapporto H_2/CO_2 e la configurazione del reattore, quest'ultima discussa ampiamente nel Paragrafo 1.3.2 [45,47].

1.3.1 Catalizzatori per la reazione di Sabatier

In letteratura sono stati riportati numerosi catalizzatori, basati sia su metalli nobili che no. Tra i metalli nobili le fasi attive più interessanti sono Ru e Rh, mentre per quanto riguarda i metalli non nobili, quelli maggiormente promettenti sono Ni e Co, con il primo che viene considerato la fase più attiva in assoluto [50]. I primi studi condotti sulla sintesi del metano da CO_2 in presenza di catalizzatori si sono concentrati principalmente su materiali in cui la singola fase attiva (Ni, Co, Rh o Ru) è supportata su materiali praticamente inerti, come SiO_2 e Al_2O_3 . Da questi studi è risultato che il carico di fase attiva determina non solo l'attività del catalizzatore (intesa come conversione delle CO_2) ma anche quale meccanismo sia favorito: ad esempio [51] riporta come catalizzatori con alte percentuali di Ni favoriscono la conversione diretta di CO_2 a CH_4 , mentre quelli con basse percentuali determinino una maggiore formazione di CO attraverso la reazione di RWGS. Numerosi studi con catalizzatori di Ni supportato su allumina (i più utilizzati) o silice hanno individuato nel Ni^0 la principale fase attiva e hanno correlato l'attività dei catalizzatori non solo al carico di Ni, ma anche alla sua dispersione e alla sua "riducibilità". In [52] viene mostrato che, ad esempio, sebbene il campione con maggiore carico di Ni sia quello che garantisce una maggiore conversione della CO_2 , i campioni con carichi minori ma che mostrano una migliore dispersione del Ni (sottoforma di piccole particelle) sono quelli che garantiscono le selettività più alte a metano. Inoltre, sempre dal precedente studio e da altri riportati nelle *review* [50,53], risulta evidente come il ruolo del supporto sia particolarmente importante e possa avere più funzioni. Numerosi studi hanno mostrato che l'uso di specifici supporti, caratterizzati da proprietà chimico-fisiche peculiari (struttura, tessitura, composizione chimica, acidità/basicità) può influenzare in modo particolarmente marcato le prestazioni del catalizzatore. L'uso di materiali mesostrutturati (SBA-15, MCM-41)

può favorire la dispersione della fase attiva, migliorare la riducibilità e favorire i fenomeni di diffusione [54,55]. È anche possibile l'utilizzo di altri metalli e ossidi insieme alla fase attiva principale (in particolare con Ni) e al supporto, i quali assumono diverse funzioni: alcuni agiscono da promotori (Fe, Co e i lantanidi, soprattutto Ce e Pr) aumentando l'affinità del materiale verso la CO₂ (siti basici di forza media che favoriscono l'adsorbimento e la dissociazione della molecola)[56-58]; altri (ossidi di Zr, Mg e Mo) favoriscono la dispersione del Ni e stabilizzano la fase attiva (rendono più difficile la sinterizzazione e la deposizione di C) [59-61]. Tra tutti, il promotore più promettente è l'ossido di Ce (ceria, CeO₂), il quale spesso è impiegato anche come supporto stesso della fase attiva Ni. Come riportato da Tada *et al.* [62-63] i catalizzatori a base di Ni supportato su ceria mostrano prestazioni catalitiche più interessanti di quelle osservate per materiali in cui Ni è supportato su γ -Al₂O₃, TiO₂ e MgO, proprio in virtù della maggiore affinità della ceria per la CO₂. L'attività della ceria nei confronti della CO₂ viene ricondotta alla presenza di vacanze di ossigeno sulla superficie di CeO₂, le quali sono particolarmente attive per l'adsorbimento dissociativo della CO₂.

Oltre alla composizione dei catalizzatori e alla natura della fase attiva e del supporto, un altro importante filone di ricerca sono i metodi di sintesi dei materiali. Le metodologie più comuni sono la co-precipitazione, in particolare per sistemi consistenti in ossidi misti, e l'impregnazione (sia *wet* che *incipient wet*) di fasi attive e promotori su supporti preformati (SBA-15, SiO₂, γ -Al₂O₃)[50,53]. Diversi studi riportano metodologie alternative che consentono di ottenere materiali dalle caratteristiche peculiari che garantiscono prestazioni catalitiche migliori rispetto ai materiali ottenuti per semplice deposizione. Un metodo di sintesi che ha mostrato la produzione di materiali dalle prestazioni migliorate è il metodo *soft-template* (ST), usato in particolare per l'ottenimento di ossidi misti di Ni e Ce o Ni e Zr. Atzori *et al.* [64] riporta l'uso del metodo ST per la produzione di catalizzatori NiO-CeO₂, in cui la procedura di sintesi facilita la dispersione della fase attiva e porta alla formazione di diverse famiglie di siti attivi: nei campioni ottenuti per ST si osserva la formazione di miscele solide di NiO-CeO₂ in cui la presenza della ceria favorisce la riduzione dell'ossido di Ni. In presenza di questa fase l'attivazione di H₂ e CO₂ avviene su siti prossimi fra loro che agiscono sinergicamente, come è stato riportato anche da un altro studio [65] che individua come sito per l'attivazione della CO₂ l'interfase tra le specie NiO-CeO₂, anche in campioni ottenuti per semplice impregnazione. Infine, gli studi più recenti si stanno orientando verso metodologie di sintesi nuove, come i processi indotti o assistiti da microonde e quelli basati su solventi supercritici o tecnologie al plasma, nell'ottica di ottenere processi di sintesi rapidi e altamente controllabili per l'ottenimento di materiali con proprietà progettate *ad hoc* [66].

1.3.2 Reattori per la reazione di Sabatier

Per condurre la metanazione della CO₂ possono essere impiegate diverse tipologie di reattore, operanti in stato stazionario, ognuna delle quali propone una soluzione alla questione della rimozione del calore di reazione. Si possono identificare le seguenti categorie: reattori a letto fisso, a loro volta suddivisi in adiabatici e isotermini, reattori a letto fluido, reattori trifase e strutturati [9,67,68].

In un reattore impiegato per la reazione di metanazione è necessario tenere in conto un aspetto rilevante legato all'esotermicità della reazione, ovvero la possibilità che la temperatura subisca un aumento significativo se non viene contemplata una sufficiente rimozione del calore. Come riportato da Schaaf *et al.* [69], un aumento della frazione molare del metano di circa 1% nel gas prodotto induce un incremento della temperatura di circa 60 K, pertanto, è necessario che il calore generato dalla reazione di metanazione venga continuamente rimosso dal reattore. L'aumento di temperatura può portare alla formazione di

hot-spot tra i 550 °C e i 750 °C e temperature così elevate possono comportare, ad esempio, dei danni al catalizzatore, causandone la sinterizzazione. Operare un raffreddamento efficiente del reattore è importante anche dal punto di vista termodinamico, per poter favorire l'avanzamento della reazione.

Il reattore adiabatico a letto fisso (*Adiabatic Fixed Bed Reactor*, AFBR) viene individuato come la tipologia di reattore più comunemente impiegata per lo *scale-up*, trattandosi di una tipologia matura, relativamente semplice ed economica da costruire, con un elevato livello di preparazione tecnologica denominato anche *Technology Readiness Level*, TRL. Questa tipologia prevede un impiego abituale di reattori in serie, generalmente 2-5, per ottenere la conversione di CO₂ adeguata, con in aggiunta un sistema di *intercooling* e talvolta con ricircolo dei gas, come riportato da Gotz *et al.* [9, 68,70].

I reattori in questione vengono solitamente fatti funzionare a pressioni elevate, al di sopra di 20-30 bar, per favorire termodinamicamente la produzione di CH₄. Si possono raggiungere così, nel primo reattore, temperature talvolta superiori a 550 °C, per cui è richiesto che i catalizzatori impiegati siano termodinamicamente stabili. Tra gli inconvenienti che possono essere enumerati, dovuti a questa tipologia di funzionamento, si individua in primo luogo la formazione di *hot-spot* locali nel letto fisso che comportano la riduzione dell'attività del catalizzatore a causa della disattivazione dovuta alla sinterizzazione del metallo attivo [70]. Lo studio di Hervy *et al.* riporta che, con tale configurazione, per limitare l'effetto dell'esotermicità della reazione una tecnica da adottare può essere la ricircolazione verso il flusso in ingresso di parte del gas prodotto e la diluizione del catalizzatore con un materiale inerte nel letto fisso, per ridurre l'attività complessiva del reattore. La tecnologia è semplice ma il processo è caratterizzato da una certa complessità, che influisce sui costi di costruzione; si contempla infatti la presenza dei dispositivi di raffreddamento, la disattivazione del catalizzatore e la pressione di operazione, che richiede un elevato spessore delle pareti dell'apparecchiatura e una determinata potenza di compressione [70].

Una seconda tipologia di reattori a letto fisso degna di nota sono i reattori a letto fisso raffreddati (*Cooled Fixed Bed Reactors*, CFBR). A differenza dei reattori adiabatici, questa tecnologia consente, grazie al mezzo di raffreddamento, di ridurre il gradiente di temperatura tra l'ingresso e l'uscita del gas, mentre il gradiente di temperatura nello strato a letto fisso del catalizzatore rimane ancora significativo e non si possono totalmente evitare i picchi di temperatura a causa del basso trasferimento termico tra la zona di reazione e le superfici di raffreddamento. Questa tecnologia è molto variegata e si individuano molteplici tipologie di apparecchiature. In particolare, il lavoro di Woo Jin Lee *et al.* [71], individua cinque configurazioni di CFBR e ne riporta una schematizzazione. Si possono distinguere una tipologia di reattore a scambiatore di calore ("*heat exchanger type reactor*") nella quale avviene lo scambio del calore di reazione con un fluido sul lato del mantello, un reattore a flusso radiale ("*radial flow type reactor*") nel quale il gas scorre verso il basso lungo il mantello del reattore mentre il *syngas* scorre in direzione radiale attraverso il letto catalitico. La terza e quarta tipologia si contraddistinguono per la suddivisione del reattore in diversi stadi: nel primo caso si ha un reattore a letto fisso multistadio ("*multi stage fixed bed reactor*") nel quale i flussi intermedi sono raffreddati da una serie di scambiatori che normalmente generano vapore per il recupero del calore, mentre, nel secondo caso, un reattore a letto fisso con quenching multiplo ("*multi quenched fixed bed reactor*") nel quale il "*quenched gas*" viene iniettato nella parte superiore dei letti di catalizzatore, divisi per mantenere uniforme la temperatura di reazione. L'ultima tipologia individuata in questa caratterizzazione è un convertitore raffreddato a tubi ("*tube cooled converter*") nel quale il gas di alimentazione fresco entra nella parte inferiore del reattore e viene preriscaldato nello scorrere verso l'alto attraverso i tubi del

letto catalitico; in questo modo, il gas di alimentazione riscaldato esce dalla parte superiore dei tubi e scorre verso il basso attraverso il letto catalitico dove avviene la reazione [70,71]. I CFBR offrono il potenziale per una significativa riduzione della complessità del processo rispetto agli AFBR, ma devono affrontare sfide significative nel controllo della temperatura e della caduta di pressione. Diverse aziende hanno sviluppato tecnologie CFBR, tra cui Etogas [71].

I reattori a letto fluido (FBR) possono essere considerati un'opzione interessante per le operazioni su larga scala. In questa configurazione avviene la fluidizzazione di un catalizzatore solido nel flusso gassoso dei reagenti e dei prodotti e questa strategia operativa porta a condizioni quasi isoterme all'interno del reattore. Un aspetto molto vantaggioso del reattore in questione è la possibilità di operare una rimozione del calore più efficace: il coefficiente di trasferimento di calore tra il letto fluido e la parete del reattore ha un valore elevato, compreso tra 100 e 400 W (m² K)⁻¹ e conseguentemente si raggiunge un eccellente trasferimento del calore che consente di mantenere una temperatura del letto catalitico quasi omogenea. Questo aspetto fa sì che le dimensioni e la capacità dello scambiatore di calore interno siano significativamente inferiori rispetto a quelle del CFBR [70]. In questa configurazione è possibile gestire l'esotermicità della reazione di metanazione considerando la possibilità di implementare degli scambiatori di calore interni al letto per poter controllare con precisione la temperatura di reazione, evitando così totalmente la presenza di *hot-spot* e il fenomeno della sinterizzazione del catalizzatore [70]. L'impiego di questa tipologia di reattore presenta comunque delle difficoltà: un primo vincolo è la necessità di fornire un'area di scambio sufficiente tra il letto fluido e i tubi dello scambiatore per gestire il calore generato dalle reazioni esotermiche. La natura delle reazioni di metanazione, la cui evoluzione comporta una contrazione del volume, comporta l'esigenza di impiego di bassi diametri del letto per garantirne la fluidizzazione, comportando una difficoltà nella progettazione per lo scambiatore di calore interno. Inoltre, si rivela difficile operare un corretto controllo della velocità del gas, che deve essere sufficientemente elevata per mantenere la fluidificazione, ma non troppo elevata per evitare l'elutrazione del catalizzatore. Infine, l'attrito generato dalla fluidificazione comporta il rischio di disattivazione del catalizzatore [9,13].

Le due tipologie di reattore sopra elencate, reattori strutturati e reattori trifase, sono il risultato di concetti più recenti che sono ancora in fase di sviluppo [13]. I reattori strutturati sono reattori monolitici, ovvero costituiti da una massa metallica attraversata da canali sulla cui superficie interna si deposita il catalizzatore. Questi reattori, in virtù della loro struttura metallica interna, consentono di trasferire più rapidamente il calore in direzione radiale, fino a due o tre ordini di grandezza rispetto ai reattori a letto fisso, facendo fronte in tal modo alla formazione di punti caldi. Uno speciale concetto di reattore strutturato è rappresentato dai reattori microstrutturati, caratterizzati da un elevato rapporto superficie/volume che si rivelano vantaggiosi in quanto consentono anche una ridotta caduta di pressione, oltre che un elevato trasferimento di calore [9,13]. Di contro, un'ulteriore importante caratteristica è anche la complessità della deposizione del catalizzatore all'interno dei canali e la difficoltà nella sostituzione del catalizzatore disattivato, che impone la sostituzione di tutta la struttura presente nel reattore [68].

Un reattore trifase, quale il *slurry bubble column reactor* (SBCR), prevede la sospensione di particelle fini di catalizzatore in una fase liquida, ovvero un liquido termovettore, generalmente un olio, che implica una capacità termica aggiuntiva. Questo fa sì che il calore sviluppato dalla reazione possa essere rimosso più facilmente garantendo un controllo più efficace della temperatura, tanto che questa tipologia di reattore può funzionare quasi isotermicamente. Un

ulteriore vantaggio riguarda il fatto che la metanazione trifase consente la rimozione del catalizzatore durante il funzionamento.

Il principale aspetto svantaggioso di questa architettura del reattore riguarda la resistenza al trasferimento di massa liquido-gas e la possibilità di decomposizione ed evaporazione del liquido in sospensione [9,13,72].

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

I catalizzatori solidi sono prodotti altamente sofisticati, ottenuti combinando opportunamente specie attive, promotori e materiali inerti. Questi ultimi possono svolgere la funzione di legante o agire come supporto per gli altri componenti. Un catalizzatore solido è il prodotto di una accurata combinazione di procedure di preparazione dei singoli componenti e di una altrettanto accurata formulazione dei componenti stessi nel materiale finale. Si tratta quindi di un materiale composito caratterizzato da:

- struttura e morfologia dei singoli componenti;
- quantità relativa dei singoli componenti;
- forma geometrica;
- dimensione;
- porosità e distribuzione della dimensione dei pori;
- area superficiale.

Sebbene esista una elevata varietà di procedure per la preparazione dei catalizzatori, la maggior parte di queste possono essere ricondotte ad una serie di passaggi elementari o operazioni unitarie. In linea generale le principali operazioni impiegate nella preparazione dei catalizzatori possono essere così riassunte:

- precipitazione;
- gelificazione;
- trasformazioni idrotermali;
- separazioni liquido-solido (decantazione, centrifugazione, filtrazione);
- lavaggio;
- essiccazione;
- calcinazione;
- formatura;
- impregnazione;
- macinazione e setacciatura;
- miscelazione;
- attivazione.

La maggior parte delle preparazioni di catalizzatori coinvolgono la combinazione di alcune o perfino tutte queste operazioni. Relativamente allo sviluppo di catalizzatori per l'idrogenazione della CO_2 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).

2.1 Formulazione del catalizzatore

Il primo stadio nella formulazione di un materiale catalitico è la scelta delle specie attive per una data reazione.

Sulla base dell'approfondita conoscenza conseguita da Sotacarbo negli ultimi anni di ricerca sulla reazione di idrogenazione catalitica della CO_2 , sul tipo di legami chimici che si vogliono attivare, sui sottoprodotti termodinamicamente ottenibili, accompagnata dagli ottimi risultati

ottenuti su sistemi idrotalcitici Cu/Zn/Al/Zr/Ce preparati con diverse composizioni e differenti rapporti molari [73,74], la sintesi mediante coprecipitazione a temperatura ambiente è stata selezionata come metodo semplice e riproducibile per il passaggio di scala del catalizzatore. La coprecipitazione, che consiste nell'ottenimento, per sottrazione di ioni OH^- , dell'idrotalcite partendo dai sali bivalenti e trivalenti dei cationi a pH alcalino, è stata la tecnica di preparazione selezionata nel presente studio: infatti, è possibile produrre notevoli quantità di materiale catalitico con grande flessibilità nell'impostazione dei parametri sperimentali per ottenere un catalizzatore con una composizione ben definita e dipendente dalla soluzione di partenza.

A seguito dell'approfondito *screening* catalitico condotto sui catalizzatori a diversa composizione chimica, il catalizzatore di composizione CuZnAlZr₂:1:0.9:0.1 è quello che ha mostrato la performance catalitica migliore, caratterizzata dalla più alta resa spazio-temporale di metanolo. Conseguentemente questo catalizzatore a composizione ottimizzata è stato selezionato per il passaggio di scala in modo tale da testarlo in quantità rilevante sulla scala pilota.

2.2 Operazioni di formatura

Le operazioni di formatura sono adottate per ottenere particelle catalitiche di forma e dimensione adatta ad essere utilizzata all'interno dei reattori. La forma e la dimensione delle particelle dovrebbero promuovere l'attività catalitica, assicurare la resistenza alla compressione e all'abrasione, minimizzare le perdite di carico e ridurre i costi di produzione. Sfortunatamente tali obiettivi sono tutti insieme difficilmente raggiungibili. Infatti, piccole dimensioni favoriscono l'attività catalitica ma sono anche causa delle perdite di carico. Pertanto, il miglior catalizzatore industriale ha forma e dimensioni risultanti da un compromesso tra tutti questi obiettivi. La Figura 2.1 riporta una raccolta delle principali forme e dimensioni di catalizzatori più comunemente usati. La selezione della forma è guidata dalla tipologia di reattore. 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 sopra riportato. In generale, il materiale di partenza potrà essere costituito da un solo componente oppure da una miscela di essi, tra i quali, se necessario, ci potrà essere un legante o additivi appositi per favorire la formatura stessa. Quest'ultima può avvenire in due modalità principali: *i*) durante la sintesi della fase attiva oppure *ii*) post-sintesi.



Figura 2.1 - Forme e dimensioni dei catalizzatori solidi più comuni.

A seguito dei diversi processi di formatura sopra citati, è stata condotta un'attenta valutazione circa le attrezzature più idonee a processare il catalizzatore oggetto di *scale-up*. Si può concludere che la polvere di ossido misto testata (la cui principale criticità risiede nel quantitativo abbastanza limitato), risulta più compatibile con tecnologie di pastigliatura a secco e granulazione. Poiché la quantità di polvere fornita da processare era dell'ordine di circa 900 grammi (da impiegare sia per prove su scala da banco, sia per la realizzazione dei *pellet* finali), non era possibile utilizzare le attrezzature di formatura convenzionali in quanto di una scala molto più grande (ordine dei kg di polvere da lavorare) e quindi è stato effettuato uno studio preliminare sulle possibili linee di processo e attrezzature esistenti in commercio relativamente alla formatura su piccola scala. Inoltre, si è optato per condurre l'operazione di formatura presso i laboratori Sotacarbo. Avendo a che fare con materiali di partenza in forma di polveri, e con l'intento di utilizzare un processo di formatura semplice e replicabile, la scelta è ricaduta nel processo di granulazione.

2.3 Operazioni di granulazione

Il processo di granulazione trasforma una polvere o una miscela di polveri in un granulato, cioè in un insieme di granuli che derivano dalla agglomerazione di particelle tenute insieme da varie forze. Le tecniche di granulazione possono essere suddivise in due tipi principali: i) la granulazione ad umido, che prevede l'utilizzo di una fase bagnante (acqua o solventi organici) e di fasi di lavorazione deputate alla stabilizzazione finale dei granuli ottenuti (tra cui l'essiccamento) e ii) la granulazione a secco, che non prevede l'uso di una fase bagnante e di conseguenza comporta un minor rischio di alterazioni chimico-fisiche dei materiali granulati. Nel caso del materiale sviluppato nella presente linea di attività (LA 2.24) si è optato per l'impiego della granulazione ad umido, che verrà descritta di seguito.

Granulazione ad umido

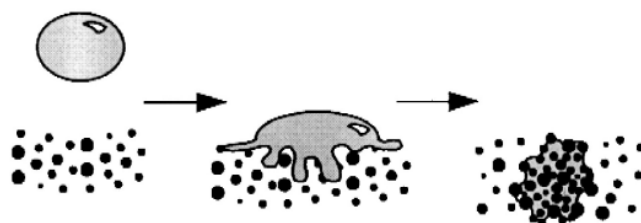
La granulazione ad umido utilizza un legante liquido (può essere anche inizialmente solido e successivamente fuso). Le particelle si uniscono le une alle altre grazie ad una combinazione di forze capillari e forze viscosi, queste forze si sostituiscono poi con veri e propri legami solidi che si instaurano durante i processi di essiccamento o sinterizzazione dei granuli. Questo processo è quindi adatto per prodotti stabili al calore e all'umidità. In linea generale le fasi della granulazione ad umido possono essere suddivise in:

- pretrattamento (anche se non è sempre indispensabile, dipende dal tipo di materiale) che consente di uniformare le caratteristiche dei materiali di partenza attraverso procedure come setacciatura e macinazione;
- miscelazione delle polveri da trattare;
- bagnatura, che consiste nell'umidificare e impastare le polveri con un'adeguata quantità di fase liquida, e ha lo scopo di conferire alle particelle solide le caratteristiche di adesione necessarie (si possono utilizzare diversi tipi di solvente liquido: acqua, etanolo, miscele idroalcoliche con o senza aggiunta di leganti, ad esempio polivinilpirrolidone o derivati cellulosici);
- accrescimento in cui formano i granuli, le cui caratteristiche dipendono dalla tecnica adottata;
- essiccamento, che può essere realizzata in stufe a letto fisso o sottovuoto, ma anche in sistemi a letto fluido. L'essiccamento avviene a temperatura controllata, in modo da prevenire processi degradativi e gestire al meglio i costi energetici;
- calibrazione, ovvero la setacciatura dei granuli secchi, che consente di ottenere prodotti granulati dalle dimensioni uniformi.

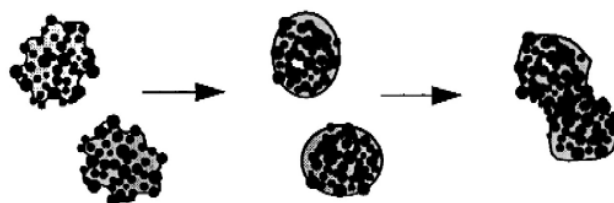
La polvere a base di CuZnAlZr, oggetto di *scale-up* nel presente rapporto tecnico, è stata granulata per mezzo di un granulatore a farfalla.

Tradizionalmente il comportamento della granulazione è sempre stato descritto come una serie di meccanismi diversi. Questi meccanismi possono essere tutti considerati casi di coalescenza e/o rottura. Quindi è possibile suddividere la granulazione in sole tre serie di processi come mostrato in Figura 2.2.

Bagnatura e Nucleazione



Consolidamento e Crescita



Attrito e Rottura

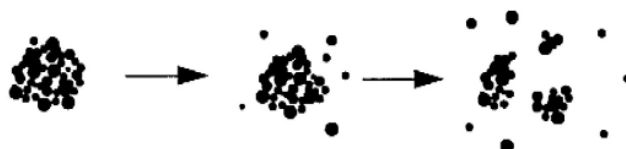


Figura 2.2 - Schema dei meccanismi di granulazione secondo un approccio moderno.

2.4 Scelta del legante

Come riportato nel precedente paragrafo, la granulazione ad umido utilizza un legante liquido, che può essere anche inizialmente solido e successivamente fuso. In genere si tratta di sostanze polimeriche e/o inorganiche di varia natura che sono aggiunte alla miscela di polveri sotto forma di soluzione (1-20% o più). La scelta del solvente è fatta nell'ambito di acqua e solventi non acquosi quali etanolo, isopropanolo e miscele. Il solvente non deve essere tossico, non deve dare degradazione della fase attiva e deve essere facilmente rimuovibile.

La densità di ogni granulo è incrementata dall'aumento della quantità della soluzione legante così come dall'azione meccanica del miscelatore. Pertanto, il controllo della quantità della soluzione, del legante e dell'azione meccanica permette di controllare la forza e la densità del granulo. La selezione del legante più appropriato rappresenta quindi un passaggio fondamentale per la buona riuscita del processo di granulazione; la scelta, a tal fine, è ricaduta sul silicato di potassio (K_2SiO_3). La scelta del silicato è legata all'esperienza e non ci sono informazioni dettagliate su questi composti. Tuttavia, prove effettuate precedentemente, e in accordo alla pochissima letteratura sull'argomento [75] evidenziano che il legante a base di

silicato di potassio presenta una maggiore affinità sia per le polveri scorrevoli che coesive. In aggiunta, il silicato di potassio consente di ottenere granuli meno sensibili agli *shock* meccanici perché più resistenti ai test di compressione. La selezione della quantità di legante necessaria può essere determinata da studi di ottimizzazione, con parametri come la friabilità del granulo, la durezza, il tempo di disgregazione e di dissoluzione [76]. La selezione della quantità di legante necessaria in un particolare sistema può essere determinata da studi di ottimizzazione, con parametri come la friabilità del granulo, la durezza, il tempo di disgregazione e di dissoluzione. La densità di ogni granulo è incrementata dall'aumento della quantità della soluzione legante così come dall'azione meccanica del miscelatore. Pertanto, il controllo della quantità della soluzione, del legante e dell'azione meccanica permette di controllare la forza e la densità del granulo.

2.5 Preparazione dei granulati

La preparazione dei granulati segue specifici passaggi:

- Miscelazione: dopo aver pesato le polveri per un totale, la miscela viene introdotta nel recipiente del granulatore e miscelata per diversi minuti a circa 90-100 rpm.
- Bagnatura: viene aumentata leggermente la velocità e mantenuta costante, si procede quindi con l'aggiunta del legante in modalità gocciolamento e in tempi e quantità predeterminate. Il processo di bagnatura delle polveri è fortemente influenzato dalle proprietà delle materie prime in ingresso, dal sistema di distribuzione del liquido legante e dalla portata di liquido aggiunto. Si verifica la formazione dei nuclei non appena la polvere comincia ad essere bagnata per effetto delle forze capillari. Attualmente il liquido viene versato all'interno del miscelatore provocando l'immersione delle particelle in una certa quantità di liquido dato che le gocce di legante presentano dimensioni molto maggiori rispetto a quelle delle particelle. Lo strato di liquido disposto sulla superficie delle particelle determina la formazione di legami tra le diverse particelle la cui intensità dipende dal volume totale di liquido aggiunto.
- Crescita: La crescita del granulo si può verificare in seguito a coalescenza, se le dimensioni dei granuli che si uniscono sono simili o per rivestimento, qualora il granulo sia ricoperto da particelle di dimensioni inferiori. I fenomeni di crescita e di rottura avvengono contemporaneamente ed in modo casuale durante il processo di granulazione; il mescolamento aumenta la probabilità di impatto tra le polveri parzialmente agglomerate e contribuisce sia alla crescita del granulo che al suo consolidamento. Più il mescolamento è energico maggiore sarà il consolidamento del granulo.
- Consolidamento: quando i granuli collidono tra loro e con la superficie dell'apparecchiatura, iniziano a poco a poco a consolidarsi. Questo fenomeno riduce la loro dimensione e la loro porosità, favorisce l'espulsione dell'aria e può anche far uscire il legante liquido sulla loro superficie.
- Attrito e rottura: nel processo di rottura bisogna considerare due diversi fenomeni: i) rottura di granuli bagnati nel granulatore e ii) attrito o frattura di granuli secchi nel granulatore (o in successive manipolazioni). La rottura dei granuli bagnati influenza e può controllare la distribuzione finale delle dimensioni dei granuli. In alcuni casi, la rottura si può rilevare utile per limitare le dimensioni dei granuli o per distribuire meglio un legante viscoso. Nell'altro caso, l'attrito di granuli secchi può portare alla formazione di polveri sottili, con conseguenze generalmente disastrose.

2.6 Parte sperimentale: materiali e metodi

Come anticipato, il processo di formazione di aggregati stabili che mantengano le proprietà definite in fase di sintesi deve essere di volta in volta ricercato in base alla natura chimica del catalizzatore. A tal fine non esiste una tecnica univoca per la realizzazione di aggregati, piuttosto deve essere progettata e ottimizzata caso per caso.

Le materie prime impiegate per la preparazione dei granulati sono:

- Silicato di potassio (K_2SiO_3).
- TEOS ($SiC_8H_{20}O_4$).
- Acido cloridrico (HCl).
- Etanolo (C_2H_6O).
- Propil glicole.
- Acqua.

Per la preparazione dei granulati l'apparecchiatura usata è un comune miscelatore a farfalla. Per questa particolare applicazione del catalizzatore sintetizzato nell'ambito della linea di attività LA 2.25 si è proceduto in due fasi:

Preparazione del legante *ex situ*

La preparazione del legante è stata ottenuta attraverso il processo di idrolisi e condensazione dell'ortosilicato tetraetile il quale viene regolato correlando il grado di idrolisi al tempo di gelificazione che segna la transizione fra lo stato di gel e lo stato di sol (soluzione liquida). Il fenomeno risulta osservabile in maniera qualitativa ma la sua comprensione analitica è legata alla variazione temporale della viscosità, più precisamente alla velocità dello sforzo di taglio determinabile attraverso misure reologiche (reometro Brookfield).

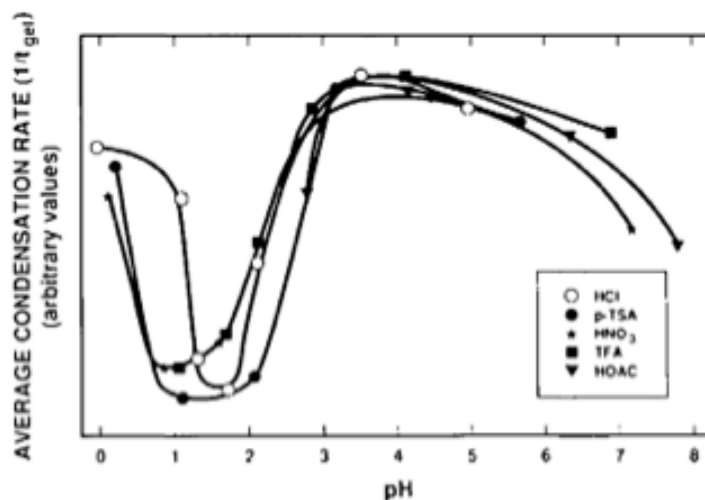


Figura 2.3 - Velocità di condensazione media per sistemi TEOS in soluzioni acquose e di altri solventi [77].

La preparazione del legante ha previsto una sintesi in catalisi acida monitorata a pH 3.5 a partire da una soluzione così costituita (84:14:1:1, TEOS: Glicole propilenico: HCl 10%: alcol etilico). In questo caso, il modello cinetico di aggregazione risulta vincolato dalle reazioni di idrolisi e condensazione che costituiscono un fattore determinante la cinetica di costruzione del network (RLCA - *reaction-limited cluster aggregation*). La probabilità di un attacco monomerico risulta essere inferiore all'unità, in quanto, mentre in regime di catalisi basica si ha una continua produzione di monomeri a seguito del susseguirsi di reazioni di depolimerizzazione, in condizioni di pH pari a 2 (punto isoelettrico del silicio), la condensazione

avviene tramite la protonazione dei gruppi silanolici (Figura 2.3). Una volta completata l'idrolisi, la condensazione iniziale determina la formazione di specie a bassa densità, andando così a esaurire i monomeri presenti. La crescita a questo punto coinvolge specie più ramificate, legando i siti finali con i siti intermedi più acidi, attraverso un meccanismo "cluster-cluster". L'evoluzione strutturale invece, vede come fattore principale l'irreversibilità quasi totale delle reazioni di condensazione, impedendo così i meccanismi di dissoluzione (basica) ed eliminando di conseguenza ogni possibilità di ristrutturazione della struttura polimerica. In base alle considerazioni sopradescritte si può ipotizzare circa la formazione di strutture frattali tenui e particolarmente aperte simili a quelle riportate nella Figura 2.4.



Figura 2.4 - Rappresentazioni delle strutture aperte [77].

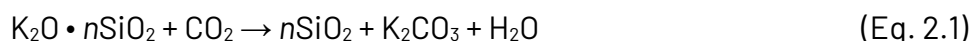
Questo tipo di aggregazione aperta risulta essere la meno invasiva per completare la fase di nucleazione che comporta la formazione di aggregati con dimensioni comprese fra 0.5 e 1 mm. A questo punto, il gel ottenuto in fase liquida è stato utilizzato per la preparazione del cosiddetto "impasto" realizzato mediante un agitatore a velocità variabile ed effettuando il dosaggio graduale del legante partendo dal catalizzatore in polvere.

L'impasto, avente l'aspetto di terra umida tende, modulando opportunamente la velocità del miscelatore, alla segregazione. La sua struttura e le sue proprietà continuano a cambiare anche oltre il gel *point* per effetto dell'invecchiamento. In questa fase possono verificarsi, simultaneamente o uno alla volta, quattro processi: policondensazione, sineresi, ingrossamento e trasformazione di fase. La fase di invecchiamento, con tempistiche opportune, si rende necessaria al fine di rinforzare il *network* prima del processo di essiccazione (*drying*), in modo da ridurre il rischio di rottura.

Formazione dei macro-aggregati

La seconda fase del processo di aggregazione si effettua nello *step* intermedio all'invecchiamento al fine di ottenere aggregati di dimensioni di circa 4 mm con caratteristiche meccaniche omogenee. Il processo si realizza con modalità analoghe alla prima fase ma in ambiente alcalino mediante l'utilizzo di silicato di potassio ($K_2O \cdot nSiO_2$) con $n \geq 3.5$ a pH compreso tra 6 e 8.

La preparazione prevede la bagnatura e la successiva asciugatura dei micro-aggregati con acqua di calce per favorire le seguenti reazioni (Equazioni 2.1 e 2.2):



Anche in questo caso la silice idrata funge da legante passando dalla fase di gel alla fase di sol, operando una contestuale ristrutturazione della struttura polimerica come precedentemente descritto.

La Figura 2.5 riporta alcune immagini di dettaglio del catalizzatore oggetto di *scale-up* a seguito del processo di granulazione. Il campione si presenta sotto forma di granuli di colore marrone scuro di dimensione variabile e duri al tatto; se sottoposti a pressatura con spatola metallica, i granuli di maggiore dimensione risultano friabili. Le dimensioni variano da 1-1.5 mm per i granuli più fini, sino a 6-7 mm per i più grandi.



Figura 2.5 - Catalizzatore oggetto di *scale-up* granulato (sinistra) e visione in dettaglio dei granuli nei vari gruppi dimensionali (destra).

2.7 Caratterizzazione chimico-fisica post granulazione

Sia il catalizzatore "tal quale" (in forma di polvere, così come consegnato da parte dei laboratori dell'Università degli Studi di Cagliari) che quello granulato sono stati sottoposti a diverse tecniche di caratterizzazione, allo scopo di studiare le proprietà del materiale in seguito alla procedura di granulazione. I due campioni sono stati denominati SC1_TQ e SC2_G in cui "TQ" e "G" stanno ad indicare lo stato "tal quale", ovvero nella forma pre-granulazione, e "granulato", a seguito della granulazione, rispettivamente.

In Figura 2.6 sono riportati i *pattern* di diffrazione di raggi X (XRD) dei campioni di catalizzatore tal quale e granulato. I due *pattern* sono molto simili fra loro e mostrano i riflessi tipici delle fasi cristalline di CuO e ZnO [78], ovvero quelli normalmente osservati per i campioni di ossidi misti CuO-ZnO-Al₂O₃ derivanti da campioni di LDH CuZnAl(CZA). L'assenza di riflessi delle fasi di Al₂O₃ e ZrO₂ indicano che queste siano amorfe. Dal momento che non si osservano differenze tra i campioni prima e dopo la procedura di granulazione, così come l'assenza di riflessi attribuibili alla struttura cristallina tipica degli LDH, sono indicazione del fatto che il processo di granulazione non ha modificato la struttura del materiale di partenza.

Per quanto riguarda le caratteristiche tessiturali dei due campioni, queste sono state studiate attraverso la tecnica del fisisorbimento di azoto, i cui risultati sono riportati in Figura 2.7 sia in forma di isoterme di fisisorbimento, sia in termini di distribuzione media della dimensione dei pori (nell'inserito della stessa figura). Le isoterme di fisisorbimento sono entrambe classificabili, sulla base delle direttive IUPAC [79], come isoterme di tipo II, sebbene ad alte pressioni relative, vicine al valore massimo, si possa osservare una lieve flessione degli ultimi punti del ramo di adsorbimento; pertanto, la classificazione risulta più ambigua, tra tipo II e tipo IV. È inoltre presente un lieve ciclo di isteresi del ramo di desorbimento classificabile come H3. Questa classificazione suggerisce che entrambi i campioni siano solidi per lo più macroporosi (con pori di dimensione superiore ai 50 nm), sebbene non si possa comunque

escludere la presenza di mesopori (pori di dimensione compresa tra 2 e 50 nm), sia intra- che interparticellari (dovuti ad aggregazione, in particolare nel campione granulato). Di particolare rilevanza è la differenza di quantità di gas adsorbita, in particolare ad alte pressioni relative, che suggerisce maggiore area superficiale e volume poroso del campione tal quale rispetto a quello granulato.

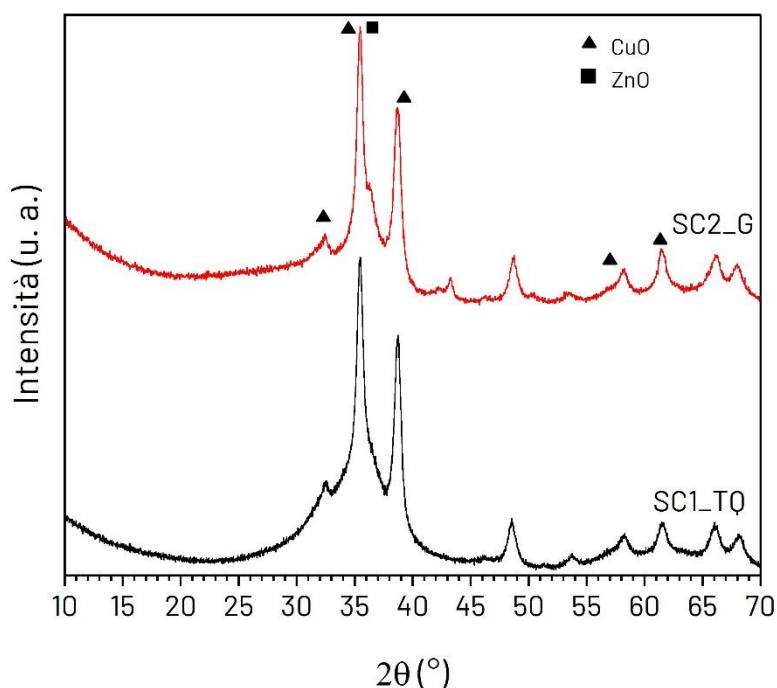


Figura 2.6 - Pattern di diffrazione di raggi X dei campioni di catalizzatore SC-ExLDH tal quale e granulato.

L'area superficiale (A_{BET}) dei due campioni è stata calcolata tramite l'applicazione del metodo BET (dai nomi degli sviluppatori, Braunauer, Emmett e Teller) il quale conferma che il campione di polvere tal quale presenta un valore dell'area superficiale ($36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) maggiore di quello del campione granulato ($23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). L'applicazione del metodo BJH (sempre dai nomi degli sviluppatori, Barret, Joyner e Halenda) sul ramo di adsorbimento ha permesso di determinare sia il volume poroso (V_p) dei due materiali, sia la distribuzione della dimensione media dei pori (inserto in Figura 2.7). Come per l'area superficiale, si osserva un'importante diminuzione del volume poroso del catalizzatore granulato ($0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) rispetto al tal quale ($0.28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), apprezzabile anche dalla distribuzione media dei pori che mostra come nel campione granulato il contributo dei pori di dimensione maggiore di 8 nm sia decisamente molto inferiore rispetto al campione tal quale. Questa importante diminuzione della porosità del campione granulato rispetto alla polvere tal quale dipende da diversi fattori. È ragionevole pensare che la miscelazione del catalizzatore (poroso) e del legante (non poroso) in fase di granulazione possa portare ad una diminuzione sia dell'area superficiale che del volume poroso (essendo questi riferiti all'unità di massa, che in questo caso è costituita da una percentuale inferiore di materiale poroso rispetto al catalizzatore puro). Allo stesso tempo, la diminuzione del contributo dei mesopori di dimensione maggiore agli 8 nm suggerisce che il legante abbia anche determinato la chiusura di una buona parte di questi pori, che risultano quindi non più accessibili per l'azoto (e per i reagenti nel processo che il materiale dovrà catalizzare).

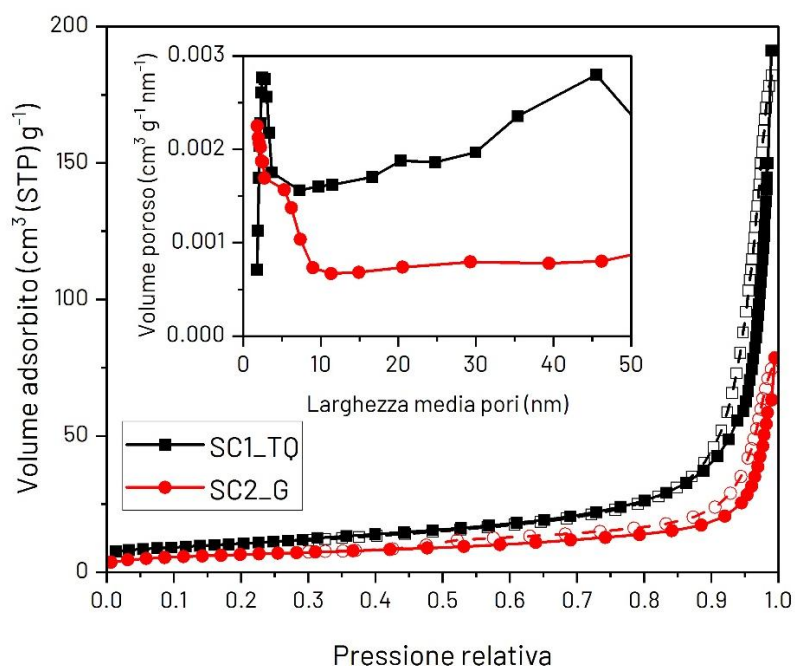


Figura 2.7 - Isotherme di fisisorbimento di N₂ dei campioni di catalizzatore SC-ExLDH tal quale e granulato (adsorbimento = linea continua, simboli pieni, desorbimento = linea tratteggiata, simboli vuoti); inserto: distribuzione della dimensione media dei pori differenziale ottenuta per applicazione del metodo BJH al ramo di adsorbimento.

Un altro aspetto importante del catalizzatore dopo la fase di granulazione è legato alla riducibilità delle fasi attive metalliche presenti nel materiale. Questa caratteristica può essere studiata con la tecnica analitica della Riduzione a Temperatura Programmata (TPR), i cui risultati sono riportati in Figura 2.8. Nel caso del campione tal quale (linea nera) è possibile osservare un consumo molto importante di H₂ in corrispondenza di una temperatura di 260 °C, accompagnato da un altro processo di riduzione più modesto che avviene in un *range* di temperatura compresa tra i 300 e i 350 °C. Questi processi di riduzione sono attribuibili alle fasi di Cu presenti nel catalizzatore, che sono ridotte quindi a rame metallico in una temperatura compresa tra i 250 e i 300 °C. I risultati ottenuti con il catalizzatore granulato (linea rossa in Figura 2.8) evidenziano in che modo il processo di granulazione ha modificato la riducibilità del materiale. In questo caso si osserva una importante riduzione del consumo di idrogeno per il processo di riduzione a 250 °C, che risulta essere praticamente dimezzata rispetto a quella del campione tal quale, ad indicare una diminuzione importante della quantità di Cu esposto superficialmente. Di conseguenza, anche la quantità di fase attiva disponibile per il processo catalitico è ridotta. Analogamente, anche per il processo individuato nel range 300 - 350 °C si osserva una diminuzione del consumo di idrogeno; inoltre, in questo caso i contributi sono maggiormente risolti e si individuano almeno due contributi leggermente spostati rispetto al massimo del picco del campione tal quale, con massimi rispettivamente a 290 e 315 °C. Infine, nel campione granulato è evidente la presenza di un'ulteriore fase di riduzione che si estende tra i 350 e i 420-430 °C, non presente nel caso del campione tal quale, che può essere attribuita a una fase di rame meno riducibile (che richiede quindi temperature maggiori), eventualmente a causa della presenza del legante che la ricopre parzialmente. In definitiva, dal confronto tra la TPR del campione tal quale e di quello granulato emerge che il processo di granulazione abbia sia diminuito la quantità di ossidi di rame disponibili per la riduzione e per la reazione catalitica, sia reso più complessa la riduzione di parte di quelli ancora disponibili. Questi

risultati corroborano l'ipotesi formulata sulla base dell'analisi delle proprietà tessiturali, dal momento che il legante nel bloccare parzialmente la struttura porosa del materiale ha portato inevitabilmente anche alla segregazione di parte dei siti di Cu, che non sono più raggiungibili dai reattivi.

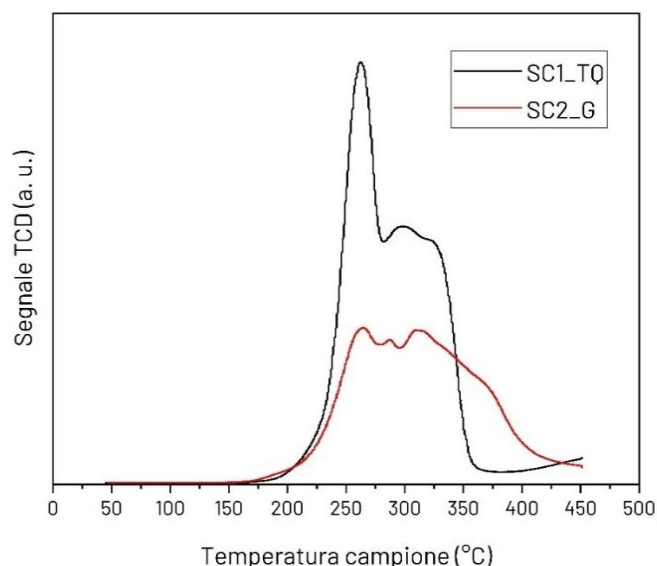


Figura 2.8 - Analisi TPR dei campioni di catalizzatore SC_ExLDH tal quale (linea nera) e granulato (linea rossa).

L'analisi termogravimetrica (TGA), i cui risultati sono riportati in Figura 2.9, è stata utilizzata per studiare in che modo il catalizzatore, sia tal quale, sia granulato, si comporti al variare della temperatura, in particolare se vi siano fenomeni evidenti di decomposizione termica del materiale e/o del legante. L'analisi è stata condotta sia in ossigeno, per apprezzare l'evenienza di fenomeni di ossidazione e di combustione dei componenti del materiale, sia in ambiente inerte (N_2), per osservare fenomeni di decomposizione innescati esclusivamente dalla temperatura. Nel caso del campione tal quale, si osservano praticamente le medesime perdite di massa sia che la TGA sia fatta in N_2 , sia che sia fatta in O_2 . In entrambi i casi si osserva una prima perdita nel range 100-200 °C, di circa il 2-3 wt%, attribuibile alla disidratazione del campione, seguita da una seconda perdita più consistente, tra i 600 e i 700 °C, attribuibile alla decomposizione degli ossicarbonati dei metalli presenti nel materiale. Nel caso del campione granulato è possibile osservare delle importanti differenze tra la prova in ossigeno e quella in azoto. In questo ultimo caso, infatti, si osserva una perdita di massa molto contenuta e con andamento costante, sino ai 900 °C. Al contrario, nel caso della TGA condotta in ossigeno, si osserva un'interessante perdita di massa a temperature comprese tra 400 e 500 °C, che sono quindi necessariamente dovute alla combustione di un componente del materiale granulato, dal momento che questa stessa perdita di massa non è osservata nel campione tal quale. Inoltre, la perdita di massa osservata nel campione tal quale nel range 600-700 °C non è presente in questo caso, suggerendo che la presenza del legante possa inibire, quantomeno in parte, la decomposizione degli ossicarbonati. Il componente del materiale granulato la cui combustione potrebbe essere responsabile della perdita osservata nella TGA in O_2 è presumibilmente il polietilenglicole (PEG), che si decompone per via termica proprio in un range di temperatura intorno ai 400 °C [80]. Questi risultati suggeriscono ulteriormente che i componenti del legante, in particolare il PEG, possano aver occluso parzialmente la struttura

porosa del catalizzatore granulato, andando anche a ricoprire parzialmente la fase attiva (che risulta quindi meno facilmente ridotta). Perché vi sia almeno in parte la decomposizione di questo componente, sarebbe necessario un trattamento termico di almeno 400 °C in atmosfera ossidante.

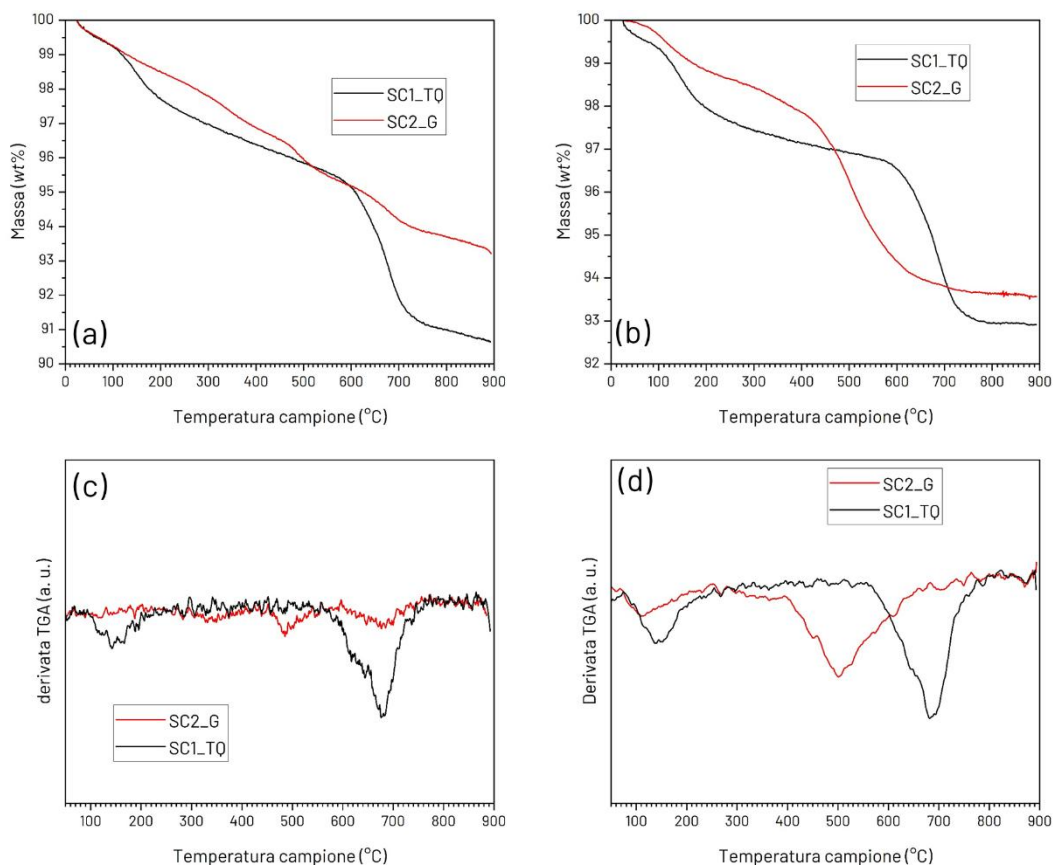


Figura 2.9 - Analisi TGA e DTG in azoto (a e c) e in ossigeno (b e d) dei campioni di catalizzatore SC_ExLDH tal quale (linea nera) e granulato (granulato).

3. 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 test catalitici sull'impianto P2G/L. La sperimentazione è stata condotta anche su materiali alternativi preparati utilizzando differenti metodi di sintesi. In particolare, sono stati preparati e testati sei nuovi catalizzatori sintetizzati attraverso la tecnica della *self-combustion*, le cui prestazioni catalitiche sono state messe a confronto con quelle di un catalizzatore ottenuto con la tecnica convenzionale di coprecipitazione.

Per il processo di sintesi del metano, il gruppo di Chimica Industriale dell'Università di Cagliari 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, sintetizzati con il metodo *soft-template* (ST), sono stati testati sull'impianto *bench-scale* presso 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.

3.1 Breve descrizione dell'impianto

La valutazione dell'attività catalitica è condotta nell'impianto sperimentale XtL (Figura 3.1), attualmente installato nei laboratori Sotacarbo. Tale impianto, denominato Micro Activity Effi, (PID Eng & Tech), è un'unità automatizzata interamente controllata in remoto mediante l'uso di un computer, al cui interno è alloggiato un reattore a letto fisso con il quale è possibile condurre test sperimentali per la determinazione dell'attività e della selettività di un catalizzatore in diversi processi e sotto differenti condizioni operative (pressione, temperatura, portata di gas).

L'impianto può essere schematicamente suddiviso in diverse zone:

- zona di alimentazione e miscelazione dei reagenti;
- zona di reazione;
- zona di raccolta dei prodotti condensabili e incondensabili;
- zona di depressurizzazione e totalizzazione del flusso gassoso uscente;
- zona di analisi *online* dell'effluente gassoso.

La descrizione dettagliata dell'impianto è stata oggetto dei report tecnici finali dello scorso triennio in ambito RDS, ai quali si rimanda per una descrizione approfondita.



Figura 3.1 - Impianto bench-scale XTL installato presso i laboratori Sotacarbo.

3.1.1 Preparazione del reattore, attivazione del catalizzatore e conduzione dei test catalitici

Il reattore rappresenta l'unità dell'impianto dove ha luogo la reazione catalizzata di conversione della CO_2 ai prodotti desiderati. Il reattore viene caricato con il catalizzatore in esame e l'inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), miscelati preventivamente, su un letto di quarzo deposto sul setto poroso presente all'interno del reattore. La quantità di catalizzatore utilizzata è diversa a seconda della reazione condotta: nella reazione di idrogenazione catalitica della CO_2 a metanolo è compresa tra 0.5 g e 1 g per ogni test, mentre nella reazione di idrogenazione catalitica della CO_2 a metano è compresa tra 0.1 g e 0.75 g per i test preliminari di messa a punto del processo, e di 0.240 g e 0.072 g per i test condotti a GHSV di 75,000 e 250,000 $\text{NmL h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, rispettivamente. In tutti i test catalitici, il volume totale del letto catalitico (inerte e catalizzatore) non deve superare i 3 cm^3 , zona garantita isotermicamente stabile dai costruttori.

L'impianto XTL lavora a pressioni e temperature elevate, quindi, a monte di ogni avviamento o ogni qual volta venga aperto il reattore, è necessario verificare la tenuta di tutte le sezioni per evitare la perdita di gas tossici ed infiammabili. Il reattore, infatti, rappresenta il punto critico di tutto il sistema di tenuta in quanto è l'elemento che più di tutti viene collegato e scollegato alle linee dell'impianto ogni qualvolta si avvia una nuova prova. La prova di tenuta viene condotta mantenendo l'impianto in pressione statica di inerte (N_2) a una pressione di circa 5-10 bar superiore rispetto a quella impiegata nella prova catalitica, isolando tutte le sezioni allo scopo di localizzare un'eventuale fuga di gas. La prova viene effettuata per un tempo sufficientemente lungo in modo da apprezzare anche piccole perdite. Verificata la tenuta, l'impianto è pronto per l'esecuzione della prova, previa attivazione del catalizzatore in una corrente di idrogeno e azoto o solo idrogeno a seconda del catalizzatore testato.

La riduzione del catalizzatore utilizzato in tutti i test catalitici di idrogenazione della CO_2 a metanolo è stata effettuata utilizzando una corrente gassosa costituita dal 15% v/v di idrogeno in bilancio di azoto a pressione atmosferica e alla temperatura di 250 °C (rampa di 3 °C min^{-1} , isoterma di 2 h).

L'attivazione del catalizzatore in tutti i test catalitici di idrogenazione della CO₂ a metano è stata effettuata in corrente di idrogeno puro a pressione atmosferica e alla temperatura di 400 °C (rampa di 3 °C min⁻¹, isoterma di 2 h).

Una volta completato lo step di riduzione, a seconda delle condizioni operative dello specifico test sperimentale, la temperatura viene portata al valore di *set-point* in atmosfera inerte, e contemporaneamente il reattore viene pressurizzato fino al valore di esercizio. Una volta raggiunta tale pressione, viene inviata la miscela di reazione. I gas in uscita dal reattore vengono monitorati tramite un gascromatografo *online*.

3.1.2 Monitoraggio dei principali parametri operativi di impianto

Le prove sono state condotte monitorando i parametri operativi dell'impianto attraverso un *software* dedicato. A titolo esemplificativo, di seguito sono mostrati i dati di impianto di un tipico test catalitico per l'idrogenazione della CO₂ sia a metanolo che a metano.

In riferimento alla reazione di conversione della CO₂ a metanolo, di seguito sono presentati i dati di impianto di un esperimento tipo condotto per un totale di 15 h di reazione. Nella Tabella 3.1 sono riportati i principali parametri operativi applicati durante il test sperimentale.

Tabella 3.1 - Condizioni operative di un tipico test catalitico di idrogenazione della CO₂ a metanolo.

Parametri operativi	
Temperatura (°C)	250
Pressione (barg)	30
H ₂ /CO ₂ (mol mol ⁻¹)	3
GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	24,000

Nello specifico sono riportati gli andamenti delle seguenti variabili:

- Temperatura del letto catalitico (TIC01) e dell'*hot-box* (TIC02) (Figura 3.2).
- Pressione all'interno del reattore (PIC01) (Figura 3.3).
- Portate di tutti i gas reagenti (H₂ e CO₂) e standard interno (N₂) (Figura 3.4).

La Figura 3.2 mostra il profilo delle temperature durante le ore di avviamento che includono le sessioni di condizionamento, attivazione, reazione e spegnimento.

I controllori di temperatura del forno e dell'*hot-box* operano in modalità automatica mentre la pressione è gestita grazie ad una valvola servo-controllata ad alta precisione che consente una regolazione del flusso accurato e veloce. Dalla Figura 3.2 è possibile osservare come il *set-point* delle temperature dell'*hot-box* e del reattore sia impostato a 180 °C e 250 °C, rispettivamente. L'esotermicità è garantita sia dal controllo della temperatura da parte dei controllori, che dalla quantità di materiale inerte (α -Al₂O₃) miscelata con la fase attiva.

In Figura 3.3 è riportato l'andamento della pressione all'interno del reattore durante le ore di avviamento. In accordo alle condizioni operative impiegate, la pressione di 30 barg si mantiene costante nel tempo e segue esattamente il valore di *set-point* impostato.

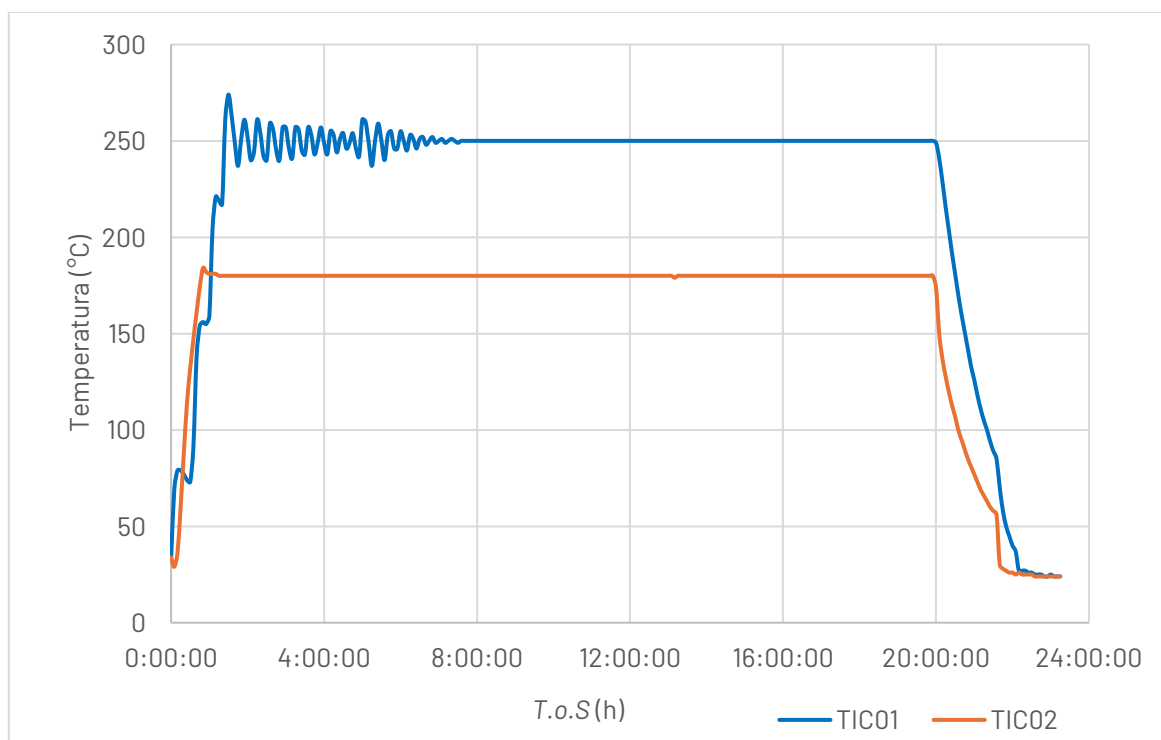


Figura 3.2 - Profilo di temperatura del letto catalitico (TIC01) e dell'*hot-box* (TIC02).

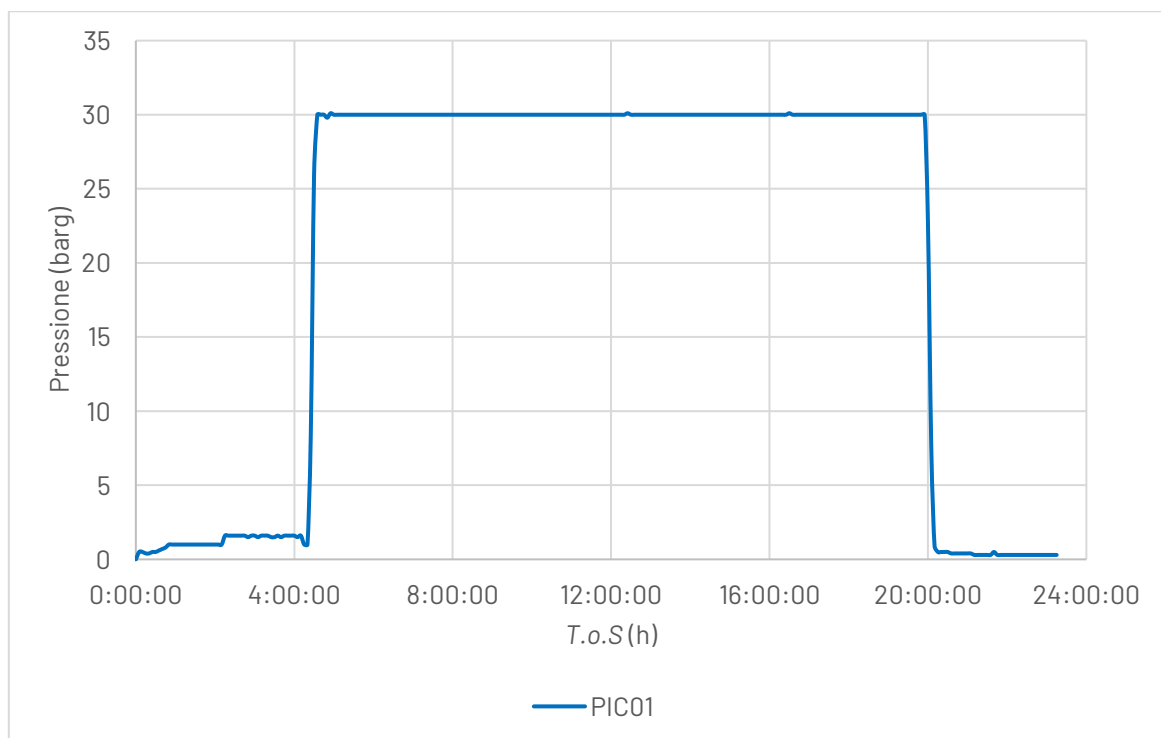


Figura 3.3 - Andamento della pressione all'interno del reattore (PIC01).

Le portate di tutti i gas reattivi (H_2 e CO_2) e dello standard interno (N_2) sono riportate in Figura 3.4.

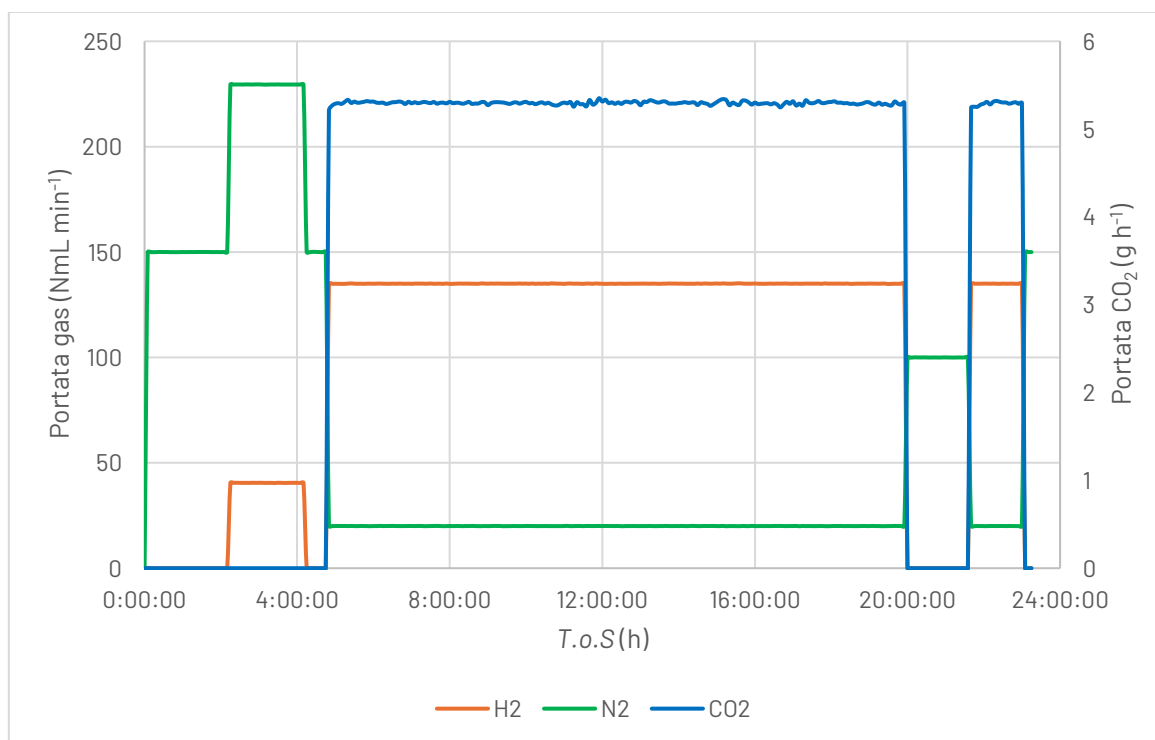


Figura 3.4 - Andamento delle portate dei gas (H_2 , CO_2 e N_2).

Anche in questo caso è possibile osservare come il *set-point* impostato su tutti i controllori massici dei gas di alimentazione venga fedelmente seguito e mantenuto lungo tutto il periodo della prova.

In riferimento alla reazione di conversione della CO_2 a metano, di seguito sono mostrati i dati di impianto di un esperimento tipo condotto a una temperatura variabile compresa tra 250 °C e 350 °C, alla pressione di 5 barg e alla GHSV di 250,000 $NmL\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$ per un totale di 4 h di reazione per ogni delle cinque temperature investigate (250, 275, 300, 325 e 350 °C).

In particolare, sono riportati gli andamenti delle seguenti variabili:

- temperatura del letto catalitico (TIC01) e dell'*hot-box* (TIC02) (Figura 3.5);
- pressione all'interno del reattore (PIC01) (Figura 3.6);
- livello di liquido condensato nel separatore (LIC01) (Figura 3.7);
- portate di tutti i gas reagenti (H_2 e CO_2) e standard interno (N_2) (Figura 3.8).

Anche in questo caso i controllori di temperatura del forno e dell'*hot-box* operano in modalità automatica mentre la pressione è gestita grazie alla valvola servo-controllata ad alta precisione che consente una regolazione del flusso accurato e veloce. Dalla Figura 3.5 è possibile osservare come il *set-point* della temperatura dell'*hot-box* è stato mantenuto costante lungo tutto l'arco della prova alla temperatura di 110 °C, mentre quella del reattore è stata variata in accordo allo step specifico della prova (400 °C per l'attivazione e una temperatura compresa tra 250 e 350 °C per la reazione). L'esotermicità è garantita sia dal controllo della temperatura da parte dei controllori, che dalla quantità di materiale inerte ($\alpha-Al_2O_3$) miscelata con la fase attiva. Per il dettaglio su quest'ultimo punto si rimanda al Paragrafo 3.3.1 del presente documento.

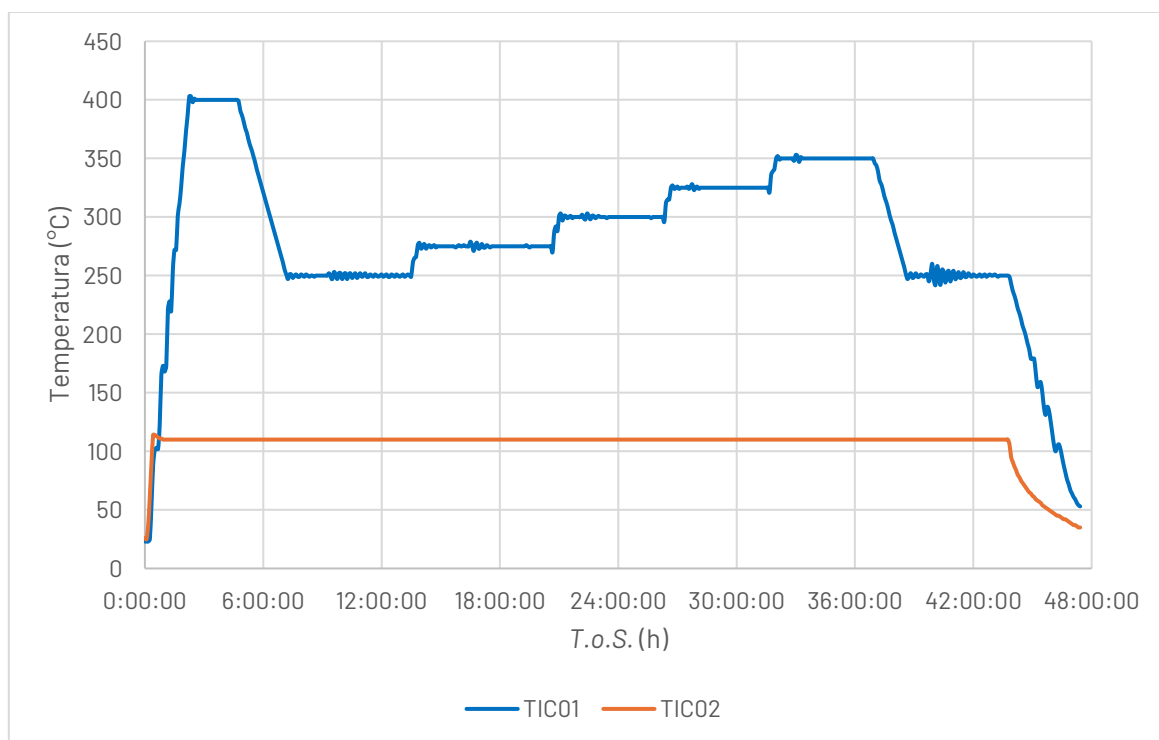


Figura 3.5 - Profilo di temperatura del letto catalitico (TIC01) e dell'*hot-box* (TIC02).

In Figura 3.6 è riportato l'andamento della pressione all'interno del reattore durante le ore di avviamento. In accordo alle condizioni operative impiegate, la pressione di 5 barg si mantiene pressoché costante nel tempo e segue esattamente il valore di *set-point* impostato.

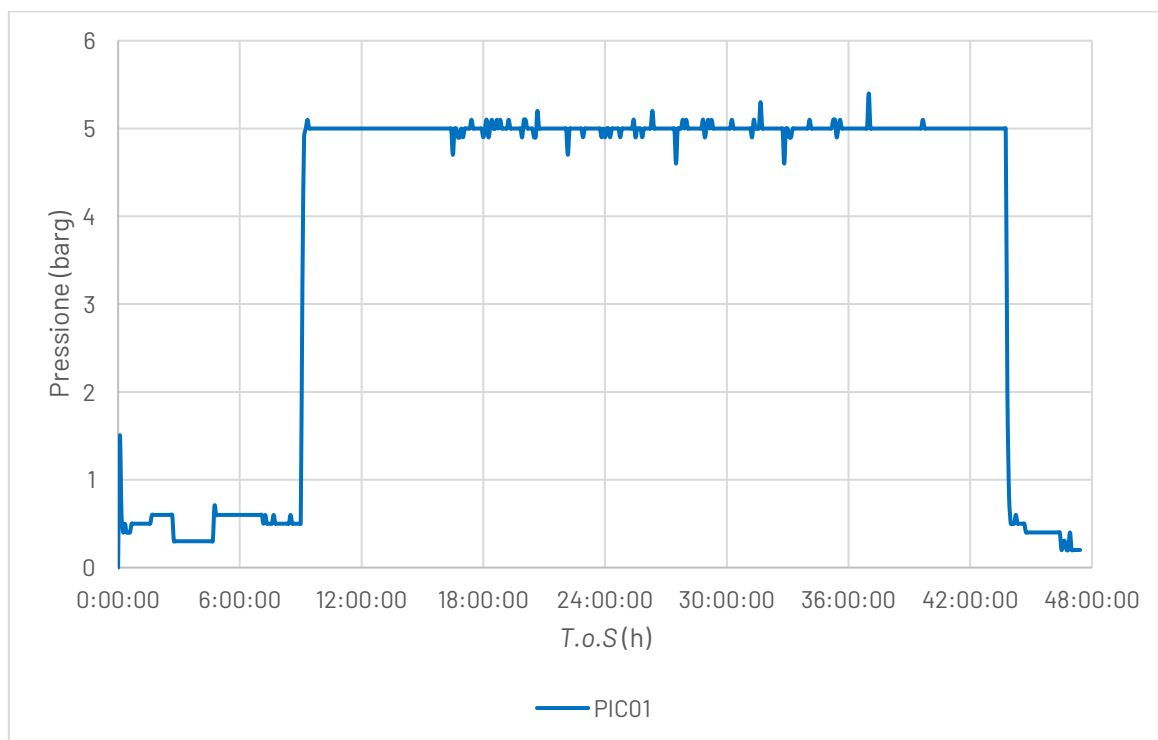


Figura 3.6 - Andamento della pressione all'interno del reattore (PIC01).

La Figura 3.7 mostra l'andamento del livello del liquido (acqua) che si mantiene costante a circa 1 mL; a tal proposito il separatore L/L/G è stato impostato in modalità automatica con un set-point di 1 mL per lo scarico continuo nel vessel di raccolta. Da notare l'andamento "sali-scendi" del controllore che attua il movimento della servo-valvola ogni qual volta il valore del livello del liquido si discosta da quello del *set-point*, mantenendolo costante in modo da non provocare la depressurizzazione del sistema.

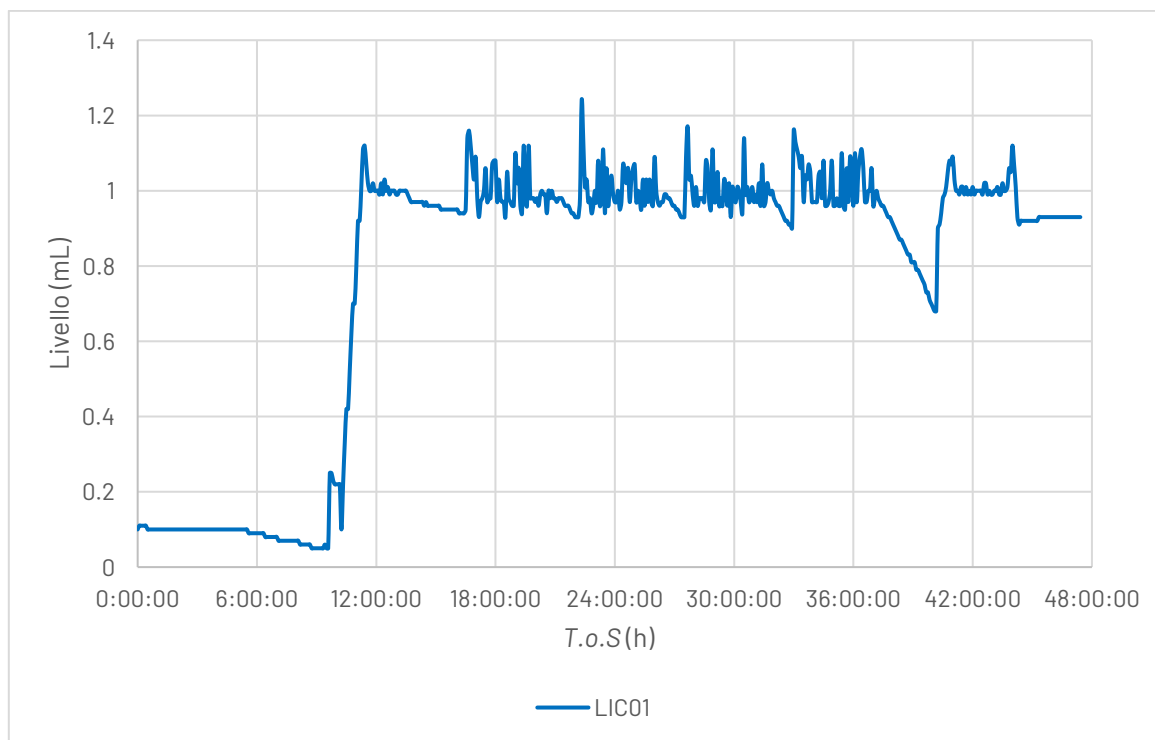


Figura 3.7 - Andamento del livello di liquido condensato nel separatore (LIC01).

La Figura 3.8 mostra l'ottimo andamento seguito da tutti i controllori massici dei gas durante tutto il test catalitico.

I profili di tutte le variabili operative impiegate durante i test catalitici sono disponibili per tutte le prove delle campagne sperimentali di idrogenazione catalitica della CO_2 a metanolo e a metano.

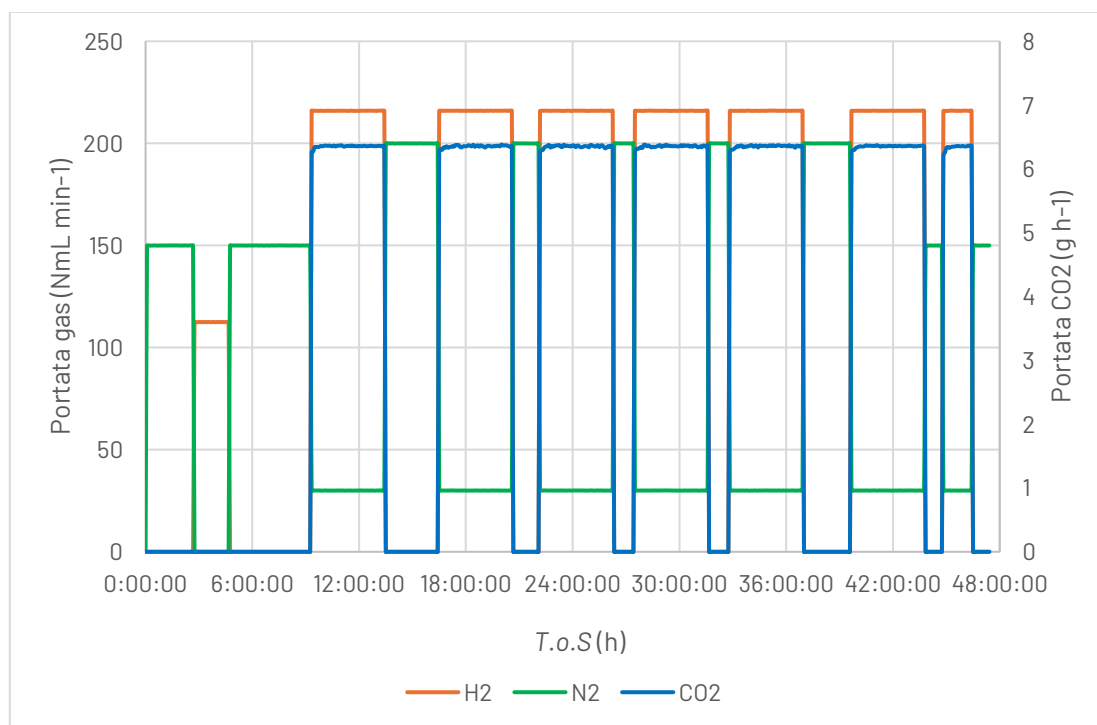


Figura 3.8 - Andamento delle portate dei gas (H_2 , CO_2 e N_2).

3.1.3 Analisi gascromatografiche online dei prodotti di reazione

In entrambe le reazioni di idrogenazione catalitica della CO_2 a metanolo e a metano, i prodotti di reazione e i gas non reagiti in uscita dall'impianto sono convogliati in una linea riscaldata alla temperatura di $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e successivamente all'interno di un box valvole (anch'esso riscaldato) per raggiungere infine l'unità di analisi gascromatografica. La sonda elettroriscaldata alla temperatura di $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e della lunghezza di 2 metri evita la condensazione dei prodotti più altobollenti che compongono la miscela e consente il trasferimento attraverso il flusso gassoso di tutti i componenti verso il gascromatografo (GC).

Il gascromatografo Agilent 7890B (Figura 3.9) è posto a valle dell'impianto e consente l'analisi qualitativa e quantitativa di tutte le specie in uscita dal reattore quali H_2 , O_2 , N_2 , H_2O , CH_4 , CO , CO_2 , CH_3OH , DME e idrocarburi sino C_4/C_5 . Il GC è dotato di due rivelatori collegati in serie: il primo è un rivelatore a termocoducibilità (TCD) per l'analisi di specie quali H_2 , N_2 , CO e CO_2 ; il secondo è un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), per composti quali H_2S , CH_4 , CH_3OH , DME, C_4/C_5 .



Figura 3.9 - Gascromatografo Agilent 7890B.

La configurazione del GC utilizzata, rappresentata in Figura 3.10, comprende due valvole pneumatiche, la prima destinata al campionamento dei gas, e la seconda (detta *column isolation*) necessaria per isolare la colonna posta nella posizione 2. Nella valvola 1 è stato installato un capillare dal volume definito di 0.25 mL, tale da consentire l'introduzione all'interno del circuito analitico sempre della stessa quantità di campione. Una volta che la valvola 1 viene commutata, il campione viene introdotto all'interno della colonna attraverso un flusso di gas di trasporto. La seconda valvola è necessaria per isolare dal flusso gassoso alcuni componenti e consentirne l'eluizione attraverso la seconda solo dopo che tutti gli altri composti sono stati eluiti.

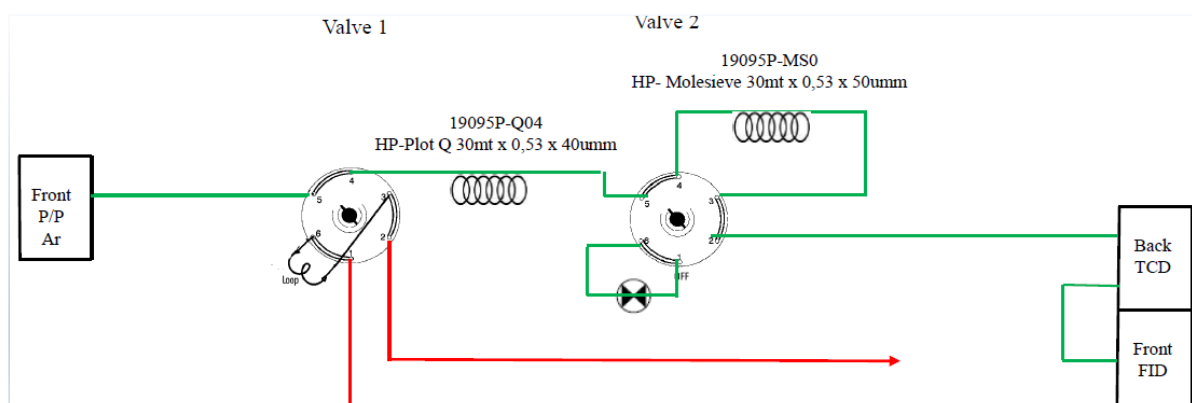


Figura 3.10 - Schema semplificato delle valvole 1 e 2 installate nel GC Agilent 7890B.

Questa configurazione consente l'eluizione e la determinazione quantitativa di tutti i prodotti ottenuti dalla reazione di idrogenazione catalitica della CO₂ e consente di preservare la colonna da composti potenzialmente dannosi come l'acqua. Le due colonne del GC sono alloggiare all'interno di un forno la cui temperatura può essere controllata e programmata con eccellente precisione. Un'estremità della colonna è collegata all'iniettore, dal quale viene immesso il campione all'interno della colonna, mentre l'altra estremità è collegata al rivelatore. Le colonne capillari utilizzate per la determinazione quantitativa dei reagenti e dei prodotti della reazione sono: HP-PLOT Q (30m•0.53mm•40µm) e HP Molesieve (30m•0.53mm•50µm) per la separazione di CO₂, CH₃OH, DME, C₄/C₅ e H₂, N₂, CH₄, CO, rispettivamente. Lo scopo della colonna è infatti quello di separare il campione iniettato nei singoli componenti mentre la attraversa. I rivelatori permettono invece di identificare mediante confronto con i tempi di ritenzione la presenza dei composti all'uscita dalla colonna, previa calibrazione.

3.1.4 Calcolo della conversione, selettività e produttività oraria

Nella sintesi del metanolo attraverso l'idrogenazione della CO₂, il cui processo è stato discusso in modo approfondito nel Paragrafo 1.1, la conversione della CO₂ viene valutata utilizzando i dati ottenuti dalla fase gassosa e usando come standard interno l'N₂. Nell'Equazione 3.1, la conversione alla CO₂ è stata calcolata tenendo conto del bilancio sul carbonio, ovvero effettuando la somma dei singoli rapporti C_i/N₂ di tutti i composti contenenti carbonio in uscita dal gascromatografo. A tale somma è sottratto il rapporto CO₂/N₂ in uscita per il calcolo della conversione.

$$X_{CO_2} = \frac{\left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{N_2} \right)_{out} - \left(\frac{CO_2}{N_2} \right)_{out}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{N_2} \right)_{out}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

La selettività a metanolo (S_{MeOH}) è stata calcolata come:

$$S_{\text{MeOH}} = \frac{\text{mol}_{\text{MeOH}} \text{ prodotte}}{\text{mol totali dei prodotti}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.2})$$

La resa in metanolo (Y_{MeOH}) è stata calcolata sulla base della quantità di metanolo in uscita rispetto alla CO_2 in ingresso, utilizzando l' N_2 come standard interno.

$$Y_{\text{MeOH}} = \frac{\left(\frac{\text{MeOH}}{\text{N}_2}\right)_{\text{out}}}{\left(\frac{\text{CO}_2}{\text{N}_2}\right)_{\text{in}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.3})$$

La produttività oraria di metanolo, ovvero la cosiddetta *STY* (*Space Time Yield*) indicante la resa in metanolo per grammo di catalizzatore per ora ($\text{mg}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$), è stata calcolata tramite la seguente formula:

$$STY_{\text{MeOH}} = \frac{\left(\frac{Y_{\text{MeOH}}}{100}\right) \cdot (\text{CO}_2)_{\text{in}}}{m} \cdot PM_{\text{MeOH}} \cdot 1000 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Dove Y_{MeOH} è la resa a metanolo calcolata con l'Equazione 3.3, $\text{CO}_{2\text{in}}$ sono le mol/h di CO_2 in ingresso, PM è il peso molecolare del metanolo (g/mol) e m è la massa del catalizzatore (g).

Nella reazione di idrogenazione della CO_2 a metano, il cui processo è descritto nel dettaglio nel Paragrafo 1.3, la conversione della CO_2 viene valutata utilizzando i dati ottenuti dalla fase gassosa e usando come standard interno l' N_2 . Nell'Equazione 3.5, la conversione della CO_2 è stata calcolata tenendo conto del bilancio sul carbonio, ovvero effettuando la somma dei singoli rapporti C_i/N_2 di tutti i composti contenenti carbonio in uscita dal gascromatografo. A tale somma è sottratto il rapporto CO_2/N_2 in uscita per il calcolo della conversione.

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\left(\sum_{i=1}^n \frac{\text{C}_i}{\text{N}_2}\right)_{\text{out}} - \left(\frac{\text{CO}_2}{\text{N}_2}\right)_{\text{out}}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{\text{C}_i}{\text{N}_2}\right)_{\text{out}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

La selettività a metano (S_{CH_4}) è stata calcolata come:

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{ prodotte}}{\text{mol totali dei prodotti}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

3.2 Test catalitici per il processo di sintesi del metanolo da CO_2

In questo paragrafo sono riportati i principali risultati ottenuti relativi alla sperimentazione sulla reazione di idrogenazione catalitica della CO_2 a metanolo. Per questo studio sono state effettuate due campagne sperimentali su differenti sistemi catalitici. Nella prima campagna è stata testata una serie di catalizzatori costituita da sette campioni: sei campioni contenenti rame e zinco e un campione contenente rame, zinco e zirconio sintetizzati tramite i metodi *self-combustion* e coprecipitazione, rispettivamente. Nella seconda campagna è stato proseguito lo studio a supporto dell'impianto P2G/L con specifiche prove di appoggio

sull'impianto *bench-scale* XtL. Il catalizzatore oggetto di *scale-up* preparato con il metodo di "coprecipitazione", precedentemente selezionato (LA2.23), è stato granulato, i test catalitici preliminari sono stati effettuati sull'impianto XtL e lo sviluppo sperimentale del processo è stato completato con test catalitici sull'impianto P2G/L.

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

Una serie di catalizzatori costituita da sette campioni è stata sintetizzata presso i laboratori dell'Università degli Studi di Cagliari e testata nel reattore da banco XtL. Nello specifico, la serie è costituita da sei campioni contenenti rame e zinco e un campione contenente rame, zinco e zirconio sintetizzati tramite i metodi *self-combustion* e coprecipitazione, rispettivamente.

Al fine di confrontare i catalizzatori testati, tutte le prove sono state condotte nelle medesime condizioni operative: il catalizzatore, preventivamente essiccato per un'intera notte in stufa a 105 °C, è stato caricato all'interno del reattore e ridotto *in-situ* a 250 °C per 2 h con uno *stream* gassoso costituito dal 15% v/v di idrogeno in bilancio di azoto a pressione atmosferica, la reazione è stata condotta alla temperatura di 250 °C per 15 h e alla pressione di 30 barg; una portata pari a 7.498 g h⁻¹ è stata alimentata al reattore, e la quantità di catalizzatore utilizzato è pari a 0.5 g per una velocità spaziale di circa 24,000 NmL h⁻¹ · g_{cat}⁻¹. La miscela reagente, di composizione molare 10% N₂, 67.5% H₂ e 22.5% CO₂ (rapporto molare H₂/CO₂ = 3 mol mol⁻¹) è stata ottenuta a partire da bombole di gas puri. L'acqua prodotta durante la reazione non è stata separata dal resto dei prodotti, ma è stata mantenuta alle condizioni gassose e inviata al gascromatografo. Nella Tabella 3.2 sono riportati i principali parametri operativi applicati durante i test sperimentali.

Tabella 3.2 - Condizioni operative dei test sperimentali.

Parametri operativi	
Temperatura (°C)	250
Pressione (barg)	30
H ₂ /CO ₂ (mol mol ⁻¹)	3
GHSV (NmL h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	24,000
Durata della reazione (h)	15

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 ad idrocarburi più pesanti (S_{C_xH_y}), resa percentuale di metanolo (Y_{CH₃OH}) e resa spazio-temporale di metanolo (STY_{CH₃OH}). Infine, i catalizzatori *home-made* sono stati confrontati con il catalizzatore a base di Cu, Zn e Al reperito commercialmente. La Tabella 3.3 riporta i risultati degli esperimenti e mette a confronto i risultati catalitici ottenuti dai catalizzatori *home-made* e quelli ottenuti dal catalizzatore commerciale.

Tabella 3.3 - Conversione della CO₂ e distribuzione dei prodotti per i catalizzatori *home-made* e confronto con quello commerciale.

Nome prova	Composizione	X _{CO₂} (%)	S _{CH₃OH} (%)	S _{CO} (%)	S _{DME} (%)	S _{C_xH_y} (%)	Y _{CH₃OH} (mol%)	STY _{CH₃OH} (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

La Figura 3.11 riporta la conversione della CO₂ (X_{CO₂}) in funzione del tempo di reazione per tutti gli esperimenti condotti mentre la produttività oraria a metanolo per grammo di catalizzatore e per ora (STY_{CH₃OH}) e la resa a metanolo (Y_{CH₃OH}), dei relativi esperimenti, sono più chiaramente rappresentati in Figura 3.12.

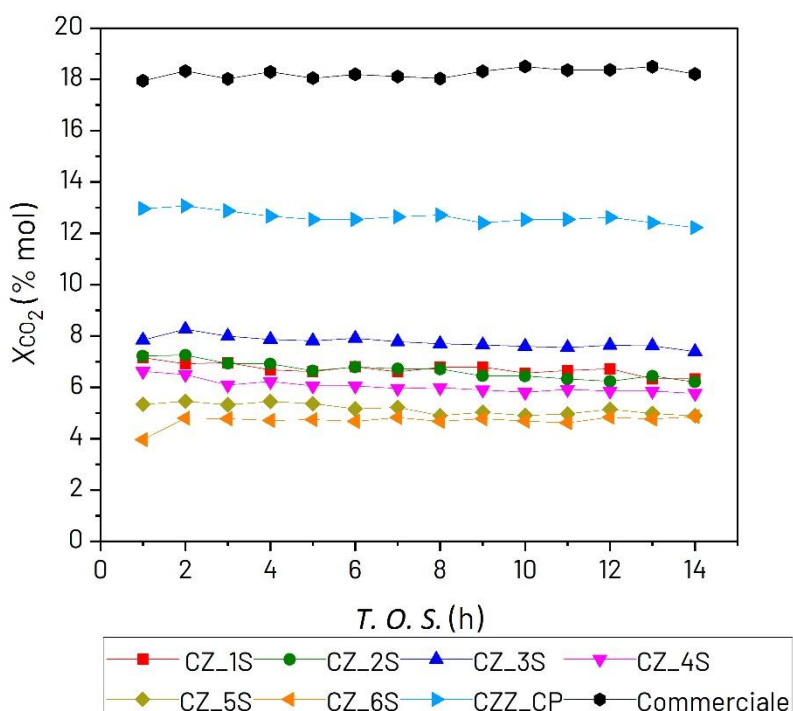


Figura 3.11 - Conversione della CO₂ in funzione del tempo di reazione per tutti i catalizzatori testati.

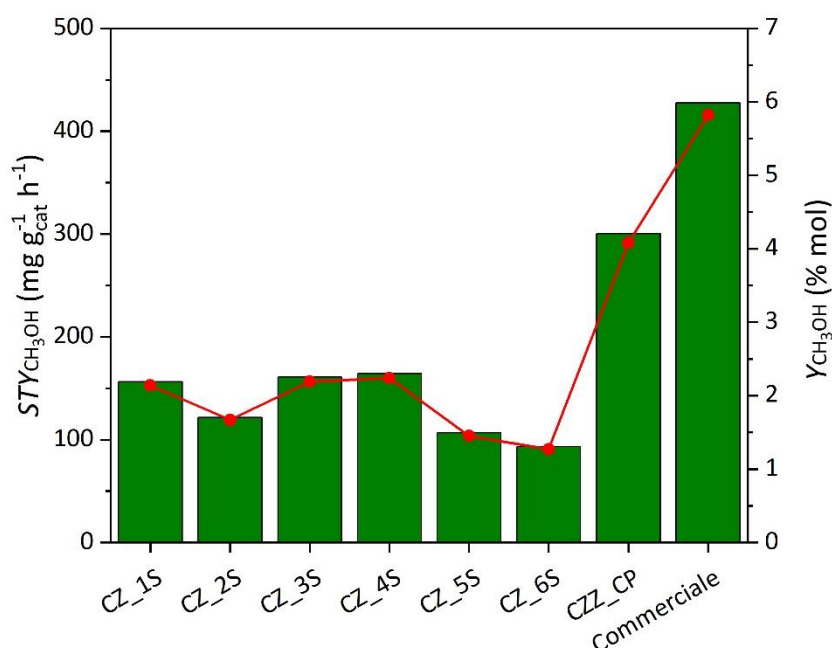


Figura 3.12 - Produttività oraria a metanolo per grammo di catalizzatore e per ora (STY_{CH_3OH}) e resa a metanolo (Y_{CH_3OH}) per tutti i catalizzatori testati.

Tra tutti i catalizzatori *home-made*, il catalizzatore testato nella prova CZZ_CP, con composizione chimica Cu/Zn/Zr_2/1/1 e preparato attraverso il metodo di coprecipitazione, è risultato essere il catalizzatore con la prestazione catalitica migliore, con una conversione della CO₂ pressoché raddoppiata rispetto a quella ottenuta dagli altri catalizzatori, una resa spazio-temporale di 300 mg_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ e una selettività al metanolo simile a quella ottenuta nel campione CZ_1S e peggiore di quella ottenuta nella prova CZ_4S.

Tra i catalizzatori *home-made* sintetizzati con il metodo *self-combustion* e contenenti rame e zinco, il catalizzatore CZ_3S, con composizione chimica Cu/Zn_1/1, è quello caratterizzato da una conversione maggiore, pari a 7.75%, con una resa spazio-temporale di 160.85 mg_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. La selettività a metanolo, tuttavia, è di 27.91%, significativamente inferiore a quella ottenuta nelle prove CZ_4S e CZ_1S, di 36.92% e 32.49%, rispettivamente, e la cui conversione della CO₂, rispetto alla prova CZ_3S, è inferiore di circa un punto percentuale, 6.05% e 6.71%, rispettivamente. Inoltre, la resa spazio-temporale della prova CZ_4S, di 164.44 mg_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, risulta superiore a quella della prova CZ_3S. Questi ultimi catalizzatori si differenziano per il diverso trattamento termico finale subito (stessa temperatura, ma diversa modalità di riscaldamento, ovvero piastra e muffola).

Da un'analisi della Figura 3.12 si evince inoltre che le maggiori produttività di metanolo e le più alte rese vengono esibite dai catalizzatori CZ_3S e CZ_4S; questi catalizzatori hanno la medesima composizione Cu/Zn = 1/1 e sono stati sintetizzati tramite *self-combustion two-step* su piastra e in muffola, rispettivamente. Da questi risultati sembrerebbe che la resa spazio-temporale non subisca sostanziali differenze tra la sintesi effettuata su piastra e quella effettuata su muffola. Tuttavia, prendendo in considerazione la selettività a metanolo (Tabella 3.3), si nota che la selettività a metanolo maggiore è stata ottenuta nella prova CZ_4S (36.92%, contro i 27.91% del campione CZ_3S), il cui catalizzatore testato è stato sintetizzato in muffola. Da notare che le peggiori rese spazio-temporali sono state ottenute nelle prove CZ_5S e CZ_6S i cui catalizzatori sono stati preparati tramite "*self-combustion*" effettuata in modalità "*one-step*" in muffola con composizione Cu/Zn_2/1 e Cu/Zn_1/1, rispettivamente. Da

notare inoltre che le selettività verso il metanolo ottenute in queste prove sono simili (Tabella 3.3).

Tutti i catalizzatori *home-made* testati hanno mostrato una certa selettività verso il DME, che sebbene bassa (compresa tra 1.26% del catalizzatore CZZ_CP e 2.87% della prova CZ_6S), risulta più elevata rispetto a quella mostrata dal catalizzatore commerciale. Risultano tuttavia trascurabili le selettività agli idrocarburi più complessi.

La prestazione catalitica del catalizzatore commerciale risulta comunque superiore rispetto a quella dei catalizzatori sintetizzati, con un valore di conversione della CO₂ del 18.22%, una resa percentuale di metanolo del 5.82% e una resa spazio-temporale di 427.51 mg_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. La selettività al metanolo, di 32.01%, risulta confrontabile, se non addirittura inferiore rispetto a quelle ottenute nelle prove CZ_1S e CZZ_CP, pari a 32.49% e 32.18%, rispettivamente, e peggiore di quella ottenuta nella prova CZ_4S, pari a 36.92%.

3.2.2 Studio del catalizzatore redox oggetto di scale-up preparato con il metodo di coprecipitazione

Prove preliminari di riproducibilità della sintesi dello scale-up e relativi test catalitici

A seguito dell'ampia attività di ricerca svolta in Sotacarbo e oggetto della precedente linea di attività LA2.23, focalizzata sullo studio avente come obiettivo quello di definire, metodologia di sintesi e composizione chimica di un catalizzatore per la sintesi del metanolo a partire da CO₂, per il successivo *scale-up*, l'attività portata avanti da Sotacarbo nella presente linea di attività è stata finalizzata sullo studio della performance catalitica del materiale a composizione ottimizzata e a seguito delle prime sintesi preliminari per mettere a punto la configurazione sperimentale della sintesi per lo *scale-up*. Sulla base dei risultati ottenuti nella precedente linea di attività LA 2.23, per realizzare lo *scale-up* del catalizzatore, ovvero per poter effettuare il passaggio di scala e testarlo in quantità rilevante sulla scala pilota, la composizione individuata come ottimizzata è stata quella su un materiale quaternario a base Cu, Zn, Al e Zr con rapporti 2:1:0.9:0.1.

Per il test su scala pilota è stato deciso di utilizzare 800 g del catalizzatore suddetto. In via preliminare, a monte della preparazione di una tale quantità di campione, presso l'Università degli Studi di Cagliari è stato messo a punto il *set-up* sperimentale e sono stati condotti differenti batch di sintesi. Allo scopo di verificare la riproducibilità della sintesi, sono stati sintetizzati due catalizzatori a base di rame, zinco, alluminio e zirconio aventi la medesima composizione CuZnAlZr_2:1:0.8:0.2. I due campioni, denominati "Scale 1" e "Scale 2" ottenuti a partire da precursori idrotalcitici (come sarà ampiamente spiegato nel rapporto tecnico LA 2.25), sono stati preparati mediante due diversi batch di sintesi.

Al fine di confrontare l'attività catalitica e quindi valutare la riproducibilità della sintesi effettuata con il *set-up* sperimentale individuato, i due campioni sono stati testati cataliticamente nel reattore da banco XtL. I test catalitici sono stati svolti nelle medesime condizioni operative: 1 grammo di catalizzatore è stato caricato all'interno del reattore e ridotto *in-situ* a 250 °C (rampa di temperatura di 3 °C min⁻¹) per 2 h con uno stream gassoso costituito dal 15% v/v di idrogeno in bilancio di azoto a pressione atmosferica, la reazione è stata condotta alla temperatura di 250 °C per una durata di 36 h e alla pressione di 30 barg. La velocità spaziale risultante è stata di circa 12,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹. La miscela reagente, di composizione molare 10% N₂, 67.5% H₂ e 22.5% CO₂ (rapporto molare H₂/CO₂ = 3 mol mol⁻¹) è stata ottenuta a partire da bombole di gas puri. L'acqua prodotta non è stata separata dal resto dei prodotti di reazione, ma è stata mantenuta alle condizioni gassose e inviata al gascromatografo. Si riportano in Tabella 3.4 i principali parametri operativi applicati durante i test sperimentali.

Tabella 3.4 - Condizioni operative dei test sperimentali.

Parametri operativi	
Temperatura (°C)	250
Pressione (barg)	30
H ₂ /CO ₂ (mol mol ⁻¹)	3
GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	12,000
Durata della reazione (h)	36

Le prestazioni catalitiche dei due campioni sono state valutate in termini di conversione della CO₂ (X_{CO_2}), selettività al metanolo (S_{CH_3OH}), al monossido di carbonio (S_{CO}), al dimetiletere (S_{DME}) e ad idrocarburi più pesanti (S_{C_xHy}), resa percentuale di metanolo (Y_{CH_3OH}) e resa spazio-temporale di metanolo (STY_{CH_3OH}). Le prove catalitiche condotte sono state quindi, in totale, due, e sono state nominate progressivamente, tenendo conto del *batch* di sintesi. La Tabella 3.5 mostra i risultati dei test sperimentali e mette a confronto i risultati catalitici ottenuti dai catalizzatori sintetizzati mediante due *batch* diversi.

Tabella 3.5 - Conversione della CO₂ e distribuzione dei prodotti per i catalizzatori redox preparati da precursori idrotalciti mediante due differenti *batch* di sintesi.

Nome prova	Composizione	X_{CO_2} (%)	S_{CH_3OH} (%)	S_{CO} (%)	S_{DME} (%)	S_{C_xHy} (%)	Y_{CH_3OH} (mol%)	STY_{CH_3OH} (mg g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
Scale 1	CuZnAlZr_2:1:0.8:0.2	17.49	32.17	67.79	0.02	0.03	5.70	210.27
Scale 2	CuZnAlZr_2:1:0.8:0.2	15.87	33.45	66.51	0.02	0.02	5.42	200.17

La produttività oraria a metanolo per grammo di catalizzatore e per ora (STY_{CH_3OH}) e la resa a metanolo (Y_{CH_3OH}) per gli esperimenti condotti sono più chiaramente rappresentati in Figura 3.13.

I due catalizzatori aventi medesima composizione chimica ma sintetizzati con batch diversi mostrano dei parametri catalitici altamente confrontabili, con conversioni della CO₂ che si stabilizzano nel range 15.9-17.5%, selettività al metanolo di 32.2% e 33.4% e rese spazio-temporale tra 210.3 mg_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ e 200.2 mg_{MeOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. I risultati catalitici ottenuti hanno dimostrato la riproducibilità della sintesi che, anche se effettuata con due *batch* diversi, ha prodotto due catalizzatori con attività catalitiche simili.

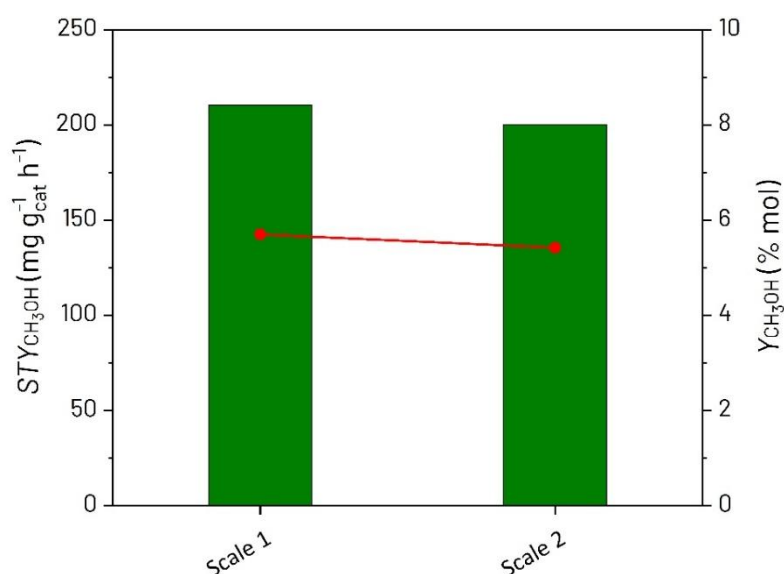


Figura 3.13 – Produttività oraria a metanolo per grammo di catalizzatore e per ora (STY_{CH_3OH}) e resa a metanolo (Y_{CH_3OH}) per i catalizzatori redox preparati da precursori idrotalciti mediante due diversi batch di sintesi.

Test catalitici sul catalizzatore oggetto di scale-up

Una volta appurata la riproducibilità della sintesi, l'attività portata avanti dall'Università degli Studi di Cagliari si è focalizzata sullo *scale-up* del catalizzatore precedentemente selezionato, avente composizione ottimizzata CuZnAlZr_2:1:0.9:0.1, e di cui sono stati sintetizzati circa 900 g in forma di polvere. I dettagli sulla sintesi e la caratterizzazione del catalizzatore preparato sono riportati nel rapporto tecnico finale della linea LA2.25.

Il catalizzatore è stato granulato presso i laboratori Sotacarbo con la procedura descritta nel Capitolo 2. I test catalitici preliminari sono stati effettuati nel reattore da banco XtL sia in forma "tal quale", ovvero prima della granulazione, e dopo la granulazione, allo scopo di verificare l'influenza del legante sull'attività catalitica finale.

I test catalitici sono stati condotti nelle medesime condizioni operative: il catalizzatore, preventivamente trattato termicamente, è stato caricato all'interno del reattore e ridotto *in-situ* a 250 °C (rampa di temperatura di 3 °C min⁻¹) per 2 h con uno stream gassoso costituito dal 15% v/v di idrogeno in bilancio di azoto a pressione atmosferica. Terminata la fase di attivazione, una portata totale di gas reagenti pari a 200 NmL min⁻¹ è stata alimentata al reattore, e la reazione è stata avviata alla temperatura di 250 °C per una durata di 15 h e alla pressione di 30 barg. La velocità spaziale risultante è stata di circa 24,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹. La miscela reagente, di composizione molare 10% N₂, 67.5% H₂ e 22.5% CO₂ (rapporto molare H₂/CO₂ = 3 mol mol⁻¹) è stata ottenuta a partire da bombole di gas puri. L'acqua prodotta non è stata separata dal resto dei prodotti di reazione, ma è stata mantenuta alle condizioni gassose e inviata al gascromatografo. La Tabella 3.6 riporta i principali parametri operativi applicati durante i test sperimentali.

Tabella 3.6 - Condizioni operative dei test sperimentali.

Parametri operativi	
Temperatura (°C)	250
Pressione (barg)	30
H ₂ /CO ₂ (mol mol ⁻¹)	3
GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	24,000
Durata della reazione (h)	15

Le prestazioni catalitiche dei due campioni sono state valutate in termini di conversione della CO₂ (X_{CO₂}), selettività al metanolo (S_{CH₃OH}), al monossido di carbonio (S_{CO}), al dimetiletere (S_{DME}) e ad idrocarburi più pesanti (S_{C_xH_y}), resa percentuale di metanolo (Y_{CH₃OH}) e resa spazio-temporale di metanolo (STY_{CH₃OH}). Le prove catalitiche condotte sono state quindi, in totale, due, e sono state denominate SC1_TQ e SC2_G in cui "TQ" e "G" stanno ad indicare lo stato "tal quale", ovvero nella forma pre-granulazione, e "granulato", a seguito della granulazione, rispettivamente. In Tabella 3.7 sono riportati i risultati dei test sperimentali in cui vengono messi a confronto i risultati catalitici ottenuti dai catalizzatori prima e dopo la granulazione.

Tabella 3.7 - Risultati catalitici per il catalizzatore redox, preparato da precursore idrotalcite, in forma "tal quale" (TQ) e dopo granulazione (G).

Nome prova	Composizione	X _{CO₂} (%)	S _{CH₃OH} (%)	S _{CO} (%)	S _{DME} (%)	S _{C_xH_y} (%)	Y _{CH₃OH} (mol%)	STY _{CH₃OH} (mg g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
SC1_TQ	CuZnAlZr_2:1:0.9:0.1	14.59	30.42	68.44	1.07	0.07	4.44	329.09
SC2_G	CuZnAlZr_2:1:0.9:0.1	4.27	38.66	60.91	0.36	0.07	1.61	118.50

Dall'analisi della Tabella 3.7 appare evidente un peggioramento della prestazione catalitica del catalizzatore "granulato" rispetto a quella del catalizzatore nella forma "tal quale". La conversione della CO₂, la resa percentuale, e la resa spazio-temporale di metanolo ottenute nella prova SC2_G, con il catalizzatore *scale-up* "granulato", sono diminuite in maniera significativa rispetto a quelle ottenute nella prova SC1_TQ, con il catalizzatore nella forma pre-granulata. A seguito della caratterizzazione microstrutturale, la ridotta attività catalitica del materiale "granulato" potrebbe essere associata alle specifiche proprietà chimico-fisiche del campione granulato, il cui studio e confronto con quelle del campione "tal quale" è stato trattato in modo approfondito nel Paragrafo 2.6. Da queste risulta plausibile che alcuni componenti del legante utilizzato per la granulazione possano aver occluso parte dei pori e quindi reso i siti attivi meno disponibili all'interazione con i reagenti, con una conseguente perdita di attività del catalizzatore.

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

In questo paragrafo sono riportati i principali risultati relativi alla sperimentazione sulla reazione di idrogenazione catalitica della CO₂ a metano. La campagna sperimentale ha riguardato inizialmente la messa a punto del sistema all'impianto *bench-scale* XtL, non ancora utilizzato per la reazione di conversione della CO₂ a metano. Nella prima fase del lavoro, sono stati effettuati diversi test preliminari con l'obiettivo di 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 con il metodo *soft-template* presso l'Università degli Studi di Cagliari e ritenuti i più promettenti.

3.3.1 Studio preliminare di gestione dell'esotermicità del processo con catalizzatore commerciale

Come ampiamente riportato nei paragrafi precedenti, la reazione di idrogenazione della CO₂ per la produzione di metano è esotermica ed è accompagnata da una variazione negativa del numero di moli; pertanto, termodinamicamente favorita da basse temperature ed elevate pressioni. In particolare, dato il forte carattere esotermico della reazione, elevate rese in metano possono essere ottenute a pressione atmosferica solo a temperature non eccedenti i 300 °C. L'impianto *bench-scale* XtL, essendo 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 con il duplice obiettivo di: *i*) verificare il comportamento dell'impianto XtL nei confronti del calore generato dalla reazione esotermica di metanazione e *ii*) valutare le prestazioni di un catalizzatore commerciale a base di NiO-Al₂O₃ (JW-RK9; ZR-CATALYSTS CO, LTD) nei confronti del processo di conversione di CO₂ a metano. L'attività sperimentale condotta ha inoltre riguardato la valutazione della metodologia analitica più adatta per l'analisi del processo di metanazione, a seguito della quale sono stati eseguiti i primi test di reazione. Poiché per poter essere effettivamente attivo nei confronti della reazione di metanazione il nichel presente nel catalizzatore deve trovarsi in forma metallica, informazioni preliminari sulla riducibilità del campione commerciale sono state ottenute attraverso analisi TPR (*Temperature Programmed Reduction*). La caratterizzazione è stata effettuata su 0.030 g di campione mediante una strumentazione TPD/R/O 1100 (Thermo Fisher Scientific), utilizzando una miscela al 5 vol% di H₂ in azoto e una velocità di riscaldamento da 40 °C a 950 °C pari a 30 °C min⁻¹. Il profilo TPR evidenzia come, nelle condizioni di analisi, un significativo consumo di idrogeno si verifichi a temperature maggiori di 380 °C, con un picco principale il cui massimo si trova a circa 580 °C (Figura 3.14). L'elevata temperatura alla quale si verifica la riduzione dell'ossido di nichel è chiaramente riconducibile alla presenza di forti interazioni NiO-Al₂O₃, probabilmente favorite da elevate dispersioni della fase attiva.

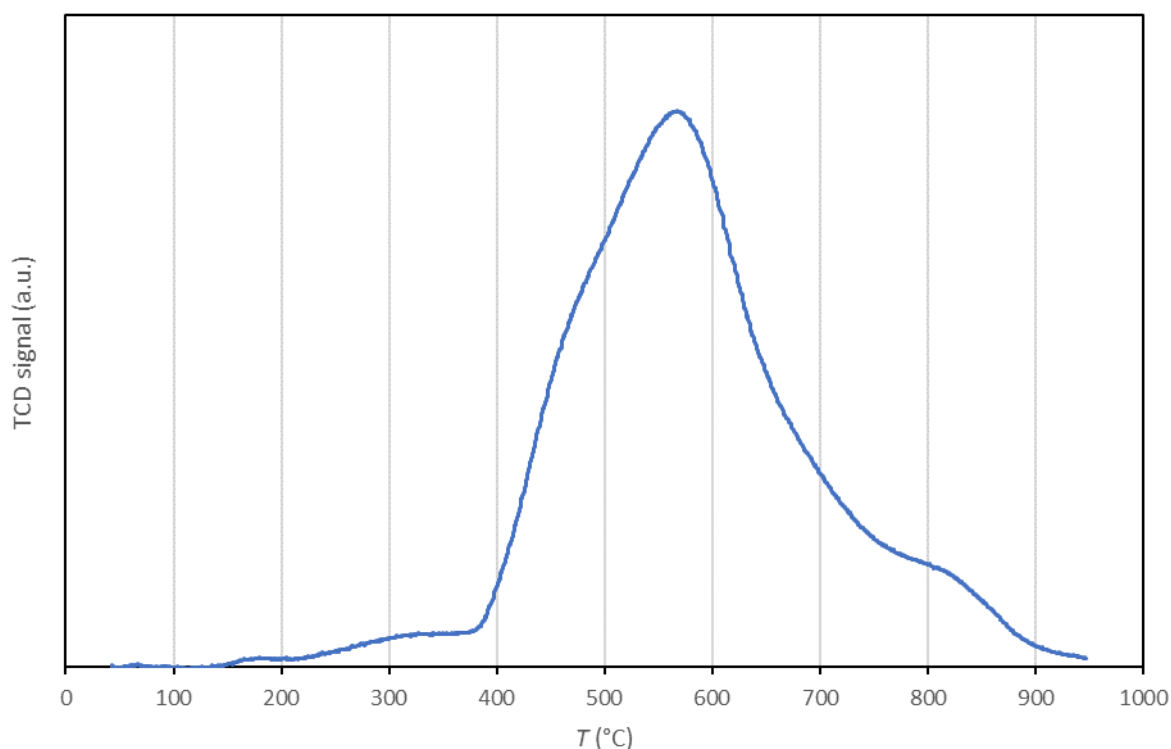


Figura 3.14 - Profilo H₂-TPR del catalizzatore commerciale a base di NiO-Al₂O₃ (JW-RK9).

Sulla base delle informazioni ottenute dall'analisi TPR, a monte della reazione, il catalizzatore è stato ridotto con H₂ puro (225 NmL min⁻¹) per 2 h a 400 °C, temperatura scelta al fine di valutare l'attività del catalizzatore previo pretrattamento con idrogeno in condizioni non troppo severe. Inoltre, tale valore è limitato a circa 400 °C, temperatura massima di esercizio in vista di un futuro utilizzo sull'unità pilota P2G/L; a tal fine si è optato nel limitare alla stessa temperatura di attivazione anche sull'impianto da banco. Nonostante le condizioni di riduzione relativamente blande, il catalizzatore si è rivelato altamente attivo, con valori di conversione molto vicini al 90 mol% e selettività a metano maggiori del 99 mol% (presenti piccole quantità di CO).

Un primissimo test di metanazione è stato condotto a 300 °C e pressione atmosferica, utilizzando 0.75 g di catalizzatore commerciale opportunamente miscelato fisicamente con 2 g di α -Al₂O₃ (materiale inerte), alimentando una miscela di reazione costituita da CO₂ (18 mol%), H₂ (72 mol%) e N₂ (10 mol%) ad una velocità spaziale (GHSV) pari a 72,000 NmL h⁻¹ g_{cat}⁻¹. In seguito all'invio dell'alimentazione, si è inoltre osservato un rapido aumento della temperatura (misurata sul letto catalitico) fino a ca. 360 °C, causato dalla forte esotermicità della reazione di idrogenazione. La temperatura è risultata quindi diminuire molto lentamente fino a ca. 335 °C, indicando una scarsa capacità del sistema reattore-forno nel garantire un efficace scambio termico con l'*hot-box* che sia in grado di smaltire l'elevata quantità di calore sviluppato durante la reazione.

Con la stessa porzione di catalizzatore si è quindi proceduto a realizzare un secondo test di reazione, caratterizzato dalla stessa velocità spaziale del test precedente (72,000 NmL h⁻¹ g_{cat}⁻¹) ma con una temperatura iniziale pari a 225 °C, selezionata in maniera tale da valutare l'attività in condizioni di reazione cineticamente più sfavorevoli. Nonostante un valore iniziale di conversione pari a ca. il 22 mol% (a 225 °C), il calore sviluppato dalla reazione è risultato comunque sufficiente a determinare un rapido innalzamento della temperatura fino a 330 °C (dopo circa 20 minuti di reazione), risultando pressoché stabile per le successive 2 h

di conduzione del test. Come atteso, in concomitanza con l'innalzamento della temperatura si è inoltre registrato un aumento della conversione di CO₂ fino a circa l'89 mol% (a 330 °C).

I risultati ottenuti in via preliminare hanno evidenziato come il catalizzatore commerciale risulti essere altamente attivo nei confronti della reazione di metanazione di CO₂ nonostante un pretrattamento riduttivo a temperature non troppo elevate (400 °C). Per ciò che riguarda la gestione del processo invece si sono riscontrate alcune problematiche relative al controllo della temperatura, che in seguito all'invio dell'alimentazione sembra essere significativamente influenzata dall'esotermicità della reazione. A questo proposito lo studio preliminare è proseguito adottando opportuni accorgimenti per una migliore gestione del processo, quali l'abbassamento della temperatura dell'*hot box* – per favorire lo scambio termico con il sistema reattore/forno – e lavorare in condizioni che consentano un minor sviluppo di calore, ad esempio aumentando la velocità spaziale (per abbassare la conversione) oppure mantenendo la stessa GHSV ma diminuendo proporzionalmente la portata di alimentazione e la quantità di catalizzatore.

La Tabella 3.8 riporta i primi risultati dello studio di ottimizzazione della gestione dell'esotermicità della reazione, e riassume i valori di conversione della CO₂ ottenuti a pressione atmosferica, per le temperature di 225, 250, 275, 300, 325 e 350 °C, e ottenuti alle pressioni di 10 e 20 bar per le temperature di 300 e 325 °C. La tabella riporta anche i risultati ottenuti dai test in cui la reazione è stata condotta a una velocità spaziale minore.

Tabella 3.8 - Condizioni operative e risultati catalitici in termini di conversione della CO₂ nello studio di gestione dell'esotermicità della reazione.

Nome test	GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	T (°C)	P (barg)	X _{CO₂} (%)
CH4_01	70,000	225	0	10.85
CH4_01	70,000	250	0	23.35
CH4_02	70,000	275	0	65.91
CH4_02	70,000	300	0	86.15
CH4_02	70,000	325	0	88.69
CH4_02	70,000	350	0	88.44
CH4_03	70,000	300	10	96.21
CH4_03	70,000	325	10	95.93
CH4_03	70,000	300	20	96.69
CH4_03	70,000	325	20	96.93
CH4_04	60,000	250	0	28.41
CH4_04	60,000	275	0	77.08
CH4_04	60,000	300	0	86.61

Gli stessi dati sono stati poi elaborati graficamente e riportati nelle Figure 3.15 e 3.16, che mostrano, rispettivamente, l'effetto di una variazione di pressione e l'effetto di una variazione della velocità spaziale sulla reazione di metanazione a parità di temperatura.

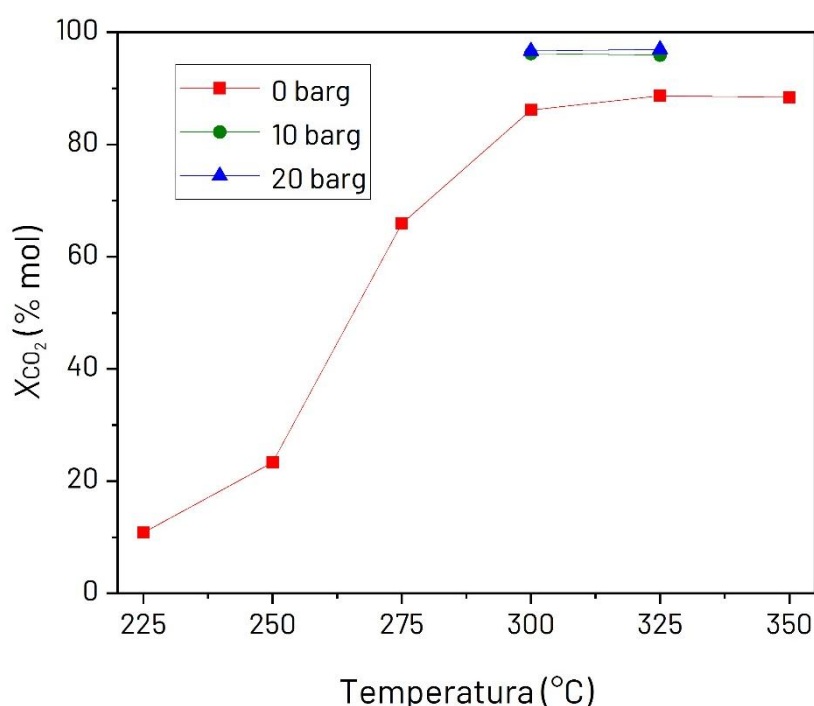


Figura 3.15 - Effetto della variazione della temperatura e della pressione sulla conversione della CO₂ per il catalizzatore commerciale di metanazione (JW-RK9; ZR-CATALYSTS CO, LTD).

La conversione di CO₂ in funzione della temperatura nell'intervallo da 225 °C a 350 °C, e in funzione della pressione nell'intervallo da atmosferica a 20 barg, è riportata in Figura 3.15. Questa mostra un andamento sigmoidale della conversione della CO₂ in funzione della temperatura; a pressione atmosferica, la conversione cresce all'aumentare della temperatura fino a stabilizzarsi a un *plateau* a circa 310 °C con valori di conversione che partono da un minimo di circa 11 mol% sino a raggiungere un massimo a 88.7 mol%. L'ulteriore aumento di temperatura fino a 350 °C non porta alcun miglioramento della conversione. Per tale motivo l'ulteriore studio dell'effetto della pressione è stato condotto nell'intervallo di temperatura compreso tra 300 e 325 °C. Nella medesima Figura 3.15 è riportato l'andamento della conversione della CO₂ in funzione della pressione. Come si nota dall'andamento riportato, vi è un incremento della resa di conversione con la pressione, come atteso per una reazione che procede con la riduzione del numero di moli gassose. Il risultato mostra come la pressione di 10 barg sia la pressione ideale di reazione per questa tipologia di catalizzatore, raggiungendo di fatto l'equilibrio. L'aumento di pressione da 10 a 20 barg non sembra portare a evidenti vantaggi in termini di conversione della CO₂; in queste condizioni operative, le differenze non sono più visibili in quanto ci si allontana dal regime cinetico. Tuttavia, l'attività catalitica alla pressione di 10 barg risulta elevata, raggiungendo valori di 96.2 mol% in termini di conversione della CO₂.

L'effetto della velocità spaziale sulla conversione della CO₂ è stato investigato nell'intervallo 60,000-70,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ e il risultato mostrato nella Figura 3.16. Nell'intervallo di temperatura 250-300 °C e pressione atmosferica, si osserva un andamento crescente della conversione della CO₂ per entrambe le velocità spaziali, che passano da un minimo compreso tra 23 e 28 mol%, sino a un massimo di circa 86.5%. Come atteso, una velocità spaziale maggiore equivale a un tempo di contatto ridotto tra il catalizzatore e il gas reagente risultando in una quantità inferiore di gas assorbita sul catalizzatore risultando a sua volta in un

abbassamento della conversione. È possibile, tuttavia, osservare come alla temperatura di 300 °C, l'effetto dell'aumento di velocità spaziale non porti ad un aumento dei valori di conversione di CO₂ che si stabilizzano a circa l'86.5 mol%.

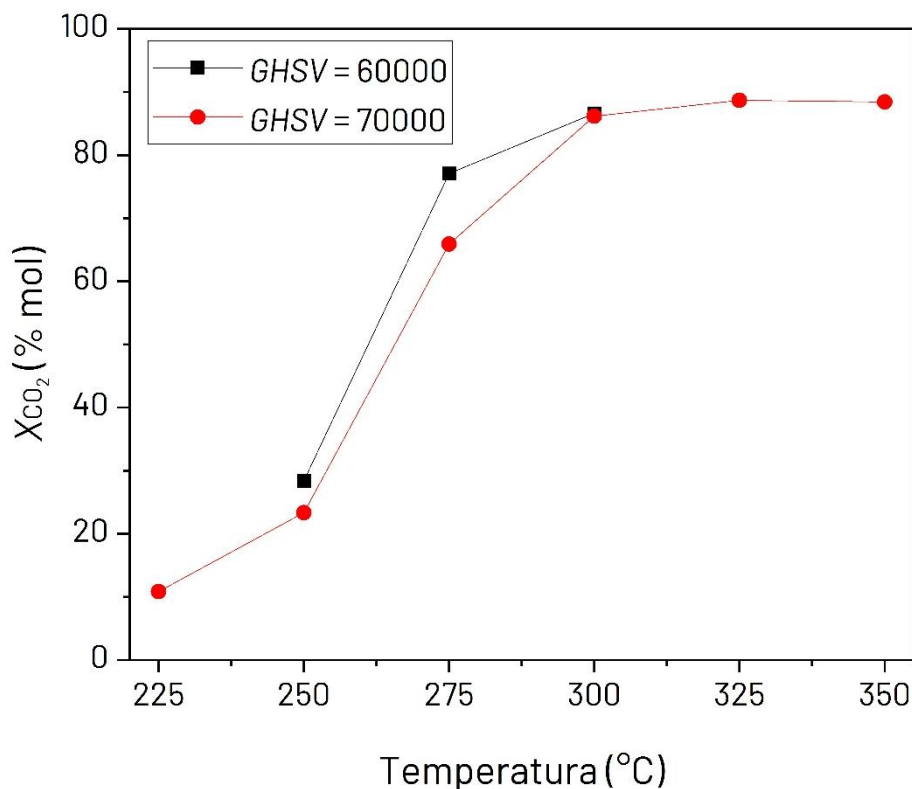


Figura 3.16 – Effetto della variazione della temperatura e della velocità spaziale sulla conversione della CO₂ per il catalizzatore commerciale di metanazione (JW-RK9; ZR-CATALYSTS CO, LTD).

3.3.2 Impostazione della campagna sperimentale con il catalizzatore commerciale

Una volta appurata la corretta capacità, da parte del controllore dell'impianto da banco XtL, di gestire adeguatamente la temperatura del sistema "forno-reattore" nonostante il forte carattere esotermico della reazione di metanazione, si è deciso di proseguire l'attività sperimentale eseguendo uno *screening* delle possibili condizioni operative, temperatura, pressione e velocità spaziale, applicabili alla reazione di metanazione, utilizzando prima il catalizzatore commerciale a base di Ni (JW-RK9; ZR-CATALYSTS CO, LTD). L'attività si è focalizzata poi su catalizzatori a base di Ni e Ce sintetizzati presso l'Università degli Studi di Cagliari (i cui metodi di preparazione sono stati riportati in dettaglio nel report tecnico finale della linea LA 2.25).

In Tabella 3.9 è schematizzata l'impostazione della campagna sperimentale con i catalizzatori suddetti.

Sono state eseguite due serie di prove a due differenti velocità spaziali (GHSV): 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ e 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Per ogni velocità spaziale investigata sono state indagate le temperature comprese tra 250 °C e 350 °C a intervalli di 25 °C alle pressioni di 0, 5 e 10 barg.

Per quanto riguarda la metodica analitica utilizzata, un'attenta analisi del processo di metanazione ha evidenziato come i test catalitici possano essere monitorati attraverso la stessa procedura gascromatografica adottata nel corso delle sperimentazioni finalizzate alla

conversione di CO₂ a metanolo. Rispetto a quest'ultima, tuttavia, si è proceduto ad aggiornare la calibrazione del metano al fine di poterlo quantificare in concentrazioni fino al 60% v/v, valore determinato tenendo conto delle elevate conversioni di CO₂ attese durante il processo. La calibrazione del metano è stata eseguita attraverso l'utilizzo di bombole stechiometriche certificate al fine di accordarsi alle concentrazioni di metano attese in base alle possibili conversioni ottenibili.

Tabella 3.9 - Condizioni operative dello *screening* realizzato in questa campagna sperimentale sulla metanazione con i catalizzatori: commerciale e *home-made*.

GHSV = 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹	GHSV = 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹
Portata volumetrica = 300 NmL min ⁻¹	Portata volumetrica = 300 NmL min ⁻¹
Massa catalizzatore = 0.240 g	Massa catalizzatore = 0.072 g
Temperatura = 250 °C ÷ 350 °C (intervalli di 25 °C)	Temperatura = 250 °C ÷ 350 °C (intervalli di 25 °C)
Pressione = 0 barg, 5 barg e 10 barg	Pressione = 0 barg, 5 barg e 10 barg

La sperimentazione ha riguardato, inizialmente, lo studio delle prestazioni catalitiche del catalizzatore commerciale nei confronti del processo di conversione di CO₂ a metano. Negli esperimenti, il catalizzatore commerciale a base di NiO-Al₂O₃ è stato caricato all'interno del reattore, come descritto nel Paragrafo 3.1, e ridotto *in-situ* a 400 °C per 2 h in corrente di idrogeno puro a pressione atmosferica. Le reazioni sono state condotte alle temperature di 250, 275, 300, 325, e 350 °C per 4 h ciascuna, alla pressione di 0 barg, 5 barg e 10 barg. Al fine di efficientare i tempi, tutte le temperature sono state testate in un'unica prova catalitica. La quantità di catalizzatore utilizzata è stata pari a 0.240 g e 0.072 g per i test condotti a GHSV di 75,000 e 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹, rispettivamente. La miscela reagente, di composizione molare 10% N₂, 72% H₂ e 18% CO₂ (rapporto molare H₂/CO₂ = 4 mol mol⁻¹) è stata ottenuta a partire da bombole di gas puri. Per evitare eventuali problemi al gascromatografo, l'acqua prodotta dalla reazione è stata recuperata dal separatore dell'impianto XtL prima dell'analisi. Ogni prova è stata condotta mantenendo inalterate le condizioni operative di pressione e velocità spaziale. La Tabella 3.10 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 (X_{CO₂}) e di selettività al metano (S_{CH₄}). In totale sono state effettuate sei prove, i test sperimentali sono stati nominati con numeri progressivi e nel nome della prova sono indicati: il catalizzatore testato, la pressione (0, 5 e 10) e la velocità spaziale espressa in NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ dove K indica un fattore moltiplicativo di 1000 (ad esempio la prova CH4_01_COMM_0_75K si riferisce alla prima prova di conversione della CO₂ a metano (CH4_01) effettuata con il catalizzatore commerciale (COMM), alla pressione di 0 barg (0) e alla velocità spaziale di 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ (75K).

Tabella 3.10 - Risultati catalitici della reazione di idrogenazione della CO₂ a metano su catalizzatore commerciale (JW-RK9, ZR-CATALYSTS CO, LTD).

Nome test	GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	P (barg)	T (°C)	X _{CO₂} (%)	S _{CH₄} (%)
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

Nome test	GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	P (barg)	T (°C)	X _{CO₂} (%)	S _{CH₄} (%)
CH4_06_COMM_10_250K	250,000	10	350	91.07	100.00

I dati di conversione, riportati in Tabella 3.10, sono stati poi elaborati graficamente e la Figura 3.17 riporta il confronto completo della conversione della CO₂ in funzione della temperatura per le due serie di prove condotte alle GHSV 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ e 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹, a tre differenti pressioni e alle temperature comprese tra 250 °C e 350 °C a intervalli di 25 °C.

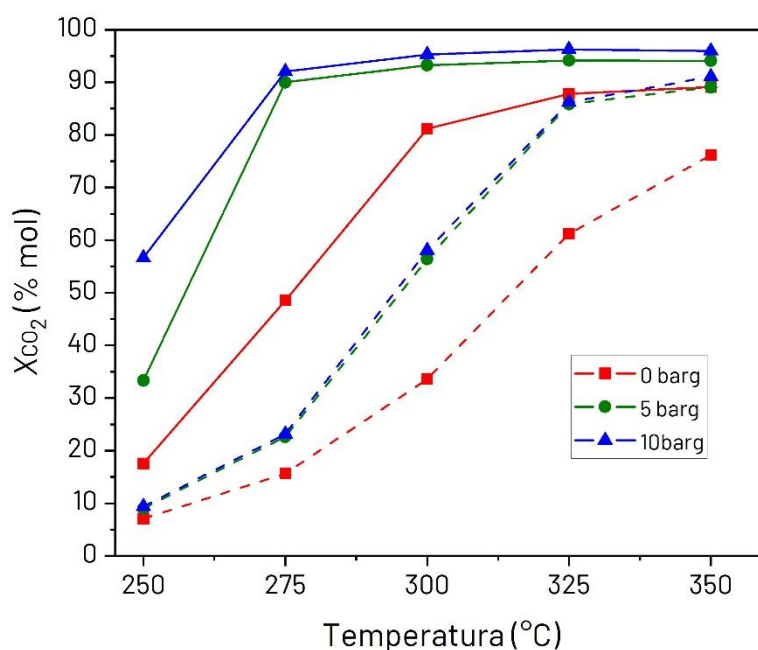


Figura 3.17 - Confronto della conversione della CO₂ in funzione della temperatura alle pressioni di 0 barg, 5 barg e 10 barg e alle velocità spaziali di 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ (linea continua) e di 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ (linea tratteggiata), per il catalizzatore commerciale (JW-RK9, ZR-CATALYSTS CO, LTD).

Dalla Figura 3.17 si osserva che per entrambe le GHSV e alle tre pressioni investigate, le conversioni della CO₂ mostrano un andamento crescente all'aumentare della temperatura. Come atteso, una velocità spaziale minore equivale a un tempo di contatto maggiore tra il catalizzatore e il gas reagente risultando in una quantità maggiore di gas assorbita sul catalizzatore e traducendosi in un aumento della conversione finale. Per quanto riguarda la serie di reazioni condotte alla velocità spaziale di 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹, dalla Figura 3.17 si evince che la conversione della CO₂ aumenta all'aumentare della temperatura; è utile mettere in evidenza che questo andamento è lo stesso per tutte e tre le pressioni investigate. Le conversioni della CO₂ alla pressione di 5 barg e 10 barg sono superiori rispetto a quelle ottenute alla pressione di 0 barg per temperature maggiori a 250 °C; pertanto, alla GHSV di 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ la reazione di metanazione è favorita a pressione più alta di quella atmosferica, a parità di condizioni operative. Le conversioni della CO₂ ottenute a 5 barg sono praticamente confrontabili con quelle ottenute a 10 barg alle stesse temperature, suggerendo perciò che un aumento di pressione oltre i 5 barg non comporta significativi aumenti della conversione della CO₂.

Per quanto riguarda la serie di reazioni condotte alla velocità spaziale di 75,000 NmL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$, dalla Figura 3.17 si osserva che, anche a questa GHSV, la conversione della CO_2 ha un andamento crescente all'aumentare della temperatura e tende a stabilizzarsi a temperature superiori a 300 °C. Le conversioni della CO_2 a 10 barg e 5 barg sono superiori rispetto a quelle ottenute a 0 barg alle stesse temperature; la reazione di metanazione è, ancora una volta, favorita a pressione più elevata rispetto a quella atmosferica, a parità di condizioni operative. Alla temperatura di 250 °C, la conversione della CO_2 a 5 barg (33.34%) è più bassa rispetto a quella ottenuta a 10 barg (56.65%); tuttavia, a temperature superiori a 275 °C le conversioni della CO_2 ottenute a 5 barg sono quasi confrontabili con quelle ottenute a 10 barg; un ulteriore aumento della pressione da 5 barg a 10 barg non comporta grandi benefici.

In generale, il confronto fra le due serie di prove condotte alle due GHSV di 75,000 NmL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$ e 250,000 NmL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$, mostra che nell'intervallo delle temperature più alte (325-350 °C) la pressione migliora le condizioni sfavorevoli dell'alta GHSV: le conversioni della CO_2 ottenute alla temperatura di 350 °C e alla massima pressione investigata, 10 barg, sono 91.07% e 95.99% alle GHSV di 250,000 NmL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$ e di 75,000 NmL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$, rispettivamente. La reazione è favorita da un aumento della pressione fino a 5 barg, per entrambe le GHSV investigate, tuttavia, un ulteriore aumento a 10 barg non comporta benefici significativi neppure ad alte velocità spaziali. È interessante notare che alla GHSV di 75,000 NmL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$, già a pressione atmosferica, a temperature di 325 °C e 350 °C si ottengono selettività al metano del 100%, e a 350 °C i valori di conversione della CO_2 sono già nell'ordine del 90% (Tabella 3.10).

Il catalizzatore commerciale, testato in tutte le condizioni operative investigate, ha mostrato un'alta selettività a metano in particolare alla GHSV di 75,000 NmL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$ (Tabella 3.10).

3.3.3 Studio dei catalizzatori "home-made" a base NiCe

Il gruppo di Chimica Industriale dell'Università degli Studi di Cagliari dopo aver definito le opportune formulazioni e metodiche di preparazione dei catalizzatori, ha effettuato la sintesi, la caratterizzazione chimico-fisica e lo *screening* preliminare su un microimpianto a pressione atmosferica di nuovi sistemi catalitici a base di Ni supportato. I catalizzatori più promettenti sono stati testati sull'impianto da banco XtL presso Sotacarbo. Nello specifico, sono stati testati due catalizzatori a base di Ni e Ce, aventi differente rapporto Ni:Ce, rispettivamente di 1.0 e 3.0.

Lo *screening* su questi catalizzatori è stato eseguito nelle medesime condizioni operative delle prove effettuate con il catalizzatore commerciale, seguendo lo schema riportato in Tabella 3.9. Per i test, il catalizzatore *home-made* a base di Ni e Ce è stato caricato all'interno del reattore, come descritto nel Paragrafo 3.1, e ridotto *in-situ* a 400 °C per 2 h in corrente di idrogeno puro a pressione atmosferica. Le reazioni sono state condotte alle temperature di 250, 275, 300, 325, 350 °C per 4 h ciascuna, alla pressione costante di 0 barg, 5 barg e 10 barg. Tutte le temperature sono state testate in un'unica prova catalitica. La quantità di catalizzatore utilizzato è stata pari a 0.240 g e 0.072 g per i test condotti a GHSV di 75,000 e 250,000 NmL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$, rispettivamente. La miscela reagente, di composizione molare 10% N_2 , 72% H_2 e 18% CO_2 (rapporto molare $H_2/CO_2 = 4 \text{ mol mol}^{-1}$) è stata ottenuta a partire da bombole di gas puri. Per evitare eventuali problemi al gascromatografo, l'acqua prodotta dalla reazione è stata raccolta nel separatore dell'impianto XtL prima dell'analisi. Ogni prova è stata condotta mantenendo inalterate le condizioni operative di pressione e velocità spaziale.

Le Tabelle 3.11 e 3.12 riepilogano tutte le prove che sono state effettuate con il catalizzatore NiCe_1.0 e NiCe_3.0 alle diverse condizioni operative e riportano i risultati catalitici ottenuti in termini di conversione della CO_2 (X_{CO_2}) e di selettività al metano (S_{CH_4}). Sono state effettuate sei prove per ciascun catalizzatore, per un totale di 12 prove. I test sperimentali sono stati

nominati con numeri progressivi e nel nome della prova sono indicati: il catalizzatore testato, la pressione (0, 5 e 10 barg) e la velocità spaziale espressa in $\text{NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ dove K indica un fattore moltiplicativo di 1000 (ad esempio la prova CH4_01_NC1_0_75K si riferisce alla prima prova di conversione della CO₂ a metano (CH4_01) effettuata con il catalizzatore NiCe_1.0 (NC1), alla pressione di 0 barg (0) e alla velocità spaziale di 75000 $\text{NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ (75K).

Tabella 3.11 - Risultati catalitici della reazione di idrogenazione della CO₂ a metano su catalizzatore *home-made* NiCe_1.0.

Nome test	GHSV ($\text{NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	P (barg)	T (°C)	X _{CO₂} (%)	S _{CH₄} (%)
CH4_01_NC1_0_75K	75,000	0	250	61.29	99.98
CH4_01_NC1_0_75K	75,000	0	275	87.85	100.00
CH4_01_NC1_0_75K	75,000	0	300	90.37	100.00
CH4_01_NC1_0_75K	75,000	0	325	90.97	100.00
CH4_01_NC1_0_75K	75,000	0	350	90.40	100.00
CH4_02_NC1_5_75K	75,000	5	250	66.84	100.00
CH4_02_NC1_5_75K	75,000	5	275	91.62	100.00
CH4_02_NC1_5_75K	75,000	5	300	93.74	100.00
CH4_02_NC1_5_75K	75,000	5	325	94.81	100.00
CH4_02_NC1_5_75K	75,000	5	350	94.92	100.00
CH4_03_NC1_10_75K	75,000	10	250	18.89	100.00
CH4_03_NC1_10_75K	75,000	10	275	76.43	100.00
CH4_03_NC1_10_75K	75,000	10	300	92.01	100.00
CH4_03_NC1_10_75K	75,000	10	325	94.43	100.00
CH4_03_NC1_10_75K	75,000	10	350	95.33	100.00
CH4_04_NC1_0_250K	250,000	0	250	12.93	96.91
CH4_04_NC1_0_250K	250,000	0	275	39.11	98.51
CH4_04_NC1_0_250K	250,000	0	300	79.04	99.98
CH4_04_NC1_0_250K	250,000	0	325	84.69	100.00
CH4_04_NC1_0_250K	250,000	0	350	86.12	100.00
CH4_05_NC1_5_250K	250,000	5	250	14.01	99.41
CH4_05_NC1_5_250K	250,000	5	275	84.96	99.99
CH4_05_NC1_5_250K	250,000	5	300	90.79	100.00
CH4_05_NC1_5_250K	250,000	5	325	92.42	100.00
CH4_05_NC1_5_250K	250,000	5	350	93.26	100.00

Nome test	GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	P (barg)	T (°C)	X _{CO₂} (%)	S _{CH₄} (%)
CH4_06_NC1_10_250K	250,000	10	250	15.99	99.96
CH4_06_NC1_10_250K	250,000	10	275	86.61	99.99
CH4_06_NC1_10_250K	250000	10	300	90.21	100.00
CH4_06_NC1_10_250K	250,000	10	325	92.83	100.00
CH4_06_NC1_10_250K	250,000	10	350	93.87	100.00

Tabella 3.12 - Risultati catalitici della reazione di idrogenazione della CO₂ a metano su catalizzatore *home-made* NiCe_3.0.

Nome test	GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	P (barg)	T (°C)	X _{CO₂} (%)	S _{CH₄} (%)
CH4_01_NC3_0_75K	75,000	0	250	88.79	100.00
CH4_01_NC3_0_75K	75,000	0	275	91.49	99.99
CH4_01_NC3_0_75K	75,000	0	300	92.70	100.00
CH4_01_NC3_0_75K	75,000	0	325	92.63	100.00
CH4_01_NC3_0_75K	75,000	0	350	91.60	100.00
CH4_02_NC3_5_75K	75,000	5	250	93.88	100.00
CH4_02_NC3_5_75K	75,000	5	275	95.77	100.00
CH4_02_NC3_5_75K	75,000	5	300	96.55	100.00
CH4_02_NC3_5_75K	75,000	5	325	96.55	100.00
CH4_02_NC3_5_75K	75,000	5	350	95.91	100.00
CH4_03_NC3_10_75K	75,000	10	250	94.61	100.00
CH4_03_NC3_10_75K	75,000	10	275	95.76	100.00
CH4_03_NC3_10_75K	75,000	10	300	96.78	100.00
CH4_03_NC3_10_75K	75,000	10	325	96.75	100.00
CH4_03_NC3_10_75K	75,000	10	350	96.58	100.00
CH4_04_NC3_0_250K	250,000	0	250	17.57	98.14
CH4_04_NC3_0_250K	250,000	0	275	67.64	99.74
CH4_04_NC3_0_250K	250,000	0	300	84.93	100.00
CH4_04_NC3_0_250K	250,000	0	325	87.78	100.00
CH4_04_NC3_0_250K	250,000	0	350	88.41	99.99
CH4_05_NC3_5_250K	250,000	5	250	16.63	99.18

Nome test	GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	P (barg)	T (°C)	X _{CO₂} (%)	S _{CH₄} (%)
CH4_05_NC3_5_250K	250,000	5	275	90.69	99.99
CH4_05_NC3_5_250K	250,000	5	300	93.38	100.00
CH4_05_NC3_5_250K	250,000	5	325	94.70	100.00
CH4_05_NC3_5_250K	250,000	5	350	94.95	100.00
CH4_06_NC3_10_250K	250,000	10	250	11.98	99.48
CH4_06_NC3_10_250K	250,000	10	275	91.36	99.99
CH4_06_NC3_10_250K	250,000	10	300	94.65	99.99
CH4_06_NC3_10_250K	250,000	10	325	95.83	99.99
CH4_06_NC3_10_250K	250,000	10	350	95.76	99.99

I dati di conversione riportati nella Tabella 3.11 e nella Tabella 3.12 sono stati poi elaborati graficamente e mostrati in Figura 3.18 e in Figura 3.19, rispettivamente. La Figura 3.18 riporta il confronto completo della conversione della CO₂ in funzione della temperatura per le due serie di prove condotte alle due GHSV, 75,000 e 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹, a tre differenti pressioni e alle temperature comprese tra 250 °C e 350 °C a intervalli di 25 °C, sul catalizzatore *home-made* NiCe_1.0.

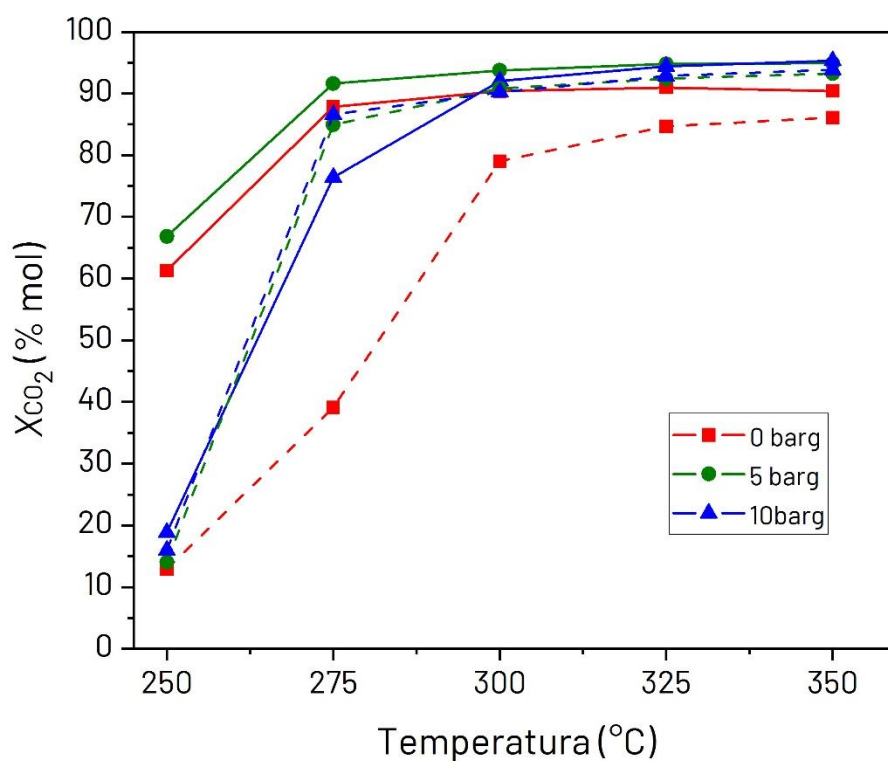


Figura 3.18 - Confronto della conversione della CO₂ in funzione della temperatura alle pressioni di 0 barg, 5 barg e 10 barg e alle velocità spaziali di 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ (linea continua) e di 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ (linea tratteggiata), per il catalizzatore *home-made* NiCe_1.0.

Per la serie di reazioni condotte alla velocità spaziale di $250,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, dalla Figura 3.18 si evince che la conversione della CO_2 aumenta all'aumentare della temperatura e tende a stabilizzarsi a temperature superiori a 300°C , per tutte e tre le pressioni investigate. Le conversioni della CO_2 più alte sono state ottenute a pressioni superiori a quella atmosferica e temperature maggiori di 250°C ; tuttavia, pressioni superiori a 5 barg non apportano ulteriori benefici alla conversione della CO_2 , come si osserva dagli andamenti sovrapponibili delle conversioni a 5 e 10 barg.

Per quanto riguarda la serie di reazioni condotte alla velocità spaziale di $75,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, dalla Figura 3.18 si osserva che, anche a questa *GHSV*, la conversione della CO_2 ha un andamento crescente all'aumentare della temperatura e tende a stabilizzarsi a temperature superiori a 300°C per tutte e tre le pressioni investigate. A temperature superiori a 300°C , le conversioni della CO_2 a 5 e 10 barg sono simili fra loro e superiori a quelle ottenute a 0 barg; tuttavia, l'aumento della pressione da 5 a 10 barg non mostra evidenti benefici in termini di conversione della CO_2 . Alle temperature di 250°C e di 275°C , le conversioni della CO_2 a 0 barg sono più basse rispetto a quelle a 5 barg ma più alte rispetto a quelle ottenute a 10 barg. Dalla Tabella 3.11, è interessante notare come, a tutte le temperature e pressioni esaminate si ottengono selettività al metano dell'ordine del 100%.

Nell'insieme, le due serie di prove condotte alle due *GHSV*, $75,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $250,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, mostrano che nell'intervallo delle alte temperature ($325\text{--}350^\circ\text{C}$) la pressione migliora le condizioni sfavorevoli dell'alta *GHSV*: le conversioni della CO_2 ottenute alla temperatura di 350°C e alla pressione di 10 barg sono 93.87% e 95.33% alle *GHSV* di $250,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e di $75,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, rispettivamente. Per entrambe le *GHSV* investigate, la reazione è favorita da un aumento della pressione fino a 5 barg, tuttavia un ulteriore aumento a 10 barg, anche a più elevate velocità spaziali, non comporta benefici significativi. Da notare come alla *GHSV* di $75,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, già a pressione atmosferica e a temperature superiori a 300°C si ottengono selettività al metano del 100%, con relativi valori di conversione nell'ordine del 90%.

Il catalizzatore *home-made* NiCe_1.0, in tutte le condizioni operative investigate, ha mostrato un'alta selettività a metano, dell'ordine del 100%, in particolare alla *GHSV* di $75,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ già alla temperatura di 250°C (Tabella 3.11).

Nella Figura 3.19 è riportato il confronto completo della conversione della CO_2 in funzione della temperatura per le due serie di prove condotte alle *GHSV* di 75,000 e $250,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, a tre differenti pressioni e alle temperature comprese tra 250°C e 350°C a intervalli di 25°C , sul catalizzatore *home-made* NiCe_3.0 a più elevato rapporto molare.

Dalla Figura 3.19 si osserva che, alle tre pressioni investigate, alla *GHSV* di $250,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ le conversioni della CO_2 crescono all'aumentare della temperatura fino a stabilizzarsi ad un *plateau* a circa 310°C , mentre quelle ottenute a *GHSV* più bassa ($75,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) tendono a essere più stabili e con valori più alti già a 250°C . È infatti interessante osservare come le conversioni della CO_2 siano estremamente elevate perfino a partire dalla temperatura più bassa di 250°C con valori di 89% a 0 barg, 94% a 5 barg e 95% a 10 barg. Tali valori risultano essere circa sei volte più alti rispetto alla conversione ottenuta alla stessa temperatura e stesse pressioni per la velocità spaziale di $250,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Nell'intervallo di temperatura (275°C e 350°C) la pressione migliora le condizioni sfavorevoli dell'alta *GHSV*. La reazione è favorita da un aumento della pressione ad entrambe le *GHSV* investigate, come atteso per una reazione che procede con la riduzione del numero di moli gassose, eccetto per la reazione a 250°C alla *GHSV* di $250,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Il risultato mostra come la pressione di 5 barg sia la pressione ideale di reazione per questa tipologia di catalizzatore, raggiungendo di fatto l'equilibrio. L'aumento di pressione da 5 a 10 barg non

sembra portare evidenti vantaggi in termini di conversione della CO_2 per entrambe le *GHSV*, come si osserva dagli andamenti sovrapponibili delle conversioni.

Il catalizzatore *home-made* NiCe_3.0, testato in tutte le condizioni operative investigate, ha mostrato un'alta selettività a metano, dell'ordine del 100% (Tabella 3.12).

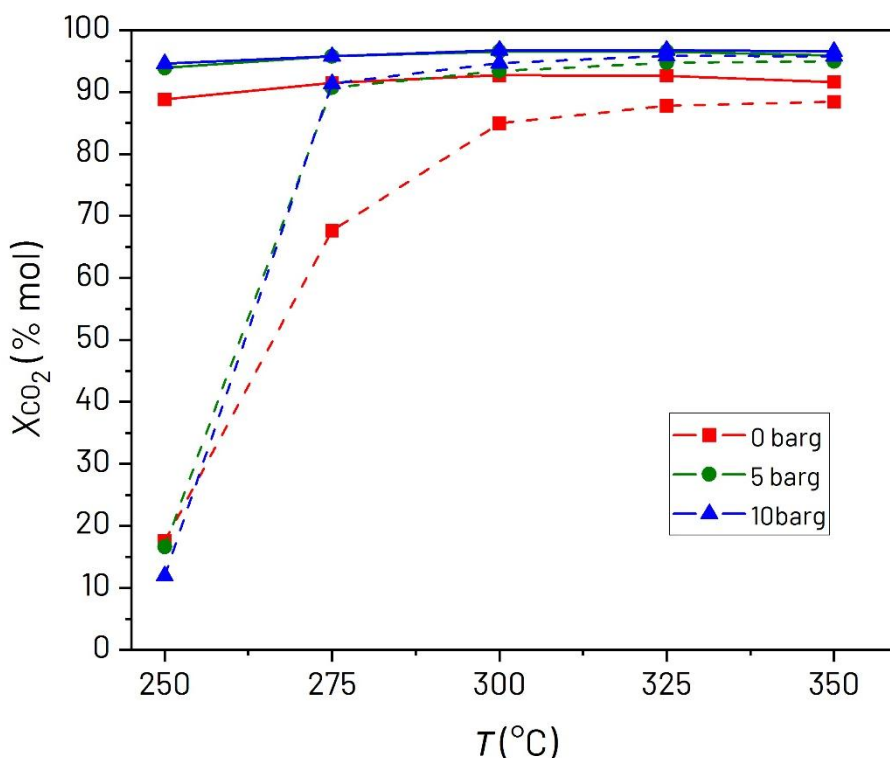


Figura 3.19 - Confronto della conversione della CO_2 in funzione della temperatura alle pressioni di 0 barg, 5 barg e 10 barg e alle velocità spaziali di $75,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (linea continua) e di $250,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (linea tratteggiata), per il catalizzatore *home-made* NiCe_3.0.

3.3.4 Confronto e discussione finale

L'obiettivo della ricerca è stato quello di sviluppare nuovi materiali per la reazione di idrogenazione catalitica della CO_2 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. Nella Figura 3.20 sono riportati i confronti dei test catalitici effettuati sui tre catalizzatori suddetti. I grafici mostrano l'effetto della variazione di temperatura (250°C - 350°C) e della pressione (0, 5 e 10 barg), sulla conversione della CO_2 , alle *GHSV* di $75,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Figura 3.20 a, c ed e) e di $250,000 \text{ NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Figura 3.20 b, d ed f).

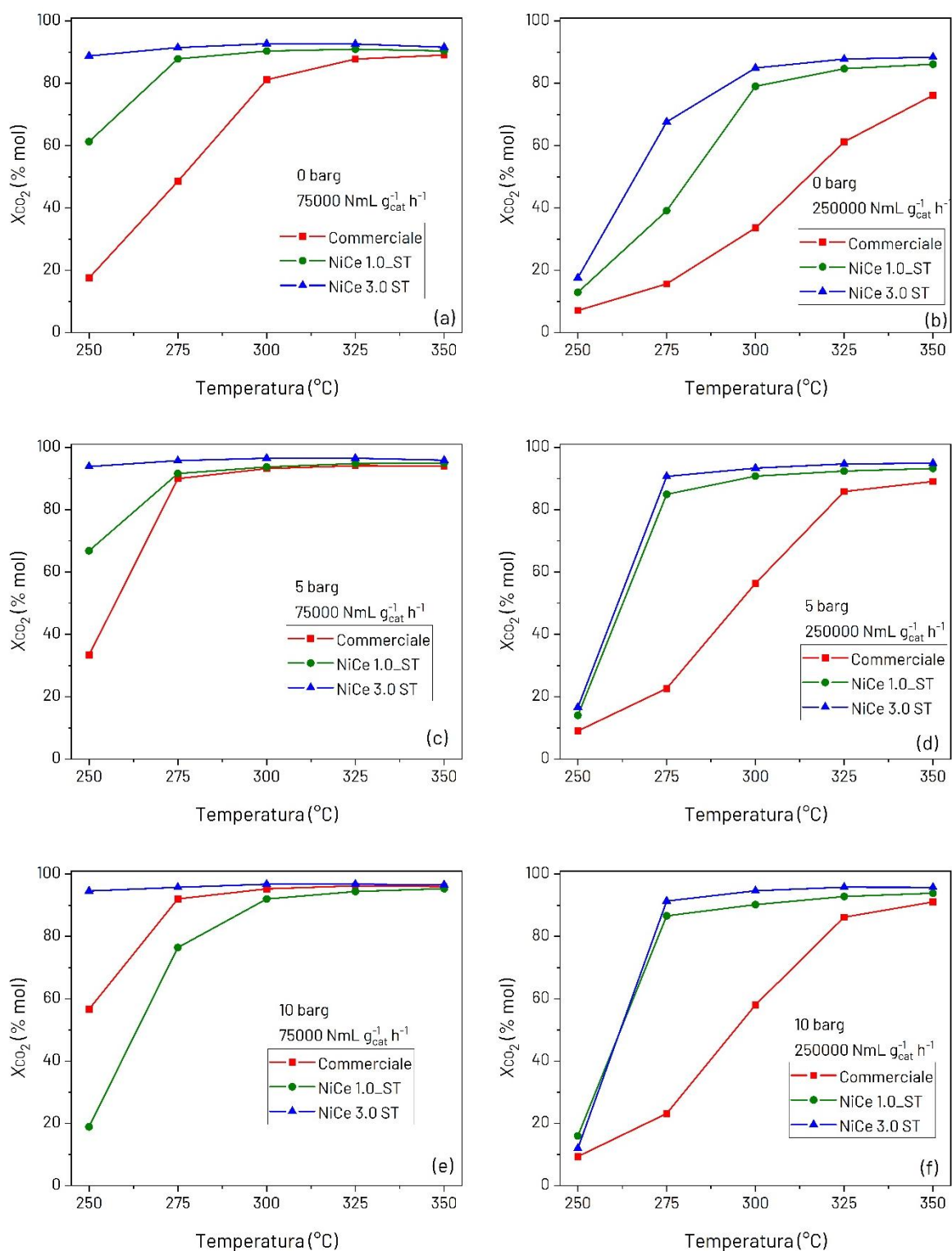


Figura 3.20 - Confronto della conversione della CO₂ in funzione della temperatura, per i catalizzatori commerciale (JW-RK9), NiCe_{1.0} e NiCe_{3.0}, a differente pressione e velocità spaziale: a) 0 barg e 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹; b) 0 barg e 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹; c) 5 barg e 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ 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. In particolare, alla velocità spaziale di 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹, già alla temperatura di 250 °C, si ottengono elevate conversioni a tutte le pressioni testate (88.8% a 0 barg, 93.9% a 5 barg e 94.6% a 10 barg)(Figura 3.20 a, c, e). L'ulteriore aumento di temperatura fino a 350 °C non porta alcun miglioramento della conversione. La pressione ideale di reazione, per questo tipo di catalizzatore, sembra essere 5 barg, tuttavia, anche a pressione atmosferica sono state ottenute elevate conversioni, da 88.8% a circa 92% a partire da 250 °C fino a 350 °C, rispettivamente. D'altra parte, l'aumento di pressione da 5 a 10 barg non sembra portare evidenti vantaggi in termini di conversione della CO₂(Figura 3.20 c, e). L'aumento della velocità spaziale a 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ porta ad una minore conversione della CO₂ sia alla pressione di 0 barg nell'intervallo di temperatura 250-325°C e sia alla pressione di 5 barg e 10 barg alla temperatura di 250 °C (Figura 3.20 b, d, f). Anche nel caso delle alte GHSV, la pressione di reazione ottimale è 5 barg, un aumento a 10 barg non apporta ulteriori benefici alla conversione della CO₂.

Il catalizzatore *home-made* avente rapporto NiCe_1.0 mostra conversioni della CO₂ tendenzialmente più basse rispetto a quelle ottenute con il catalizzatore a più elevato rapporto NiCe_3.0 che, tuttavia, tendono a convergere alle più alte temperature. Alla GHSV di 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹, la diminuzione della conversione si osserva in maniera più evidente alla pressione di 0 barg e di 5 barg alla temperatura di 250 °C e alla pressione di 10 barg nell'intervallo di temperatura di 250 -325 °C (Figure 3.20 a, c, e). Alla GHSV di 250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹, alla pressione di 5 e di 10 barg, le conversioni della CO₂, sebbene leggermente più basse, mostrano un andamento simile a quello ottenuto con il NiCe_3.0 per tutto l'intervallo di temperature investigato (Figura 3.20 d, f). Un diverso comportamento si osserva invece alla pressione atmosferica, infatti, solo alle alte temperature, circa 350 °C, le conversioni convergono con quelle ottenute con il NiCe_3.0, 86.12% e 88.41%, rispettivamente (Figura 3.20 b).

Il catalizzatore commerciale ha mostrato un comportamento analogo ai catalizzatori *home-made* solo in condizioni di reazione più "severe". In particolare, alla GHSV di 75,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹, alla pressione di 5 barg, il catalizzatore commerciale mostra un comportamento simile a quella del NiCe_1.0 a partire da 275 °C (Figura 3.20 c) e a quella del NiCe_3.0 a temperature superiori a 300 °C a 10 barg (Figura 3.20 e). Diverso, invece, il comportamento del catalizzatore commerciale a pressione atmosferica, le conversioni sono più basse rispetto a quelle ottenute con i catalizzatori *home-made* e crescono all'aumentare della temperatura fino a stabilizzarsi a temperature superiori a 325 °C, con valori di conversione che partono da un minimo di 17.5% sino a raggiungere un massimo di 89% (Figura 3.20 a). L'effetto della velocità spaziale influisce in maniera significativa sull'attività del catalizzatore commerciale che si è mostrata la più bassa fra i catalizzatori testati, a tutte le pressioni investigate. Una velocità spaziale maggiore (250,000 NmL g_{cat}⁻¹ h⁻¹) equivale a un tempo di contatto ridotto tra il catalizzatore e il gas reagente risultando in una quantità inferiore di gas assorbita sul catalizzatore traducendosi in un abbassamento della conversione.

4. Test sperimentali sull'impianto prototipale "P2G/L"

Nel presente capitolo vengono riportati i risultati relativi alle diverse attività condotte presso l'impianto prototipale P2G/L con lo scopo di testarne le prestazioni e studiare l'effetto della variazione delle variabili di processo su un impianto di scala pilota. Verrà effettuata in primo luogo una descrizione dell'impianto prototipale P2G/L dando un accenno delle sue caratteristiche principali e delle modalità operative impiegate durante un tipico test sperimentale. In secondo luogo, verranno descritte le più importanti modifiche impiantistiche realizzate durante l'evoluzione della campagna sperimentale al fine di ottimizzare l'impianto prototipale e migliorarne le prestazioni di processo.

Infine, verrà svolta un'analisi dei risultati ottenuti durante la campagna sperimentale con lo scopo di valutare l'influenza della variazione delle variabili di processo sulla distribuzione del calore prodotto durante l'evoluzione di reazioni esotermiche.

Durante i test catalitici le sezioni impiantistiche impiegate sono state le seguenti:

- linea di adduzione gas, pressurizzazione e miscelatore gas per la preparazione dell'alimentazione fresca;
- riscaldamento olio;
- reattore monotubolare;
- trappola per cere;
- separatori di alta e bassa pressione e condensatore;
- chiller;
- serbatoio di raccolta per prodotti polari;
- analisi gas (analizzatore *real-time* NDIR e gascromatografo);
- torcia;
- sistemi ausiliari (compressore aria della piattaforma pilota e alimentazione elettrica esterna).

Per i test catalitici svolti nella presente linea di attività si è optato per il caricamento e l'esercizio del reattore monotubolare da 7 m, costituito da un tubo di acciaio inossidabile flangiato alle due estremità. Le caratteristiche tecnico/operative del reattore sono riassunte in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 - Caratteristiche tecnico/operative di dettaglio del reattore monotubolare.

Materiale di costruzione	Acciaio inox SS316 e SS310
N° tubi	1
Volume reattore	6,800 cm ³
Lunghezza	6,615 mm
Diametro interno	35.1 mm
Modalità operativa	Isoterma
Temperatura massima	450 °C
Pressione massima	60 barg @350 °C o 30 barg @450 °C
Temperatura di progetto	510 °C
Pressione di progetto	80 barg

4.1 Gestione dell'impianto e condizioni operative

4.1.1 Caricamento del reattore

Il reattore è stato caricato seguendo procedure standardizzate. A titolo esemplificativo, la Figura 4.1 mostra alcune delle fasi di preparazione della miscela catalitica e le procedure seguite per il caricamento del catalizzatore nel reattore monotubolare (Figura 4.2). Al termine del caricamento, il reattore è stato serrato ed è stato condotto il *leak test*. La corretta procedura di caricamento del catalizzatore garantisce la riproducibilità della lunghezza del letto catalitico ed evita la segregazione del catalizzatore che potrebbe causare deviazioni dal comportamento di "plug-flow", ovvero creare il cosiddetto effetto-parete, e indurre percorsi preferenziali creando zone dove non avviene la reazione, ossia "dead zone". Tale procedura è di fondamentale importanza anche dal punto di vista della sicurezza per quanto riguarda la formazione di *hot-spot*, complicati da gestire e difficilmente rilevabili se non nelle immediate vicinanze delle termocoppie.



Figura 4.1 - Miscela catalitica di catalizzatore redox e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sinistra) e pesata del catalizzatore idrogenante (destra).



Figura 4.2 - Procedura di caricamento della miscela catalitica all'interno del reattore monotubolare.

4.1.2 Leak test

Durante le diverse campagne sperimentali è stato necessario più volte effettuare la procedura di carico e scarico del catalizzatore per esplorare diverse configurazioni del letto catalitico e per la sostituzione del catalizzatore e dell'inerte. A seguito della procedura di caricamento del catalizzatore e rimontaggio del reattore, sono state eseguite le prove di tenuta per assicurarsi dell'assenza di fughe di gas dalle flange del reattore e nelle diverse giunzioni e connessioni di questo al resto dell'impianto. Dal *software* di controllo viene inviata la miscela reagente al reattore impostando la pressione al *back pressure controller* fino ad un valore di test di circa + 5% del valore a cui si desidera condurre la prova catalitica. Al raggiungimento di tale valore, il reattore viene isolato a monte e a valle grazie all'ausilio di valvole di *bypass*. Il criterio utilizzato per verificare la presenza di un'eventuale fuga è stato quello di lasciare la linea isolata per circa 2-3 h verificando che la pressione - misurata sulla linea a valle del reattore - si fosse mantenuta attorno al valore di partenza. Trascorso il periodo di tempo stabilito, in assenza di cali di pressione la prova può considerarsi conclusa con esito positivo e dunque il sistema viene depressurizzato e ci si prepara alla conduzione della prova catalitica.

4.1.3 Attivazione del catalizzatore

Il catalizzatore commerciale appena caricato nel reattore è costituito dalla fase attiva inizialmente sotto forma di ossido di rame (forma nella quale non risulta chimicamente attiva). Al fine di attivarlo, la reazione di riduzione dell'ossido di rame a rame metallico è stata condotta a pressione atmosferica e a una temperatura compresa tra 250 e 260 °C inviando, per circa 1 h, una miscela costituita dal 10% mol di idrogeno e dal 90% mol di azoto. Questa fase risulta estremamente delicata, in quanto essendo la reazione di attivazione particolarmente esotermica viene sviluppata in maniera molto rapida una gran quantità di calore che viene asportata dall'olio diatermico. Durante questa fase è stato molto importante il monitoraggio della temperatura del reattore così da verificare l'eventuale presenza di picchi di temperatura dovuti alla possibile formazione di *hot-point* e della composizione della miscela in uscita dal reattore per valutare lo stato d'avanzamento della fase di attivazione. Nella fase iniziale (fase della reazione maggiormente esotermica) l'idrogeno inviato è stato completamente consumato dalla reazione di riduzione e, man mano che la reazione avanzava la quantità di idrogeno consumato andava via via diminuendo. Quando la concentrazione dell'idrogeno in uscita era pressoché uguale a quella in ingresso la reazione di attivazione del catalizzatore veniva considerata completata.

La Tabella 4.2 riporta un esempio dei principali parametri operativi applicati durante le prove catalitiche.

Tabella 4.2 - Esempio di condizioni operative dei test sperimentali.

Parametri operativi	
Temperatura (°C)	250-260
Pressione (barg)	30
H ₂ /CO ₂ (mol mol ⁻¹)	3
GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	9,525

4.2 Conduzione del test catalitico

A valle del *leak test* dell'intera unità, delle verifiche degli ausiliari sull'aria strumenti, sui gas di alimentazione, sull'azoto di bassa pressione, sulle bombole di gas al sistema analitico, sul corretto interfacciamento *software*-impianto (presenza di segnali di emergenza o avarie), sulla funzionalità della pompa dell'olio e sul controllo dei livelli nei serbatoi di raccolta e dei vessel di condensazione, si è proceduto come segue. La modalità di riscaldamento ha previsto l'alimentazione in controcorrente di azoto di alta pressione preriscaldato (con portata iniziale confrontabile a quelle effettivamente impiegate durante il test catalitico). Il riscaldamento del reattore avviene attraverso la circolazione di un olio diatermico che viene riscaldato attraverso una serie di riscaldatori e fatto circolare all'interno di un circuito chiuso. A seguito delle diverse prove condotte vi è da sottolineare che con temperature esterne al di sotto di 12.3 °C (temperatura al di sotto della quale l'olio diatermico inizia a solidificare), l'iniziale riscaldamento dell'olio potrebbe causare qualche problema per via dell'alta viscosità con conseguente difficoltà di circolazione e miscelazione nell'intera linea di riscaldamento. A tal proposito si è cercato di ottimizzare questo aspetto riscaldando inizialmente il più possibile tutte le linee dell'olio e soprattutto la parte alta del reattore a singolo tubo (considerata la zona inizialmente più fredda e più problematica); a tal fine, è consigliabile far fluire dell'azoto caldo in controcorrente all'olio in modo tale da "aiutare" l'omogenizzazione delle temperature all'interno del reattore.

In particolare, l'olio diatermico utilizzato presso l'impianto prototipale P2G/L è costituito da una miscela eutettica di ossido di difenile e bifenile e ha un elevato punto di ebollizione pari a 257 °C alla pressione atmosferica. Inoltre, ha il vantaggio della flessibilità di utilizzo a diversi range di temperatura utilizzando una compensazione in pressione. La sua temperatura massima di applicazione è di 400 °C, al di sopra della quale l'olio inizia a degradarsi: è dunque molto importante mantenere una temperatura di parete del sistema di riscaldamento inferiore ai 400 °C al fine di preservare il più possibile l'olio.

L'olio di difenile ha il particolare vantaggio di poter essere utilizzato anche in fase vapore, peculiarità che lo rende particolarmente flessibile in quanto può essere usato dapprima come fluido riscaldante, e successivamente, una volta raggiunte le condizioni stazionarie, come fluido di raffreddamento. Questo comportamento consente di lavorare con l'olio in condizione di liquido saturo e gestendo opportunamente la pressione, l'olio assorbe il *surplus* di calore attraverso il suo passaggio alla fase di vapore garantendo la permanenza del reattore nelle condizioni isoterme durante l'evoluzione di reazioni esotermiche.

In via ancora del tutto "sperimentale" si è cercato di lavorare con l'olio ancora allo stato liquido all'interno del reattore ad una temperatura prossima a quella di ebollizione, la quale potrà essere resa pari a quella prevista per la reazione attraverso un opportuno controllo della pressione nel circuito in base alla correlazione termodinamica $T_{eb}-P$. In questo modo l'esotermicità della reazione "dovrebbe" determinare l'effettivo raggiungimento della temperatura di ebollizione e l'eventuale sviluppo di vapore che condenserà a valle. Si riportano di seguito le principali fasi di funzionamento dell'unità prototipale:

4.2.1 Fase di accensione

La fase di accensione dell'impianto inizia con la messa in funzione dei componenti ausiliari. L'impianto normalmente parte da una condizione di fuori servizio corrispondente allo **Stato OFF**. La fase di accensione può essere individuata come corrispondente a due differenti stati: **Stato ON** e **Stato Ready**.

Nello specifico per raggiungere lo **Stato ON** possono essere individuate le seguenti azioni:

- fornire l'alimentazione principale all'armadio elettrico;
- avviare il *software* FTView ed effettuare il *login* come operatore;
- attendere la stabilizzazione della comunicazione;
- verificare che tutti i parametri siano allineati e che non ci siano allarmi nell'impianto: esaminare tutte le pagine del *software* per assicurarsi che tutti i parametri del sistema corrispondano allo stato attuale dell'impianto e verificare eventuali stati di allarmi;
- abilitare la corrente trifase (400 V) da *software*;
- accendere il compressore aria strumenti e inviare l'aria strumenti all'impianto, non appena si raggiunge la pressione consigliata (7.5 barg);
- verificare che il trasduttore di pressione dell'aria strumenti abbia raggiunto il valore di 7.5 barg;
- accensione della torcia, previa accensione dei suoi ausiliari;
- invio dei gas tecnici (N_2 , CO_2 , H_2) a bordo impianto alla pressione di esercizio rispettivamente pari a 80 barg, 60 barg e 80 barg;
- verificare che i trasduttori di pressione relativi ai gas abbiano raggiunto la pressione riportata al punto precedente;
- selezionare il reattore da utilizzare: nella visualizzazione dei reattori è possibile scegliere se utilizzare quello multi-tubolare o quello singolo;
- impostare un flusso di N_2 a bassa pressione per l'invio all'unità di separazione e alla pompa dell'olio dell'impianto.

Posizione delle valvole per raggiungere lo Stato ON:

- valvole manuali di radice a bordo impianto, relative ai gas tecnici (H_2 , CO_2 , N_2): posizione aperta;
- valvola HV-1701 (aria strumenti): posizione aperta (Figura 4.3);
- valvole HV-1101 – H_2 , HV-1201 – CO_2 , HV-1301 – N_2 : posizione chiusa (Figura 4.4);
- valvola HV-1501 e PCV-1501 azoto di bassa pressione al sistema di separazione: posizione aperta (Figura 4.5);
- valvola HV-2431, azoto di bassa pressione alla pompa dell'olio: posizione aperta. Una volta pressurizzato richiudere l'azoto di bassa pressione (Figura 4.6);

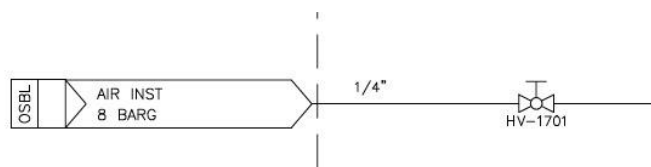


Figura 4.3 - Valvola aria strumenti.

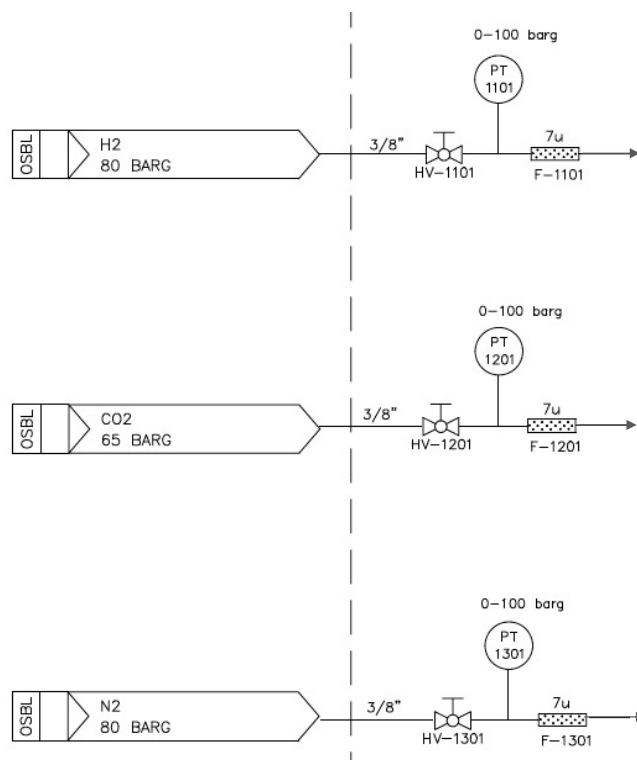


Figura 4.4 - Valvole alimentazione H₂, CO₂ e N₂.

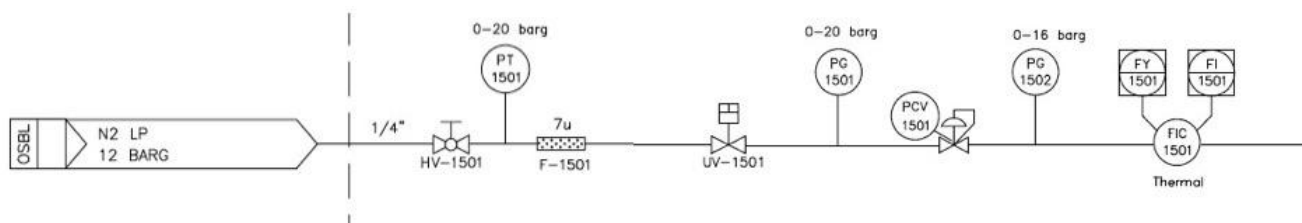


Figura 4.5 - Linea di bassa pressione al sistema di separazione.

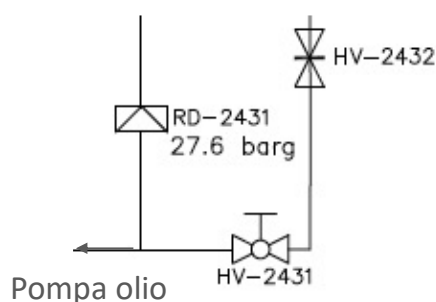


Figura 4.6 - Linea di bassa pressione alla pompa dell'olio.

Al termine di questa attività, si è raggiunto lo **Stato ON**, ovvero l'impianto è acceso anche se non ha raggiunto i parametri di processo stabiliti per la campagna sperimentale.

Per raggiungere lo **Stato Ready**, cioè pronto per la fase operativa, è necessario attuare le attività che consentono di riscaldare l'impianto:

- accendere la pompa dell'olio e impostare la velocità;

- accendere il riscaldatore dell'olio e il preriscaldatore del reattore alla temperatura di esercizio;
- accendere la torcia a servizio dell'impianto così da eliminare in sicurezza eventuali vapori d'olio, prodotti di reazione e gas non reagiti;
- inviare un flusso di H₂ puro, quando la temperatura è vicina a quella di reazione;
- impostare la pressione sul *set-point* desiderato e attendere che il sistema sia pressurizzato;
- portare il *chiller* alla temperatura operativa;
- impostare il rapporto di ricircolo;
- avviare il compressore;
- impostare il rapporto H₂/CO₂;
- inviare il flusso di CO₂ dando avvio alla reazione tra H₂ e CO₂.

Posizione delle valvole per raggiungere lo Stato Ready:

- valvola HV-1101 – H₂: posizione aperta (Figura 4.7);
- regolatore di pressione PCV 1101 – H₂: portare alla pressione di prova (Figura 4.7);
- regolatore di portata FIC 1101 – H₂: portare alla portata massica di prova (Figura 4.7);
- valvola HV-1201 – CO₂: posizione aperta (Figura 4.8);
- regolatore di pressione PCV 1201 – CO₂: portare alla pressione di prova (Figura 4.8);
- regolatore di portata FV 1201 – CO₂: portare alla portata massica di prova (Figura 4.8);
- valvola HV-1301 azoto processo: posizione aperta (Figura 4.9);
- regolatore di pressione PCV-1301 – N₂ processo: portare alla pressione di prova (Figura 4.9);
- regolatore di portata FIC 1301 – CO₂: portare alla portata massica di prova (Figura 4.9).

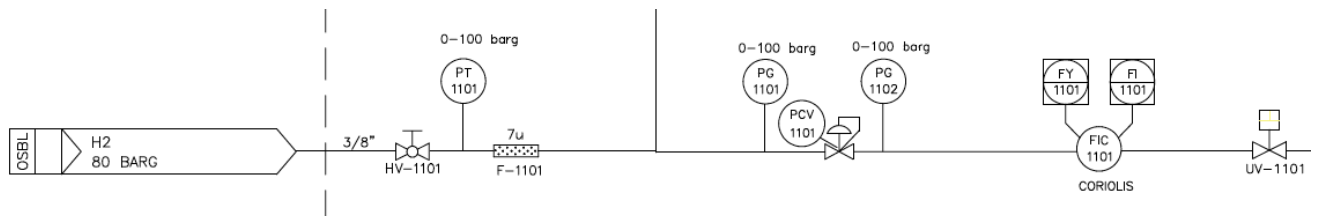


Figura 4.7 - Linea H₂ (valvola HV, PCV, FIC).

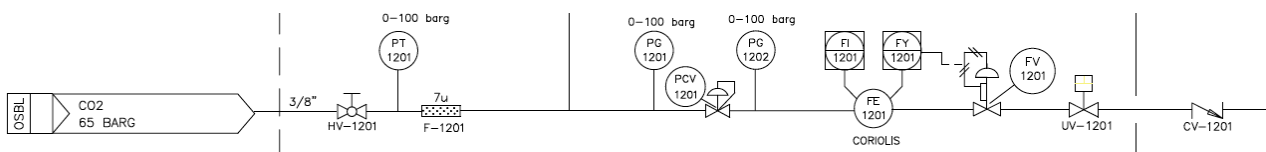


Figura 4.8 - Linea CO₂ (valvola HV, PCV, FV).

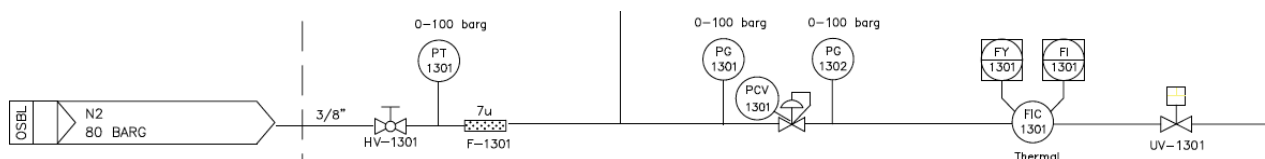


Figura 4.9 - Linea N₂ (valvola HV, PCV, FIC).

4.2.2 Fase di spegnimento/stato OFF

Di seguito sono descritte le operazioni di spegnimento dell'impianto P2G/L. L'impianto viene portato nello **Stato ON**, nell'intervallo tra una prova e l'altra. Al termine della campagna sperimentale l'impianto viene portato nello **Stato OFF**.

Di seguito sono descritte le operazioni per raggiungere lo **Stato ON**:

- bloccare la reazione con l'invio di una portata di N_2 equivalente alla portata della miscela H_2 e CO_2 ;
- interrompere l'invio di H_2 e CO_2 ;
- attendere che almeno la metà del volume del sistema sia stata sostituita da N_2 ;
- depressurizzare l'impianto regolando la pressione a 0 bar;
- spegnere il compressore di ricircolo;
- disalimentare i 400 V, quando l'olio raggiunge la temperatura ambiente;
- ridurre gradualmente ed eliminare il flusso di azoto.

Di seguito sono descritte le operazioni per raggiungere lo **Stato OFF**.

- spegnere la torcia;
- spegnere il compressore aria strumenti.

Posizione delle valvole per lo stato di ON:

- valvole HV-1101 – H_2 , HV-1201 – CO_2 : posizione chiusa;
- valvola HV-1301 azoto processo: posizione aperta;
- regolatore di portata FIC-1301 azoto di processo: regolare per ottenere la portata desiderata;
- valvola HV-1501 azoto di inertizzazione: posizione aperta.

Posizione delle valvole per lo Stato di OFF:

- valvola HV-1301 azoto processo: posizione chiusa;
- valvola HV-1501 azoto di inertizzazione: posizione chiusa;
- valvola HV-1701 (aria strumenti): posizione chiusa;
- valvole di radice a bordo impianto per N_2 , CO_2 , H_2 : posizione chiusa.

4.3 Analisi online con gascromatografo e analizzatore NDIR

L'analisi dei gas alimentati e in uscita dall'impianto viene effettuata utilizzando due diversi strumenti di analisi *online*: un analizzatore infrarosso non-dispersivo (NDIR) Gasboard-3100 Serial (Hubei Cubic-Ruiyi Instrument Co.) è utilizzato per la determinazione quantitativa in tempo reale della concentrazione di H_2 , CO_2 , CH_4 e CO nei flussi gassosi in alimentazione o in uscita dal reattore; un gas cromatografo (GC) Agilent 8890 è utilizzato per l'analisi qualitativa e quantitativa di tutte le possibili specie (reagenti e prodotti di reazione) in entrata o in uscita dall'impianto, ossia H_2 , O_2 , N_2 , H_2O , CH_4 , CO, CO_2 , CH_3OH , DME e idrocarburi sino C_4/C_5 . La linea di gas in entrata al sistema di iniezione del GC è riscaldata tramite l'uso di una apposita corda scaldante mantenuta ad una temperatura di 180 °C, in modo da garantire che non vi sia condensazione di nessun prodotto bassobollente eventualmente formatosi. Durante il normale svolgimento di un test catalitico è possibile selezionare il punto di prelievo del flusso di gas da campionare e analizzare (alimentazione, uscita del reattore, trappola per cere, separatori), in modo indipendente per ognuno dei due sistemi di analisi, tramite l'uso di apposite valvole.

L'analizzatore NDIR è un semplice sensore spettroscopico in cui la radiazione elettromagnetica IR incidente, impiegata per l'analisi della miscela gassosa, non è strettamente monocromatica (è assente l'elemento ottico dispersivo, da cui il nome della tecnica), ma viene invece irradiata in uno spettro continuo e poi filtrata grossolanamente nelle

bande spettrali (ampiezza 50–300 nm) nei range di assorbimento dei gas analizzati. Un normale analizzatore NDIR è quindi composto da una sorgente IR (lampada), una o più camere di analisi in cui fluisce il gas analita, un filtro ottico (che seleziona la banda spettrale che raggiunge il sensore) e un sensore IR, che quantifica la trasmittanza (o l'assorbanza) dell'analita rispetto a un riferimento posto in parallelo (solitamente un altro tubo contenente N_2 , composto IR silente). Tramite la legge di Lambert-Beer, un analizzatore NDIR opportunamente tarato può essere usato per analizzare in maniera istantanea e continuativa un flusso di gas contenente diversi componenti, posto che questi assorbano in bande spettrali sufficientemente separate fra loro.

Il GC è dotato di due colonne cromatografiche capillari che permettono la separazione dei diversi componenti della miscela iniettata: una colonna HP-PLOT Q ($30m \cdot 0.53mm \cdot 40\mu m$), per la separazione di CO_2 , CH_3OH , DME e idrocarburi, e una colonna HP Molesieve ($30m \cdot 0.53mm \cdot 50\mu m$), per la separazione di H_2 , N_2 , CH_4 e CO. Le colonne sono alloggiare in un forno che permette di variare la temperatura durante il corso della corsa cromatografica con altissima precisione ed accuratezza. Le colonne sono innestate da un capo in un iniettore, dal quale la miscela campione viene immessa all'interno della colonna stessa, mentre l'altro capo è innestato nel primo dei due diversi rivelatori collegati in serie. A monte dell'iniettore si trova un box valvole riscaldato formato da un sistema di due valvole pneumatiche, la prima utilizzata per il campionamento della miscela di gas, la seconda (detta *column isolation*) necessaria per isolare una delle due colonne cromatografiche; in questo modo è possibile far eluire la miscela campione prima in una colonna e successivamente nella seconda, in modo da isolare parte dei componenti della miscela, che eluiscono solo dopo che tutti gli altri composti sono stati separati. Questa configurazione permette di analizzare efficacemente e in tempi ragionevoli l'intera gamma di prodotti delle reazioni di idrogenazione della CO_2 , evitando al contempo il danneggiamento delle colonne da parte di composti incompatibili con alcune di esse (ad esempio l'acqua). Nella prima valvola si trova un capillare dal volume definito di 0.25 mL che consente l'iniezione di una quantità sempre uguale di campione. L'identificazione e la quantificazione dei campioni è effettuata dai due rivelatori posti in serie a valle delle colonne: il primo è un rivelatore a conducibilità termica (TCD), usato per l'analisi di H_2 , N_2 , CO e CO_2 ; il secondo è un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), usato per l'analisi di CH_4 , CH_3OH , DME e idrocarburi.

Per una corretta identificazione e quantificazione dei composti presenti nelle miscele in entrata ed in uscita dal reattore, sia l'analizzatore NDIR che il GC sono stati calibrati con la costruzione di opportune rette di taratura per ogni componente, utilizzando apposite miscele di gas standard.

Il calcolo della conversione di CO_2 e della selettività ai singoli prodotti viene fatto in modo analogo a quanto già descritto nella sezione 3.1, utilizzando il metodo dello standard interno (N_2) e la concentrazione dei componenti della miscela gassosa. La conversione di CO_2 è stata calcolata tenendo conto del bilancio al carbonio, che consiste nella somma dei rapporti C_i/N_2 dei singoli composti contenenti carbonio rivelati dal GC e sottrazione del rapporto CO_2/N_2 in uscita dal reattore.

4.4 Ulteriori modifiche impiantistiche

Durante lo svolgimento delle prove sperimentali con l'esercizio dell'impianto prototipale P2G/L, è emersa la necessità di apportare alcune modifiche ed implementazioni per rendere l'impianto pienamente fruibile e migliorarne l'efficienza. Nella presente linea di attività sono state effettuate una serie di modifiche che hanno riguardato il 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 online a servizio dell'impianto. In particolare, sono state effettuate le seguenti modifiche:

- sostituzione dei vecchi cavi scaldanti ad uso interno con nuovi cavi scaldanti ad 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. Nei paragrafi successivi verranno approfondite le modifiche impiantistiche sopracitate che sono state le più importanti e gravose dal punto di vista economico e temporale.

4.4.1 Sostituzione dei vecchi cavi scaldanti per interno con nuovi cavi scaldanti ad isolamento minerale per uso esterno

Una delle sezioni più importanti e delicate dell'unità prototipale P2G/L è quella del riscaldamento dei gas in ingresso al reattore e dell'olio diatermico, che svolge la funzione di volano termico. Questa sezione, oltre a fornire il calore necessario all'evoluzione delle reazioni, assolve il compito di asportare il calore in eccesso prodotto dalle reazioni esotermiche. In una prima fase l'olio diatermico viene riscaldato e fatto circolare lungo il circuito fino al raggiungimento della temperatura di reazione all'interno del reattore, dove ha la funzione di mantenere costante la temperatura asportando il calore in eccesso prodotto dalle reazioni esotermiche attraverso il suo cambiamento di fase (passando dalla fase di liquido saturo a quella di vapore). Durante la sperimentazione il sistema di riscaldamento del circuito dell'olio ha manifestato la necessità di alcune modifiche e ottimizzazioni in quanto presentava alcune criticità che lo rendevano inaffidabile e poco efficiente.

Il sistema di riscaldamento dell'olio è stato originariamente realizzato con un sistema di cavi scaldanti con rivestimento in fibra di vetro avvolti intorno alle tubazioni. Questo era costituito da:

- una spirale in acciaio avvolta con due cavi scaldanti di tipo *indoor* dalla potenza di 900 W;
- un tubo in acciaio dritto dalla lunghezza di circa 70 cm avvolto con un cavo scaldante da 900 W sempre di tipologia *indoor*;
- un *vessel* avvolto con una corda scaldante *indoor* e delle cartucce riscaldanti per una potenza totale di 1,300 W;
- tre *vessel* da 8 litri ciascuno dotati di cavi scaldanti *indoor* dalla potenza compresa tra i 900 e 2,600 W.

I punti più critici del sistema originario erano la spirale, il tubo dritto e il *vessel* da 1 L, i quali durante la stagione fredda e umida rendevano l'impianto spesso inutilizzabile. Nella stagione invernale durante le ore notturne o nelle giornate particolarmente umide i cavi scaldanti installati originariamente, rivestiti con la fibra di vetro assorbivano un'elevata quantità di umidità che portava alla generazione di continue dispersioni elettriche causando l'intervento degli interruttori differenziali. Per la motivazione sopraesposta si è deciso di agire dapprima con la sostituzione dei cavi scaldanti ad uso interno installati lungo la spirale e lungo il tubo dritto con dei cavi scaldanti a isolamento minerale adatti all'utilizzo esterno.

L'installazione dei nuovi cavi scaldanti a isolamento minerale è stata eseguita seguendo due tipologie di installazione in base alla conformazione del tratto di circuito da riscaldare. La Figura 4.10 mostra una fase di installazione del cavo scaldante della lunghezza di 6 m e dalla potenza di 1,400 W nel tratto di tubo dritto dal diametro di 1"; in questo caso l'installazione è stata effettuata avvolgendo il cavo a spirale intorno al tubo in quanto era possibile effettuare una piegatura del cavo rispettando le condizioni di installazione e garantendo il rispetto del minimo raggio di curvatura così da avere una conservazione dell'ossido minerale presente all'interno del cavo. Nel tratto di circuito subito successivo al tratto di tubo dritto, una spirale realizzata con tubo dal diametro di 1/2", è stato installato un secondo cavo scaldante della lunghezza di 6 metri con una potenza di 1,400 W avvolto tangenzialmente al tubo per evitare un'eccessiva piegatura del cavo come osservabile nel dettaglio della Figura 4.11.



Figura 4.10 - Fase di installazione del cavo scaldante ad isolamento minerale della lunghezza di 6 metri sul tubo dritto.



Figura 4.11 - Dettaglio della modalità di installazione tangenziale del cavo scaldante a isolamento minerale nella spirale.

Per migliorare ulteriormente l'affidabilità del sistema è stata realizzata una seconda spirale avvolta con un cavo scaldante a isolamento minerale come verrà esposto approfonditamente nel paragrafo seguente. Gli interventi eseguiti hanno permesso, oltre che migliorare l'affidabilità del sistema di riscaldamento durante la stagione umida, anche un'ottimizzazione in termini di potenza installata migliorando la gestione della temperatura diminuendo notevolmente i tempi di riscaldamento.

4.4.2 Realizzazione della nuova spirale di riscaldamento

Come accennato nel paragrafo precedente, in attesa dell'installazione del nuovo riscaldatore elettrico realizzato nella precedente linea di attività, e con l'obiettivo di poter condurre le campagne sperimentali sulla reazione con produzione del metanolo prefissate senza troppi ritardi, è stata realizzata una seconda spirale di riscaldamento.

La spirale in oggetto, riportata in Figura 4.12, è stata installata in sostituzione al riscaldatore composto da un vessel metallico dalla capienza di 1 L avvolto da un cavo scaldante dalla potenza di 900 W e dotato di quattro cartucce scaldanti da 200 W ciascuna. Questo riscaldatore, caratterizzato da una scarsa efficienza di riscaldamento, ha spesso causato problemi di gestione a causa dei cavi scaldanti non idonei all'utilizzo esterno. Il nuovo riscaldatore è stato realizzato a partire da una tubazione in acciaio, dalla lunghezza di 6 m e dal diametro di $\frac{1}{2}$ ", avvolta formando 6 spire dal diametro di circa 30 cm ciascuna. L'installazione di questa nuova spirale ha consentito di incrementare la potenza installata in quanto è stata avvolta tangenzialmente con un cavo scaldante ad isolamento minerale della lunghezza di 10 m e con una potenza di 2,200 W.

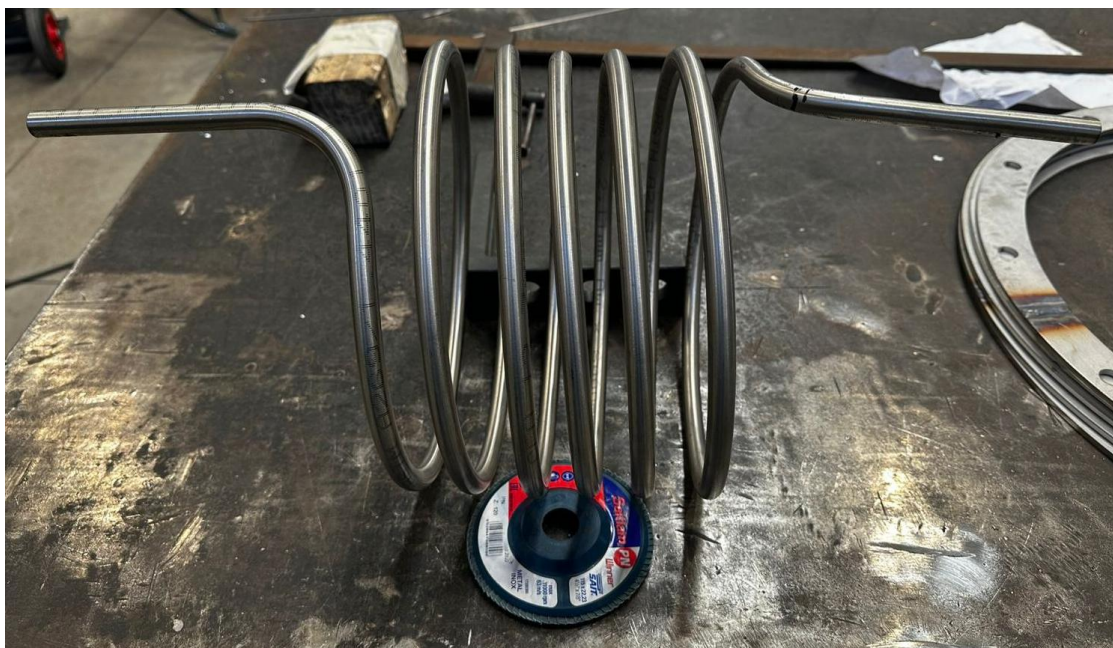


Figura 4.12 - Nuova spirale di riscaldamento realizzata in sostituzione del riscaldatore a vessel.

4.4.3 Sostituzione degli attuali connettori a Y dei mass flow controller Bronkhorst con dei connettori ad uso esterno IP65

A servizio dell'impianto sono installati nove controllori di portata massica di marca Bronkhorst, i quali servono per la misurazione e la gestione dei flussi di reagenti e prodotti dell'impianto. Questi strumenti, di fondamentale importanza per il funzionamento dell'impianto sono divisi in

due sezioni: cinque strumenti a servizio della sezione di alimentazione usati per gestire i gas reagenti e di ricircolo inviati al reattore e quattro installati nella sezione di separazione per gestire e misurare i flussi dei prodotti di reazione. Durante lo svolgimento della campagna sperimentale si è presentato un problema di natura elettrica che ha portato al danneggiamento di un modulo di comunicazione *modbus* che gestisce il funzionamento di questi importanti strumenti.

Difatti, il componente in oggetto controlla tutte le comunicazioni in ingresso e in uscita da, e al sistema di controllo per la gestione dei controllori massici installati in tutto l'impianto. Al fine di comprendere la causa del guasto è stata effettuata un'attenta analisi del circuito di alimentazione e comunicazione dei massici in esame. Da questa, è emersa la necessità di realizzare alcune modifiche e implementazioni al circuito in oggetto al fine di migliorarne il funzionamento ed evitare sovraccarichi del sistema.

Nella configurazione originale, il sistema dei controllori massici era composto da una catena di nove strumenti, collegati in serie tra loro e suddivisi in due sotto-catene spartendo il carico elettrico su due alimentatori distinti. Gli strumenti erano collegati in serie tra loro attraverso degli sdoppiatori di segnale denominati "*Y-splitters*" e il circuito era dotato di due connettori, uno di apertura e uno di chiusura. Come si può osservare in Figura 4.13, tutte queste componenti erano connesse tra di loro con connettori della tipologia RJ45 che non garantivano un collegamento stagno e isolato dall'umidità, quindi non adatti a un'installazione in ambiente esterno.



Figura 4.13 - Esempio di collegamento di un *mass flow controller* con degli *Y-splitter* dotati di attacchi RJ45.

Per la motivazione sopra elencata, si è deciso di modificare il circuito sostituendo gli "*Y-splitter*" e i connettori di apertura e chiusura del circuito con degli apparati dotati di attacchi della tipologia M12 a 5 *pin* con ghiera stagna adatta a un uso in ambiente esterno (Figura 4.14), garantendo in tal modo una miglior protezione dalle infiltrazioni di umidità, causa di dispersioni elettriche e sovraccarichi.

Inoltre, per consentire una migliore distribuzione dei carichi è stato inserito nel circuito un terzo alimentatore realizzando tre sotto-catene, suddivise in due catene da quattro strumenti

e una da uno strumento, suddividendo il carico elettrico come consigliato dai manuali di installazione dei controllori massici della Bronkhorst e oltretutto più semplice dal punto di vista applicativo. In questo modo, oltre a distribuire i carichi elettrici in maniera più uniforme, si va a garantire una maggior protezione di queste delicate apparecchiature dall'umidità evitando nuovi possibili guasti del sistema *modbus*.



Figura 4.14 - Y splitter M12 con grado di protezione IP65.

4.4.4 Box dedicato per la strumentazione analitica

L'unità prototipale P2G/L è dotata di un'importante sezione analitica (Paragrafo 4.3), costituita da un analizzatore *real time* non dispersivo ad infrarosso (NDIR) e un gascromatografo (GC) che necessitano di un posizionamento in un ambiente chiuso e termostato al riparo dall'umidità e dagli agenti atmosferici. In fase di realizzazione dell'impianto le apparecchiature analitiche sono state installate al primo piano della struttura all'interno di un involucro realizzato in lamiera zincata. Questa soluzione non garantiva una protezione sufficiente dagli agenti atmosferici e dalla polvere, infatti, l'elevata umidità ambientale e la forte escursione termica tra giorno e notte portavano spesso alla formazione di condense all'interno dell'involucro causando più volte guasti di natura elettrica al GC. Al fine di preservare al meglio la strumentazione analitica è stato realizzato un box analitico chiuso (Figura 4.15) e termostato dotato di tutto il necessario per garantire il corretto funzionamento della strumentazione. A seguito di un'attenta analisi degli spazi e dei possibili alloggiamenti in cui riposizionare la strumentazione, è stato realizzato un box coibentato all'interno del quale sono stati posizionati il gascromatografo e l'analizzatore NDIR.

Il box analitico è stato alloggiato al piano terra di fianco all'armadio elettrico così da poter derivare facilmente tubazioni e cablaggi (senza influenzare le dinamiche di misura degli strumenti) e consentire al personale di lavorare in sicurezza sulla strumentazione durante l'esercizio dell'impianto.

Il box in oggetto è stato realizzato con pannelli coibentati dallo spessore di 4 cm ed è stato dotato di illuminazione, griglie di ricambio dell'aria e climatizzazione in modo da garantire temperatura e umidità costanti al suo interno. Inoltre, è stato installato un camino di evacuazione fumi per eliminare l'aria calda espulsa dal gascromatografo in fase di funzionamento. Le dimensioni si presentano con una larghezza di circa 1 m, una profondità di circa 1 m e un'altezza di circa 2 m; inoltre, all'interno del box è stata installata una mensola

amovibile all'altezza di 1 m su cui è stato posizionato il GC mentre l'analizzatore NDIR è stato installato all'interno di un armadio chiuso e ventilato situato al di sotto della mensola.



Figura 4.15 - Box realizzato per il posizionamento della strumentazione analitica.

4.4.5 Armadio dedicato per l'analizzatore online

L'analizzatore *real time* NDIR è uno strumento di dimensioni particolarmente compatte, concepito per l'installazione all'interno di un *rack*. Per tale ragione, per posizionarlo correttamente all'interno del box si è optato per acquistare un armadio porta *rack* dotato di ventilazione forzata. L'armadio è dotato di una porta in vetro infrangibile ed è collocato all'interno del box analitico per preservare ulteriormente la strumentazione al suo interno, così da garantire un costante prelievo di aria a temperatura e umidità controllate migliorando le condizioni di lavoro dello strumento rispetto alla precedente installazione, come osservabile in Figura 4.16.

Durante la fase di acquisto si è deciso di acquisire un armadio con spazio sufficiente per installare tre ulteriori strumenti per eventuali *upgrade* futuri del sistema.



Figura 4.16 – Quadro elettrico dedicato all'alloggiamento dell'analizzatore online NDIR.

4.4.6 *Tettoia di protezione dell'impianto*

L'impianto P2G/L è caratterizzato da un'elevata complessità tecnica e dalla presenza di un gran numero di strumentazioni (circa 300). Tali strumentazioni, tra cui alcune molto delicate, sono particolarmente sensibili all'umidità e agli agenti atmosferici.

L'impianto per come è stato realizzato, nonostante l'installazione dei pannelli in Plexiglas posizionati ai lati, non riusciva a garantire protezione sufficiente dalla pioggia più intensa che riusciva ad infiltrarsi dalle fessure presenti tra le lamiere di acciaio e tra i pannelli laterali di protezione andando a bagnare la strumentazione elettrica con il rischio di usura precoce e per la sicurezza degli operatori. Per evitare le situazioni sopraesposte è stata realizzata una tettoia in acciaio zincato a caldo a protezione dell'intero impianto.

La struttura portante della tettoia è stata realizzata prolungando i pilastri principali della struttura del castelletto a partire da secondo e terzo piano così da non andare a modificare in maniera eccessiva la superficie occupata dalla struttura preesistente, come osservabile in Figura 4.17.



Figura 4.17 - Tettoia realizzata a protezione dell'impianto P2G/L.

4.5 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 portate avanti nella presente linea LA 2.24 hanno avuto il molteplice obiettivo di:

- 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 CO_2 , all'idrogenazione e alla disidratazione del metanolo;
- studiare il comportamento catalitico con il catalizzatore oggetto dello *scale-up* scegliendo le condizioni operative più semplici in merito al volume e alla conformazione 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 uniforme 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 concetto permette l'ottimizzazione della velocità di reazione dell'intero percorso reattivo, migliorando il profilo di temperatura e di selettività verso i prodotti desiderati [11]. 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. Una volta individuata la configurazione del letto catalitico ottimale, il catalizzatore granulato, oggetto di *scale-up*, è stato testato nel reattore monotubolare dell'impianto prototipale P2G/L. Diversamente da quanto dichiarato nel capitolato tecnico della linea di attività, che faceva riferimento all'uso del catalizzatore granulato nel reattore multitubolare (composto da 12 reattori da 1.3 m di lunghezza), 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 e 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.

Inoltre, lo studio della diversa conformazione del letto catalitico è stato con successo 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). In tale contesto, la reazione che porta alla produzione del DME a partire dalla molecola di CO₂ 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.

4.5.1 Catalizzatori commerciali impiegati

La reazione catalitica di idrogenazione della CO₂ a metanolo avviene in due fasi: la prima consiste nell'adsorbimento della CO₂ e nella stabilizzazione degli intermedi attivati, la seconda prevede la dissociazione del legame H-H e la reazione con gli intermedi attivati per generare metanolo. I catalizzatori utilizzati sono costituiti da siti attivi metallici, supportati da ossidi, in maniera tale che venga favorita l'attivazione della CO₂ sugli ossidi e l'attivazione dell'idrogeno sui metalli. Il sistema utilizzato in ambito commerciale è quello a base di Cu/Zn/Al (JC-RS2); per tale motivo anche Sotacarbo ha reperito un catalizzatore commerciale a base di rame in forma tale da essere impiegato nel reattore monotubolare dell'impianto prototipale. Per tale ragione è stato acquistato un catalizzatore di forma cilindrica con diametro di circa 6 mm e altezza di circa 4 mm. Il *pellet* si presenta di colore nero ed è caratterizzato da un'area specifica dichiarata compresa tra 90 e 100 m² g⁻¹. La Tabella 4.3 riporta i parametri principali derivanti dalla scheda tecnica e la Figura 4.18 mostra un'immagine del catalizzatore acquistato.

Tabella 4.3 - Principali caratteristiche del catalizzatore commerciale per la sintesi del metanolo.

Parametri operativi	
Aspetto/colore	Cilindro nero
Dimensioni (mm)	6 * 4
Densità di <i>bulk</i> (kg L ⁻¹)	1.2 - 1.3
Area superficiale (m ² g ⁻¹)	90 - 100
Resistenza allo schiacciamento (N cm ⁻¹)	220



Figura 4.18 - Aspetto del catalizzatore commerciale acquistato.

L'intervallo di condizioni operative indicate dal costruttore è compreso tra 190 e 300 °C per quanto riguarda la temperatura, e tra 3 e 32 MPa per la pressione.

Essendo la disposizione del catalizzatore all'interno del reattore fondamentale per il corretto esercizio complessivo dell'impianto è stata determinata sperimentalmente la densità di *bulk* del *pellet* acquistato. La densità apparente dei *pellet* di catalizzatore è stata determinata tramite un "simil pigiatore volumetrico". Il *pellet* è stato inserito all'interno di un cilindro graduato, facendo compiere al cilindro un movimento periodico verticale e causando mediante la vibrazione l'impaccamento del materiale. Si può quindi leggere dal cilindro tarato in cm³ il valore del volume occupato dal *pellet* e da questo risalire alla densità vibrata espressa in g (cm³)⁻¹. La Tabella 4.4 riporta i dati sperimentali acquisiti per la determinazione della densità apparente del catalizzatore commerciale.

Tabella 4.4 - Densità apparente determinata sperimentalmente per i *pellet* del catalizzatore commerciale per la sintesi del metanolo.

Parametri operativi	
Volume (mL)	140
Massa (g)	179.08
Densità di <i>bulk</i> (kg L ⁻¹)	1.28

Dai risultati ottenuti si evince che la densità determinata sperimentalmente è pienamente in accordo con quella riportata dalla scheda tecnica del fornitore.

Come accennato in precedenza, la sperimentazione è stata estesa anche alla produzione del dimetiletere (DME) a partire dalla CO₂, in cui oltre alla fase attiva redox per la formazione del metanolo, il catalizzatore deve contenere la fase acida per promuovere la disidratazione del metanolo formato al prodotto finale DME. Il sistema maggiormente utilizzato in ambito commerciale è quello a base di γ -Al₂O₃; per tale motivo è stato reperito un catalizzatore commerciale a base di allumina in forma tale da essere impiegato nel reattore monotubolare dell'impianto prototipale. È stato quindi acquistato un catalizzatore di forma cilindrica con diametro di circa 4.6 mm e altezza di circa 4.4 mm. Il *pellet* si presenta di colore bianco ed è caratterizzato da un'area specifica dichiarata di 280 m² g⁻¹.

Anche in questo caso, essendo la disposizione del catalizzatore all'interno del reattore fondamentale per il corretto esercizio complessivo dell'impianto è stata determinata sperimentalmente la densità di *bulk* del *pellet* acquistato. La densità apparente dei *pellet* di catalizzatore è stata determinata tramite un "simil pigiatore volumetrico" con la stessa procedura impiegata per il catalizzatore commerciale di sintesi del metanolo. La Tabella 4.5 riporta i dati sperimentali acquisiti per la determinazione della densità apparente del catalizzatore acido commerciale.

Tabella 4.5 - Densità apparente determinata sperimentalmente per i *pellet* del catalizzatore acido a base di γ -Al₂O₃.

Parametri operativi	
Volume (mL)	140
Massa (g)	117.70
Densità di bulk (kg L ⁻¹)	0.84

4.6 Studio della conformazione del letto catalitico con catalizzatori commerciali

È generalmente osservato che per una reazione gas-solido di tipo esotermica con una concentrazione uniforme del catalizzatore lungo il letto catalitico, la velocità di rilascio del calore varia con l'altezza del reattore dando luogo alla formazione di *hot-spot*. Questi sono inizialmente localizzati nella sommità del reattore, muovendosi progressivamente verso il basso a causa della perdita di attività del catalizzatore nel tempo. In alcuni processi con reazioni particolarmente esotermiche la temperatura del punto caldo può inoltre aumentare oltre i limiti consentiti dando luogo ai fenomeni conosciuti sotto il nome di *runaway*. Un compito importante nella progettazione e nel funzionamento del reattore è quindi quello di limitare l'*hot-spot* ed evitare un'eccessiva sensibilità delle prestazioni del reattore alle variazioni di temperatura [81].

La maggior parte delle soluzioni in fase di studio volte a eliminare l'effetto dell'esotermicità contemplano l'intervento sul *design* o configurazione del reattore, ad esempio attuando un ricircolo o intensificando lo scambio termico, invece, nell'ottica della gestione del calore generato dall'evoluzione di una reazione esotermica, può essere una buona soluzione anche intervenire sulla conformazione del letto catalitico e sulla diluizione del catalizzatore al suo interno. Avendo un impianto pilota e operando su un reattore monotubolare di dimensioni confrontabili con quelle di un tubo di un reattore multitubolare di un impianto su scala industriale, l'esotermicità dei processi coinvolti deve essere gestita oltre che con un

opportuno volano termico, quale il fluido diatermico, anche da un'opportuna strategia di riempimento del catalizzatore all'interno del reattore.

In questa trattazione si può fare affidamento a due studi: il lavoro di Türks *et al.* [82], e il lavoro di Subrata Das and Naresh Kumar Singh [83], che non sono comparabili in termini di metodologie impiegate ma analizzano entrambi la configurazione del letto catalitico come discriminante per poter eliminare gli *hot-spot* e per una gestione più semplice del calore rilasciato da una reazione esotermica.

Il lavoro di Türks *et al.* [82] è stato incentrato sulla volontà di far fronte all'esotermicità della reazione di metanazione nell'estendere la produzione di metano sintetico su larga scala, più soggetta alla formazione di *hot-spot* determinati da un limitato trasferimento di calore e al conseguente *runaway* termico. Lo studio ha comportato l'iniziale svolgimento di diverse prove su scala di laboratorio impiegando un piccolo reattore costituito dal letto catalitico disposto al centro e da strati di quarzo nella parte superiore e inferiore, con lana di quarzo come separatore. In un primo momento sono state effettuate le prove adottando una configurazione nella quale è stato mantenuto costante il volume del letto catalitico, composto da un catalizzatore commerciale di nichel supportato da allumina e quarzo impiegato come diluente, ma è stato variato il rapporto tra catalizzatore e quarzo. Successivamente, a scopo di confronto, il letto catalitico con diluizione costante è stato sostituito da tre letti catalitici aventi ciascuno un volume equivalente e un rapporto tra catalizzatore e quarzo differente, rispettivamente di 1:4, 1:1 e 4:1 passando dal *top* verso il *bottom*. Nella configurazione a tre letti catalitici la produttività del metano ha raggiunto un valore simile a una delle prove ottenute con diluizione costante, ma con un profilo di temperatura diverso associato a una minore temperatura di reazione.

Il confronto è stato inoltre ampliato, estendendo la sperimentazione a un reattore più grande. Anche in tal caso è stato adottato lo schema analogo, conducendo le prove prima su un letto fisso con diluizione 1:9 di catalizzatore e quarzo, impiegando in particolare 30 mL di catalizzatore e 270 mL di quarzo e successivamente applicando la configurazione con triplo letto fisso e diluizione del catalizzatore discendente. Il risultato importante che si riscontra è il maggior controllo degli *hot-spot* durante la metanazione a più alta produttività ottenuto con la scelta di impilare più letti catalitici. L'articolo mostra anche un ulteriore approfondimento dello studio, realizzato sia con una configurazione di quattro letti fissi, sempre con diluizione di catalizzatore discendente, sia complicando ulteriormente il design combinando due pile uguali di quattro letti fissi. Il risultato è un notevole aumento della produttività dovuto alla maggiore complessità della configurazione del reattore. Ne consegue che un'appropriata disposizione del letto catalitico, combinata con la diluizione variabile del catalizzatore in ciascun letto, può rivelarsi una soluzione da impiegare per migliorare le prestazioni del reattore in quanto consente un significativo abbassamento delle temperature degli *hot-spot* all'interno del reattore di quasi 100 K.

Il lavoro di Subrata Das and Naresh Kumar Singh [83] fornisce una procedura per il riempimento del catalizzatore nel reattore basata su uno specifico schema di diluizione del catalizzatore ed è stata quella adottata dalla presente linea di attività come principale strategia. Come suggerito dal fornitore dell'impianto prototipale, per operare in condizioni isoterme è raccomandato lavorare nella zona centrale del reattore, diluendo il catalizzatore in maniera omogenea con il materiale inerte. La pratica comune suggerisce di riempire $\frac{1}{4}$ del reattore (tra fondo e la sommità) con materiale inerte di dimensioni simili a quelle del catalizzatore, e riempire i restanti $\frac{3}{4}$ del volume centrale del reattore con la miscela catalizzatore/inerte. Al fine di ottenere una temperatura del letto uniforme, sarebbe opportuno utilizzare un modello di diluizione lungo l'altezza del reattore, per permettere il

controllo del rilascio di calore nella sommità del reattore grazie alla più alta diluizione con materiale inerte in questa zona. Sebbene la concentrazione dei reagenti in ingresso al reattore sia più alta rispetto a quella delle zone più basse, l'attività catalitica è moderata impiegando maggiori quantità di inerte. Il principale vantaggio di questa tecnologia di diluizione del catalizzatore è quella di ottenere una distribuzione uniforme del rilascio di calore in tutta la lunghezza del reattore.

Nello studio in questione la lunghezza del reattore è stata divisa in quattro zone denominate rispettivamente Zona 1, Zona 2, Zona 3 e Zona 4 a partire dal fondo del reattore, accompagnate da due ulteriori zone di solo materiale inerte localizzate sul fondo e nella sommità del reattore. Si riporta di seguito lo schema di diluizione impiegato al fine di mantenere l'uniformità del calore generato dall'esotermicità della reazione, in termini di percentuale volumetrica di catalizzatore (C) e inerte (I): [83].

- Sommità: 100% I;
- zona 4: 25% C e 75% I;
- zona 3: 50% C e 50% I;
- zona 2: 75% C e 25% I;
- zona 1: 100% C;
- fondo: 100% I.

Inoltre, oggi giorno, il campo di ricerca della cosiddetta "*tandem catalysis*", ovvero della catalisi che coinvolge reazioni multiple, catalizzatori multifunzionali o miscele di diversi tipi di catalizzatore all'interno di un singolo reattore, sta assumendo una sempre più crescente importanza. La "*tandem catalysis*" ha un notevole potenziale nel ridurre i costi operativi e capitali di un processo, riuscendo a migliorare al contempo la resa e la selettività al prodotto desiderato. In tale contesto, lo studio proposto nella presente linea di attività sulla differente disposizione del letto catalitico si sposa perfettamente con la massimizzazione della produzione del DME tramite idrogenazione catalitica della CO₂. In questo caso gioca un ruolo chiave il "contatto" tra le fasi attive individuali (quella redox e quella acida). È generalmente riconosciuto che un buon contatto tra queste funzioni migliora la resa al prodotto desiderato, disidratando velocemente il metanolo formato sui siti metallici e trasformandolo su quelli acidi in dimetiletere. Per la sperimentazione sono stati acquistati due tipologie di catalizzatori: uno a base di rame, che costituisce la fase redox per la produzione del metanolo, e uno acido a base di γ -Al₂O₃, che agisce come disidratante nei confronti del metanolo.

In aggiunta, la gestione termica all'interno del sistema catalitico gioca un ruolo di sicura importanza all'interno della totalità del processo chimico. È inoltre generalmente noto che l'efficienza operativa dipende per la maggior parte dalla distribuzione dei gas lungo l'altezza del letto catalitico. Infatti, una distribuzione omogenea fa sì che la corrente gassosa venga equamente ripartita lungo il catalizzatore, mentre una distribuzione non uniforme porta a problematiche della conversione, della selettività e del profilo di temperatura.

Con questo in mente, un altro importante obiettivo della linea di ricerca è stato quello di ricercare una configurazione del letto che garantisca allo stesso tempo un migliore mescolamento della corrente di reazione ottenendo così una elevata uniformità radiale, un importante trasferimento di calore conduttivo capace di appiattire i profili termici assiali, e una notevole resistenza agli *shock* termici e meccanici.

In aggiunta, lo studio della diversa conformazione del letto catalitico si rivela estremamente utile anche in vista dell'ottimizzazione del processo in termini di conversione e selettività ai prodotti desiderati, specialmente nei processi di coproduzione di metanolo e dimetiletere, con l'obiettivo di massimizzare il contatto tra i siti deputati all'attivazione della CO₂, all'idrogenazione e alla disidratazione del metanolo.

In conclusione, con l'intento di gestire i flussi termici dovuti all'avanzamento delle reazioni chimiche e con l'obiettivo di migliorare l'efficienza globale del processo, lo studio della configurazione del letto catalitico è stato focalizzato su tre diverse conformazioni, la cui rappresentazione grafica tridimensionale è riportata in Figura 4.19.

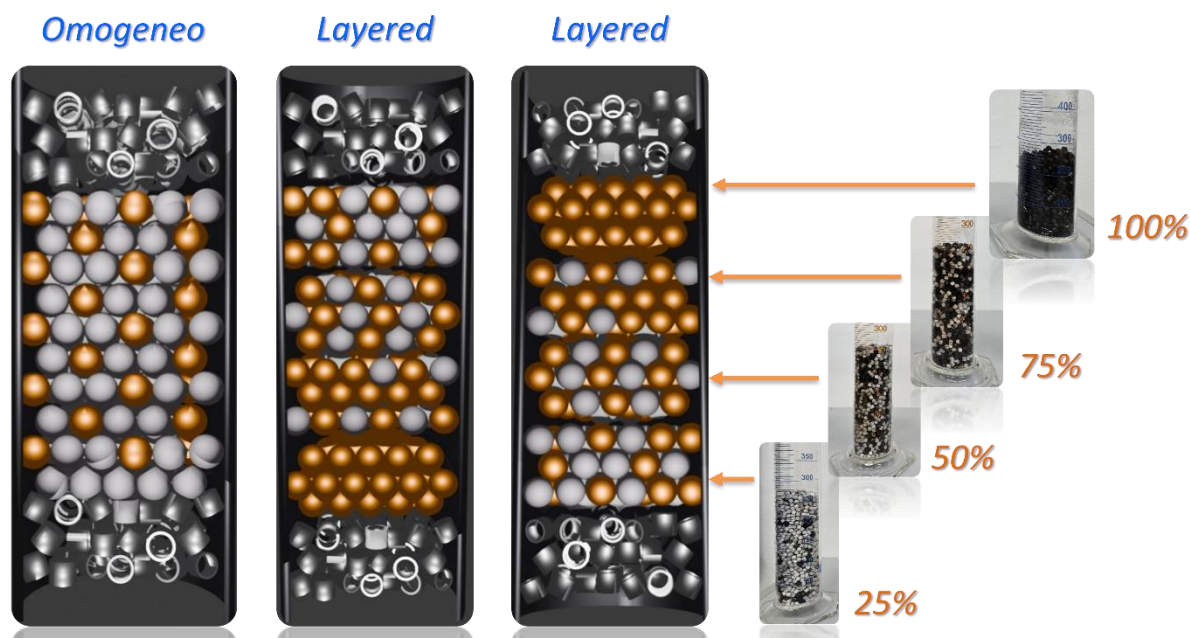


Figura 4.19 - Rappresentazione grafica tridimensionale della diversa disposizione del letto catalitico.

Come illustrato in figura, le tre conformazioni selezionate sono state:

- disposizione del letto omogenea in cui il catalizzatore redox e il catalizzatore con funzione disidratante sono disposti in maniera uniforme lungo tutta l'altezza della zona di reazione;
- disposizione a strati in cui il catalizzatore redox e il catalizzatore con funzione disidratante vengono diluiti impiegando la proporzione definita da [83] con l'obiettivo di ottenere una distribuzione uniforme di rilascio del calore in tutta la lunghezza del reattore;
- disposizione a strati invertita, in cui il catalizzatore redox e il catalizzatore con funzione disidratante sono diluiti nelle medesime proporzioni definite da [83] ma disposti esattamente in modalità inversa; tale disposizione è stata concepita con l'obiettivo di massimizzare la produzione di dimetiletere.

4.7 Analisi dei dati e risultati sperimentali

La campagna sperimentale è stata condotta con l'obiettivo di studiare la risposta dell'impianto al variare della configurazione del letto catalitico. Tutte le prove sono state realizzate considerando una ripartizione in tre zone del letto catalitico all'interno del reattore, costituita da una zona di reazione centrale e da un *top* e un *bottom* caricati con materiale inerte. Questa suddivisione è stata mantenuta in tutte le prove sperimentali distinguendo però un primo caso in cui ci si è focalizzati sulla conformazione della zona attiva e un secondo caso in cui è stata considerata una variazione della sua dimensione.

Nello specifico, al fine di testare e verificare quanto riportato in letteratura, sono state esaminate due configurazioni della zona attiva, una omogenea e una a strati, aventi pari

volume di reazione, per valutare l'influenza della conformazione del letto catalitico sulla gestione del calore sviluppato da una reazione esotermica all'interno del reattore. L'analisi è stata condotta al fine di valutare quale tra queste configurazioni permettesse una migliore distribuzione del calore all'interno del reattore evitando la formazione di *hot-spot*. Successivamente, è stato scelto di impiegare la conformazione a strati della zona attiva invertendo l'ordine delle zone rispetto al caso precedente, al fine di valutare una possibile massimizzazione della produzione di DME. Infine, è stato studiato l'effetto della variazione del volume della zona di reazione sul processo, considerando una peculiare conformazione del letto catalitico come suggerita dal costruttore dell'impianto: $\frac{3}{4}$ del volume occupati dalla zona di reazione e $\frac{1}{4}$ del volume costituito da materiale inerte. In questo caso il volume di reazione utilizzato è stato pari a 4.53 L rispetto al volume di 1.02 L della prova analoga.

Si riporta di seguito la Tabella 4.6 riassuntiva delle prove più significative effettuate nella campagna sperimentale con le differenti conformazioni.

Tabella 4.6 - Riepilogo delle prove più significative effettuate nelle diverse conformazioni del letto catalitico.

Nome	Conformazione	Volume del letto catalitico
P2G/L_1	Omogenea	1.02 L
P2G/L_2	Strati	1.02 L
P2G/L_3	Strati invertiti	1.02 L
P2G/L_4	Scale-up	1.60 L
P2G/L_5	Omogenea	4.53 L

Un test catalitico tipo è suddiviso in due giornate, una prima di preparazione e una dedicata al test vero e proprio. La prima giornata di prova è dedicata al preriscaldamento e si opera fino al raggiungimento della temperatura di 215 °C. Una volta raggiunta questa condizione, in virtù delle caratteristiche dell'olio diatermico esplicitamente riportate in precedenza, l'impianto viene mantenuto in sicurezza in una fase di *stand-by* notturno fino al giorno successivo. La seconda giornata è dedicata in un primo momento al completamento del riscaldamento per approcciarsi alle condizioni operative essenziali alla riduzione del catalizzatore, nella quale viene inviata al reattore una miscela di azoto e idrogeno. Al termine della riduzione è necessaria una successiva fase di condizionamento al fine di giungere alle condizioni di temperatura e pressione ottimali per la conduzione della reazione.

Le prove sperimentali sono state condotte monitorando i parametri operativi dell'impianto attraverso l'utilizzo del suo *software* di gestione. In particolare, sono stati monitorati gli andamenti dei seguenti parametri:

- portate dei gas reagenti in alimentazione;
- temperature del circuito di riscaldamento/raffreddamento dell'olio diatermico;
- temperature all'interno del reattore monotubolare;
- temperature dei gas reagenti alimentati al reattore;
- temperature dei gas nella sezione di separazione;
- pressioni del circuito dell'olio e in uscita dal reattore;
- livello del liquido prodotto.

I parametri sopra citati sono stati rappresentati graficamente in modo da poterne visualizzare l'andamento e analizzare approfonditamente le prestazioni del processo. Tutte le prove

sperimentali sono state svolte mantenendo invariate le condizioni di processo, pertanto, non riscontrando variazioni degne di nota negli andamenti delle portate in ingresso, delle temperature sia del circuito dell'olio che delle zone di alimentazione e separazione e infine delle pressioni nel circuito e in uscita dal reattore, ne viene riportata una rappresentazione grafica e un'analisi dettagliata esclusivamente nella trattazione della prima prova sperimentale.

Ci si focalizza invece sulle temperature del reattore monotubolare in modo da poter apprezzare le differenze nel comportamento delle singole conformazioni durante l'evoluzione delle reazioni esotermiche quali attivazione del catalizzatore e reazione di idrogenazione catalitica della CO_2 . È stato considerato interessante per la valutazione anche visualizzare l'andamento del livello del liquido prodotto per ogni singola prova, a scopo di confronto.

Si riporta di seguito la trattazione delle prove sperimentali effettuate durante la campagna di test, fornendone una breve descrizione e il dettaglio delle rappresentazioni grafiche.

4.7.1 P2G/L_1

La prova sperimentale denominata P2G/L_1 è stata eseguita fissando una massa di catalizzatore pari a 800 g e impiegando un catalizzatore commerciale a base di rame, zinco e allumina (JC-RS2). La specifica della massa ha comportato anche la scelta del volume della zona di reazione da impiegare; pertanto, effettuando i calcoli è stato stabilito che il volume dovesse essere pari a 1.02 L. Per quanto riguarda la configurazione della zona attiva, in questa prova è stata utilizzata una conformazione omogenea costituita dagli 800 g di catalizzatore redox miscelato con 315.5 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il catalizzatore è stato attivato con H_2 (10% mol) a circa 250 °C per 60 min. La reazione è stata condotta seguendo le condizioni operative riportate in Tabella 4.7 e alimentando una miscela composta da: 15.86 g min^{-1} di N_2 , 7.68 g min^{-1} di H_2 e 56.08 g min^{-1} di CO_2 .

Tabella 4.7 - Condizioni operative della prova P2G/L_1.

Parametri operativi	Condizioni
Temperatura di riduzione (°C)	250
Temperatura (°C)	250
Pressione (barg)	30
Portata totale di gas (NmL min^{-1})	127,000
H_2/CO_2 (mol mol^{-1})	3
Quantità di catalizzatore (g)	800.0
Volume letto catalitico (L)	1.02
GHSV ($\text{NmL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	9,525

Vengono riportati di seguito i grafici con i dati relativi alle portate, temperature, pressioni e livelli registrati durante il test, utili alla valutazione dell'andamento della prova catalitica.

Il grafico riportato in Figura 4.20 mostra l'andamento delle portate dei gas di alimentazione durante tutto l'arco della prova. I profili FT-1101, raffigurato in blu, FT-1201, in rosso e FT-1301, in verde, indicano rispettivamente la portata massica dell'idrogeno (H_2), di anidride carbonica (CO_2) e di azoto di alta pressione (N_2 HP) in ingresso al gas mixer. Come si può osservare nel

grafico, nel primo pomeriggio della prima giornata, è stata immessa una portata di azoto di alta pressione di 5 g min^{-1} per migliorare l'uniformità delle temperature all'interno del reattore. All'inizio della seconda giornata, durante la seconda fase del riscaldamento, è stata incrementata la portata di azoto di alta pressione fino a 15 g min^{-1} con l'obiettivo di migliorare l'omogenizzazione delle temperature all'interno del reattore monotubolare. Nel grafico si distinguono i tre blocchi relativi alle tre fasi di riduzione, condizionamento e reazione.

La fase di riduzione del catalizzatore è rappresentata dal primo blocco di colore giallo caratterizzato da una durata di circa 90 minuti; è stata condotta erogando una miscela composta da 0.6 g min^{-1} di H_2 e 75.09 g min^{-1} di N_2 HP. Una volta conclusa la fase di riduzione, il flusso dell'idrogeno viene azzerato, mentre quello dell'azoto ridotto al valore di 20 g min^{-1} . In questo momento ha inizio la fase di condizionamento, individuata nel grafico dal blocco di colore viola, durante la quale, per un tempo di circa 60 minuti, ci si porta gradualmente alle condizioni operative ottimali per l'avvio della reazione: CO_2 a 56.08 g min^{-1} ; N_2 HP a 15.86 g min^{-1} e H_2 a 7.68 g min^{-1} . In aggiunta, il blocco arancione evidenzia la durata della fase di reazione, che ha inizio in seguito alla fase di condizionamento per una durata di circa 7 h, nella quale i flussi vengono mantenuti costanti. Infine, fuori dal blocco arancione si può osservare una diminuzione dei flussi indicativa della fase di spegnimento nella quale i flussi di H_2 e CO_2 vengono immediatamente portati a zero, mentre la portata di N_2 HP viene incrementata al fine di inertizzare più rapidamente il reattore.

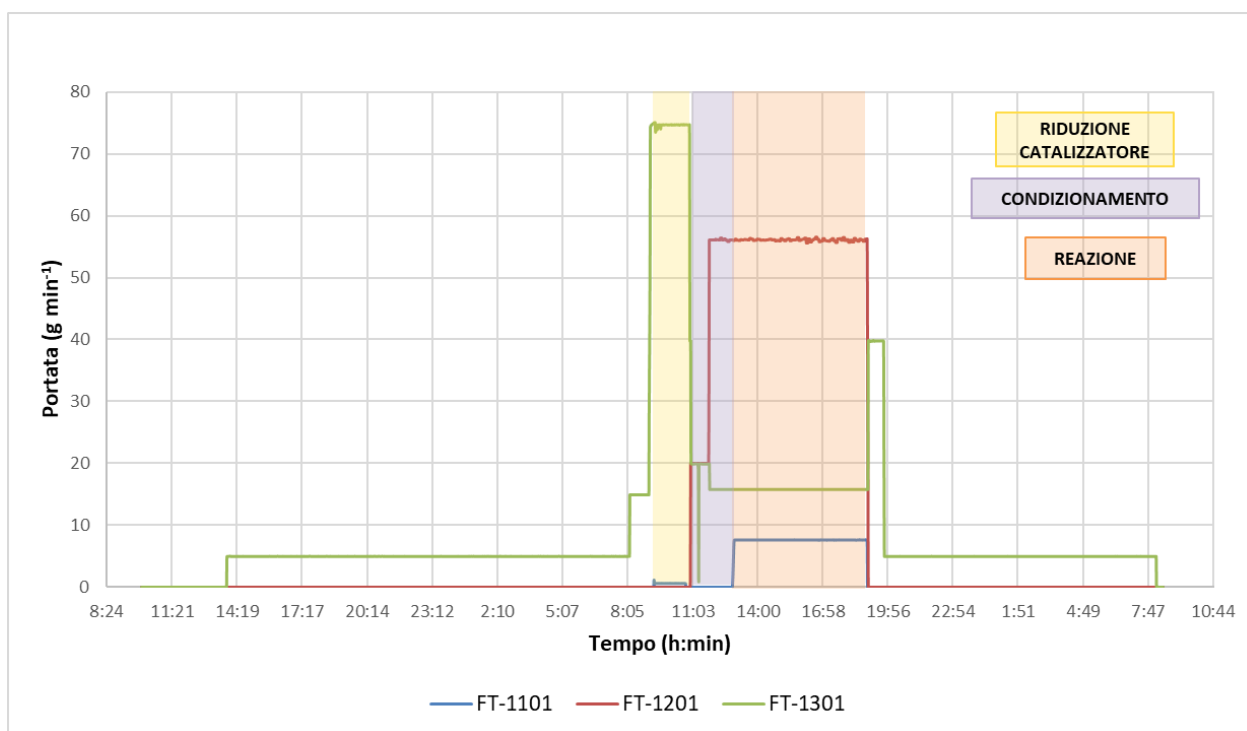


Figura 4.20 - Andamenti delle portate dei gas di alimentazione rispetto al tempo di prova.

La mattina del primo giorno della prova, a seguito della procedura di inertizzazione del circuito dell'olio, si inizia con la fase di riscaldamento. La Figura 4.21 riporta il grafico relativo agli andamenti delle temperature del circuito dell'olio diatermico. Le temperature indicate dalle termocoppie TE-2402 e TE-92401, individuate in figura rispettivamente dalle curve di colore rosso e celeste, sono relative alle temperature della superficie delle tubazioni nelle quali scorre l'olio; in particolare, la TE-2402 misura la temperatura a valle del riscaldatore dell'olio,

mentre la TE-92401 è situata sulla sua superficie e ne rappresenta la temperatura di sicurezza. Come si può osservare nel grafico, il valore maggiore di queste due temperature è dovuto alla loro installazione nei pressi delle corde scaldanti, pertanto, possono dare una stima della temperatura del film dell'olio. Le termocoppie TE-2403 e TE-2404 rappresentano rispettivamente la temperatura di entrata e di uscita dal riscaldatore olio-gas e sono anch'esse installate sulla superficie della tubazione. La TE-2401, indicata dalla curva blu, rappresenta invece la temperatura interna al circuito dell'olio in quanto la termocoppia che la rileva vi si trova immersa, fornendo una chiara indicazione della temperatura dell'olio in circolo. Come nella figura precedente, è possibile individuare le varie fasi della prova catalitica, contraddistinte dai blocchi colorati. Con il primo blocco, di colore rosso, viene identificata la fase di riscaldamento, che si effettua durante la prima giornata, necessaria per un primo riscaldamento dell'olio diatermico; in tal caso, come indicato dalla curva blu, l'olio diatermico è stato portato alla temperatura di circa 217 °C. Il blocco successivo, di colore blu, indica la fase di *stand-by* notturno, contraddistinta dall'andamento costante delle curve, nella quale l'olio viene mantenuto alla temperatura di sicurezza per tutta la notte. Il giorno successivo ha inizio la seconda fase di riscaldamento, identificata dal secondo blocco di colore rosso, finalizzata a effettuare il riscaldamento dell'olio fino alle condizioni di esercizio. Si evidenzia che, in seguito al raggiungimento della temperatura di circa 250 °C, durante le successive fasi di riduzione, condizionamento e reazione, le temperature dell'olio diatermico si mantengono pressoché costanti, come si può osservare dalla curva di colore blu. Segue un andamento discendente delle curve che identifica la fase di spegnimento durante la quale vengono arrestati tutti i riscaldatori e l'olio viene lasciato raffreddare.

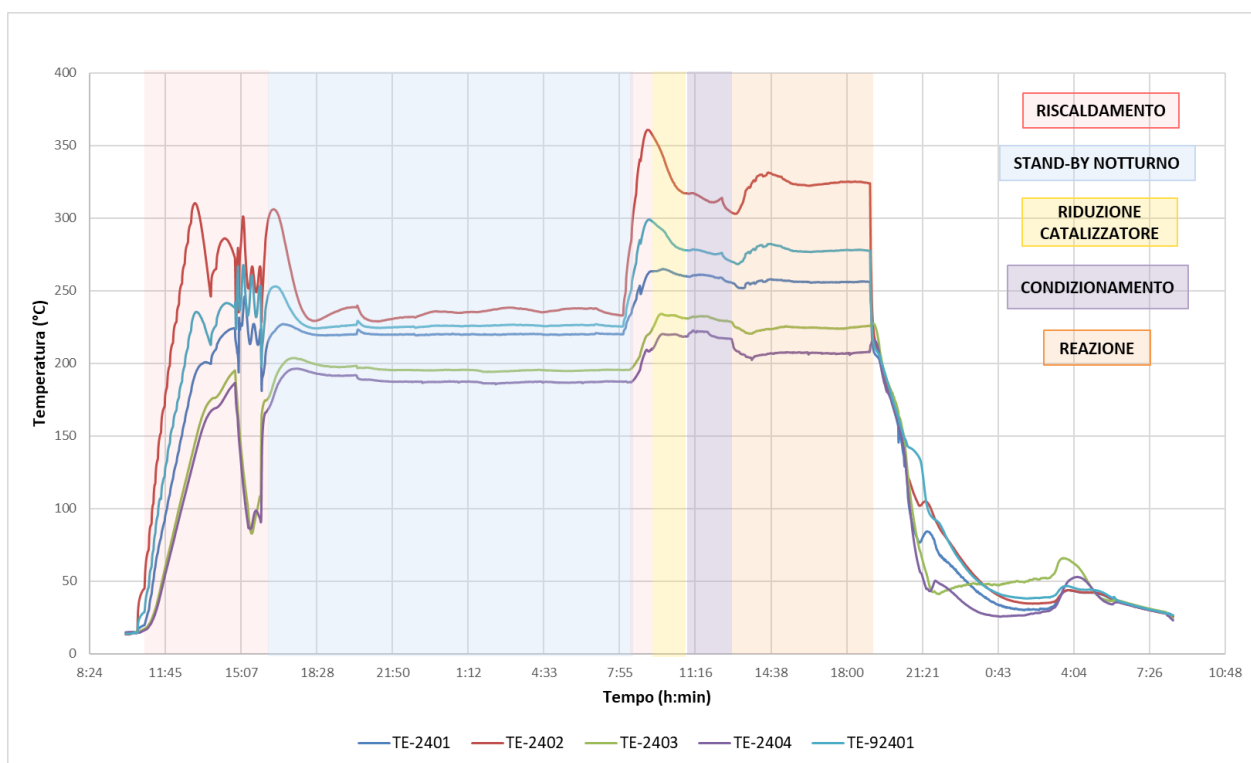


Figura 4.21 - Andamenti delle temperature nel circuito dell'olio.

La Figura 4.22 rappresenta il profilo delle temperature all'interno del reattore monotubolare, misurate dalle dieci termocoppie distribuite in tutta la lunghezza del reattore. La numerazione è crescente dal *top* verso il *bottom* del reattore, in virtù della quale la TE-2101 rileva la

temperatura di testa mentre la TE-2110 quella del fondo. Di queste dieci il grafico ne riporta solo nove in quanto il valore della TE-2102 viene registrato dal software ma non riportato nei dati estrapolati. Queste termocoppie, analogamente alla TE-2401, sono immerse nell'olio diatermico e per questo ne rilevano la temperatura effettiva.

Come si può osservare nel grafico, l'andamento delle temperature tra le diverse termocoppie è piuttosto simile e differisce di pochi gradi tra *top* e *bottom*. In particolare, la TE-2106 si contraddistingue per una temperatura più bassa misurata rispetto alle altre: questo è dovuto alla conformazione del reattore costituito da due parti flangiate, per cui questa termocoppia rileva la temperatura dell'olio immediatamente in ingresso nella seconda sezione. Questa suddivisione comporta una perdita di calore probabilmente dovuta ad una non perfetta coibentazione dell'area.

Anche in questo caso sono state messe in evidenza le fasi principali e più interessanti della prova, ovvero quelle di riduzione del catalizzatore, condizionamento e reazione. Durante la fase di riduzione del catalizzatore il grafico evidenzia la presenza di due picchi, di cui è riportato un ingrandimento in Figura 4.23, che rappresentano un aumento repentino della temperatura dovuto all'elevata esotermicità della reazione di riduzione del catalizzatore. I picchi in oggetto sono indicati dalle curve rossa e gialla e nel dettaglio presentano un valore pari a 323 °C per la TE-2107 e 329 °C per la TE-2108.

Inoltre, sempre in riferimento alla Figura 4.22, è interessante osservare come i gas caldi abbiano aiutato a distribuire il calore generato; l'utilizzo degli anelli Raschig in acciaio mostra una dissipazione del calore verso il basso, registrata dalla termocoppia TE-2109 che presenta ancora un lieve incremento di temperatura, successivamente ai picchi, smorzato rapidamente dall'effetto volano termico dell'olio.

Successivamente, come osservabile all'interno del blocco arancione, già dai primi momenti della reazione, si riscontra omogeneità nel profilo di temperatura all'interno del reattore, senza presenza di picchi. Durante questa fase, la temperatura massima rilevata all'interno del reattore è stata quella della TE-2110 che ha raggiunto un valore di circa 252 °C mentre la temperatura inferiore è stata misurata sul *top* del reattore dalla TE-2101 con un valore di 237 °C. Pertanto, si osserva una differenza di temperatura di circa 10 °C tra *top* e *bottom* del reattore, probabilmente dovuta alla circolazione dell'olio in maniera ascendente dal basso verso l'alto. Invece, comparando la temperatura del fondo del reattore con quella in uscita dal riscaldatore, misurata dalla TE-2401 del circuito dell'olio, si osserva una differenza di soli 4 °C. I gas reagenti alimentati al reattore vengono riscaldati attraverso tre fasi consecutive: si preriscaldano in un primo momento all'interno di uno scambiatore gas-gas (E-2000) mediante lo scambio di calore con i gas caldi in uscita dal reattore; successivamente, all'interno di uno scambiatore olio-gas (E-2110) mediante lo scambio di calore con l'olio caldo in uscita dal reattore; infine, il riscaldamento viene completato mediante una corda scaldante posizionata in testa al reattore (TIC-2301).

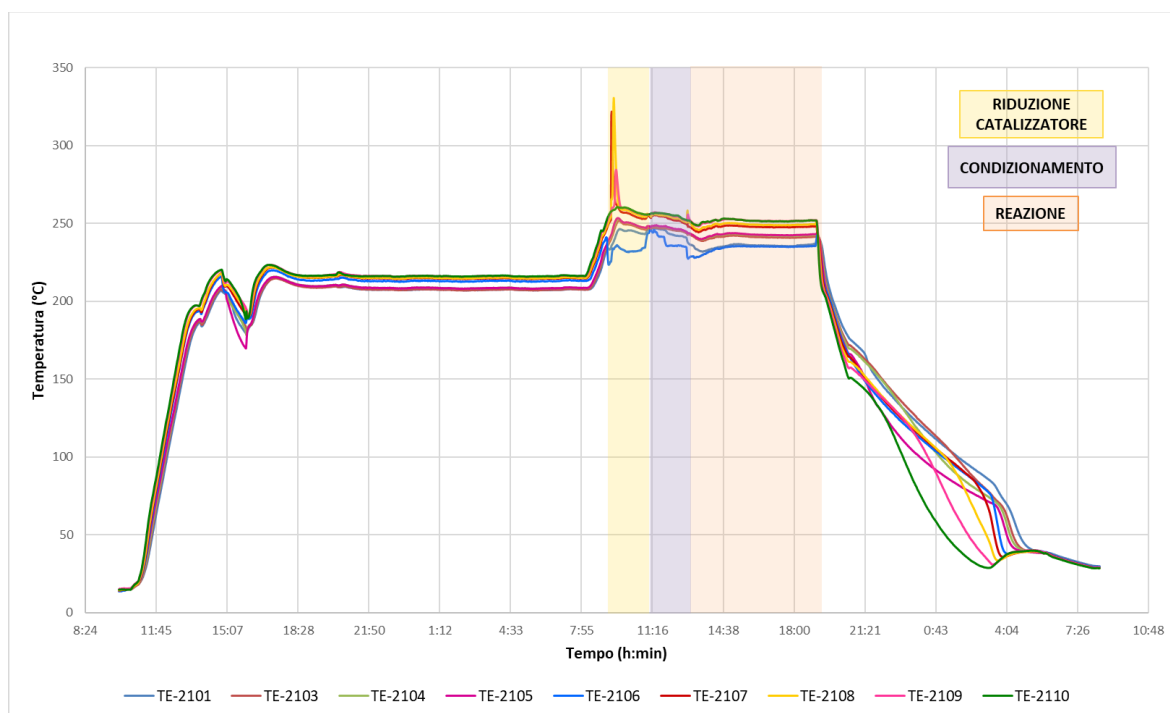


Figura 4.22 - Profilo di temperatura del reattore monotubolare.

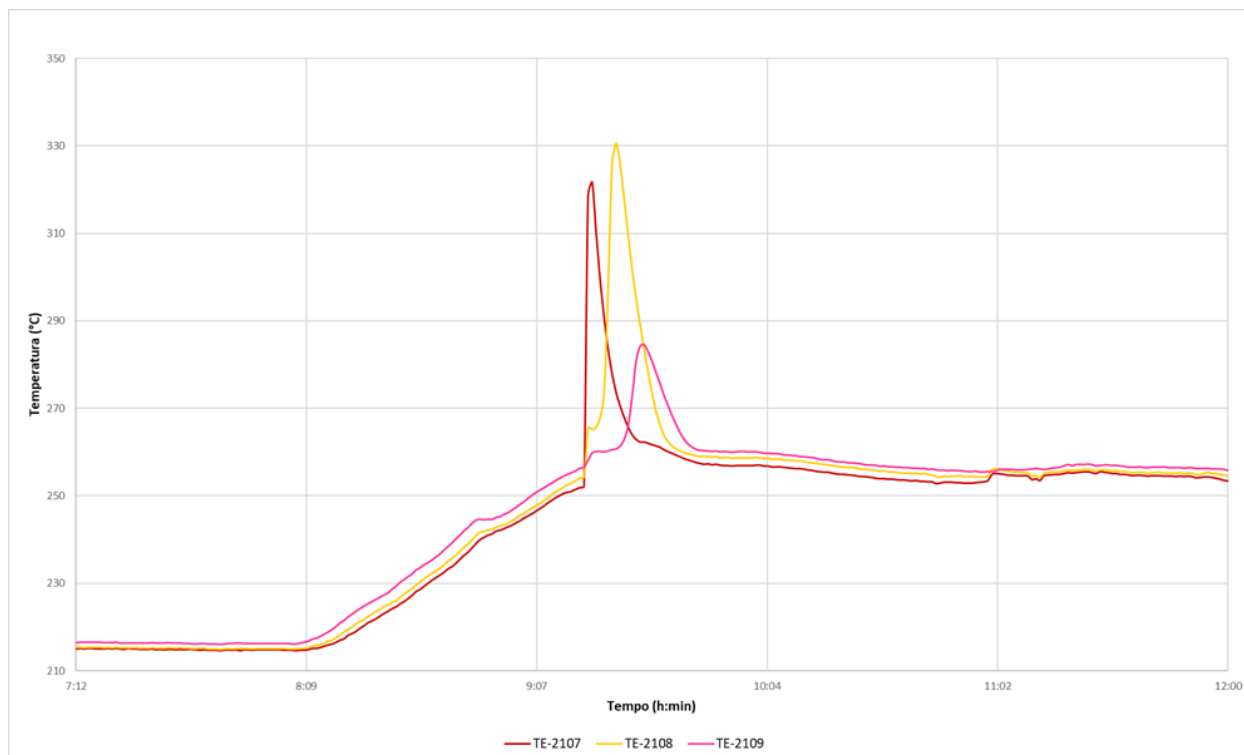


Figura 4.23 - Dettaglio dei picchi di temperatura misurati dalle TE-2107 e TE-2108 e andamento della TE-2109 nella fase di riduzione.

In Figura 4.24 viene rappresentato l'andamento delle temperature dei gas nella sezione di alimentazione. La curva blu, TE-2001, rappresenta la temperatura in uscita dallo scambiatore gas-gas, la curva verde TE-2011 la temperatura in uscita dallo scambiatore olio-gas mentre la curva rossa TE-2301 la temperatura dei gas in ingresso al reattore.

Durante la prima giornata di prova è particolarmente evidente il momento di avvio della corda scaldante TIC-2301 avvenuto alle 11:30, come mostrato dall'andamento crescente della curva rossa. Dalla curva verde si osserva invece un lieve aumento della temperatura nel momento in cui vengono alimentati i 5 g min^{-1} di N_2HP . In ogni caso, l'effetto del riscaldamento sui gas inviati non è particolarmente rilevante nell'arco della prima giornata. Anche in questa rappresentazione grafica si contraddistinguono il periodo di *stand-by* notturno, nel quale l'andamento delle curve rimane costante e la successiva fase di riduzione, nella quale si evidenzia un aumento più rilevante della temperatura dei gas alimentati dovuto all'aumento delle loro portate di alimentazione, al valore dettato dalle condizioni operative. Questo effetto è percepibile in quanto aumentando le portate dei gas si ha uno scambio di calore più efficace all'interno dello scambiatore gas-gas, per via della maggiore quantità di gas caldi circolanti al suo interno.

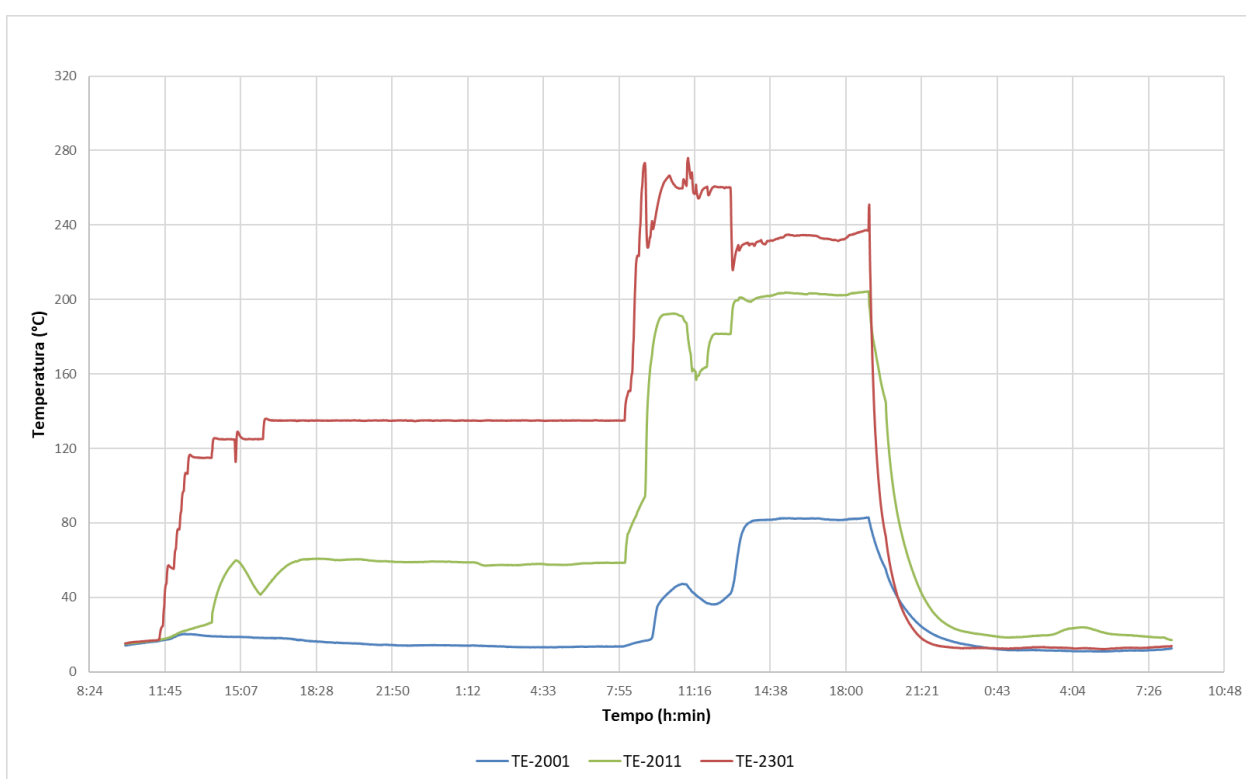


Figura 4.24 - Andamenti delle temperature dei gas nella sezione di alimentazione.

I prodotti di reazione in uscita dal reattore vengono indirizzati alla sezione di separazione, costituita da una *wax trap* nella quale viene effettuata una prima separazione di eventuali cere e prodotti organici più pesanti, un separatore di alta pressione incamiciato per la separazione iniziale delle fasi liquide, e un condensatore necessario per un'ulteriore separazione dei liquidi presenti sia nei gas prodotti che in quelli non reagiti. Infine, un separatore di bassa pressione in grado di separare i due possibili prodotti liquidi fase organica e polare ed eventuali trascinalenti. Il grafico rappresentato in Figura 4.25 mostra gli andamenti delle temperature relative alla sezione di separazione. In particolare, la curva di colore blu corrispondente alla TE-3101 indica la temperatura del gas in uscita dalla *wax trap*; la TE-3111 è la curva di colore rosso e mostra la temperatura del gas in ingresso al separatore di alta pressione; la curva viola TE-3201 è la temperatura del gas in uscita dal separatore di alta pressione; la curva celeste TE-3301 rappresenta la temperatura del gas in uscita dal separatore di bassa pressione mentre

la TE-3401 è la curva di colore arancione relativa alla temperatura del gas in uscita dalla testa del condensatore. Le prove sono state condotte cercando di mantenere la temperatura nella *wax trap* e nella linea di collegamento con i separatori a un valore elevato compreso tra i 140 e i 170 °C al fine di evitare una possibile condensazione dei liquidi al suo interno in modo da evitare una sottostima dei prodotti.

Osservando il grafico, l'andamento discendente delle curve individua l'inizio delle fasi di test, quali riduzione e reazione nella seconda giornata di prova; il calo di temperatura si deve alla maggiore quantità di calore asportata in seguito a un aumento del flusso di gas.

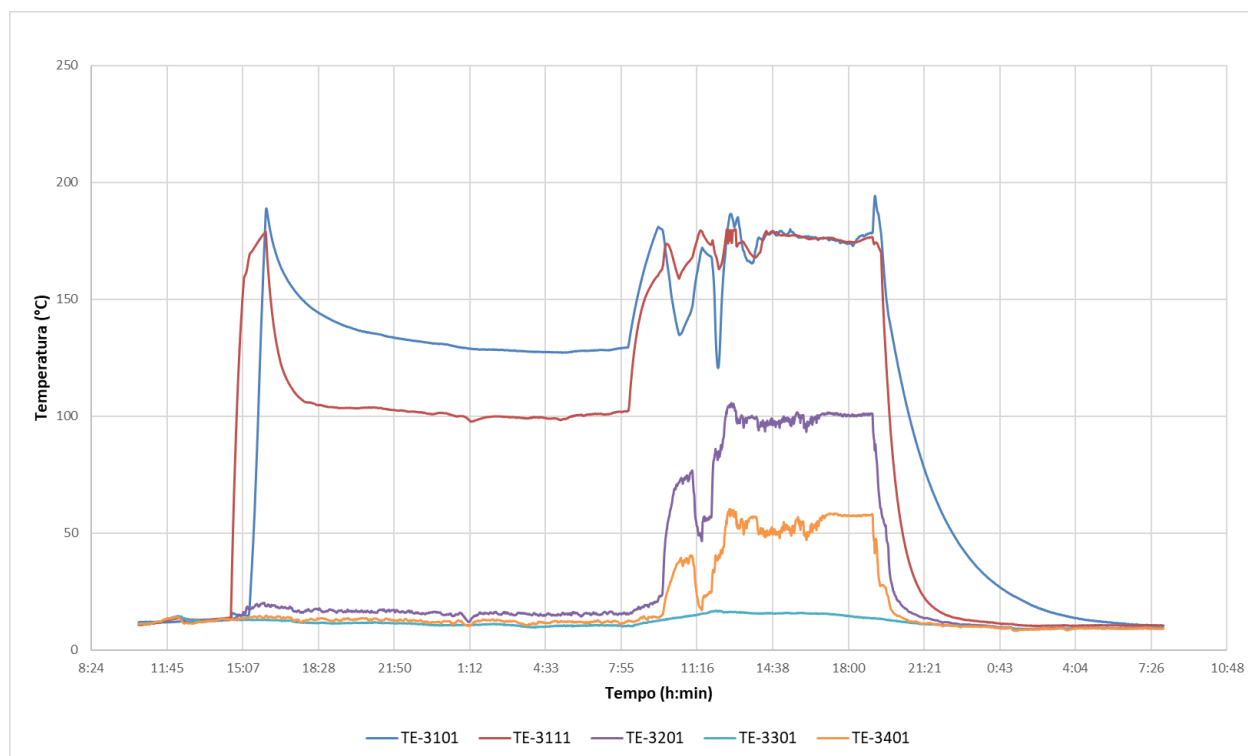


Figura 4.25 - Andamenti delle temperature dei gas nella sezione di separazione.

Un altro parametro di processo che è stato monitorato durante la fase di test è rappresentato dalla pressione: sono stati distinti due grafici, uno relativo alle pressioni nel circuito dell'olio, mostrati in Figura 4.26 e uno relativo alla pressione in uscita dal reattore, nella successiva Figura 4.27. Per quanto riguarda gli andamenti delle pressioni nel circuito dell'olio, si distinguono in particolare la PT-2431, che indica la pressione dell'olio in uscita dal reattore, e la PT-2402 che rappresenta la pressione dell'olio in uscita dalla pompa di ricircolo. Dal grafico sono distinguibili le due fasi di riscaldamento durante le quali la pressione tende ad aumentare per via dell'aumento di temperatura: la PT-2431 raggiunge un valore massimo di 3.2 barg mentre la PT-2402 di 3.3 barg. È importante sottolineare che parte dell'aumento di pressione è dovuto all'effetto dell'inertizzazione del circuito per mezzo dell'azoto di bassa pressione. Dal confronto delle due curve delle pressioni, si può osservare che gli andamenti sono speculari ma traslati, in quanto le misure minori della pressione in uscita dal reattore sono dovute alle perdite di carico lungo il circuito.

Di seguito viene mostrato l'andamento della pressione in uscita dal reattore, registrato dalla PT-3401. Anche in questo caso è osservabile un primo aumento di pressione dovuto alla fase di riduzione del catalizzatore e successivamente l'incremento dovuto alla pressurizzazione del sistema per l'evoluzione della reazione fino alla pressione di 30 barg. Il sistema riesce a gestire

in maniera ottimale il mantenimento della pressione che nella fase di reazione si mantiene costante e la curva mostra un andamento lineare.

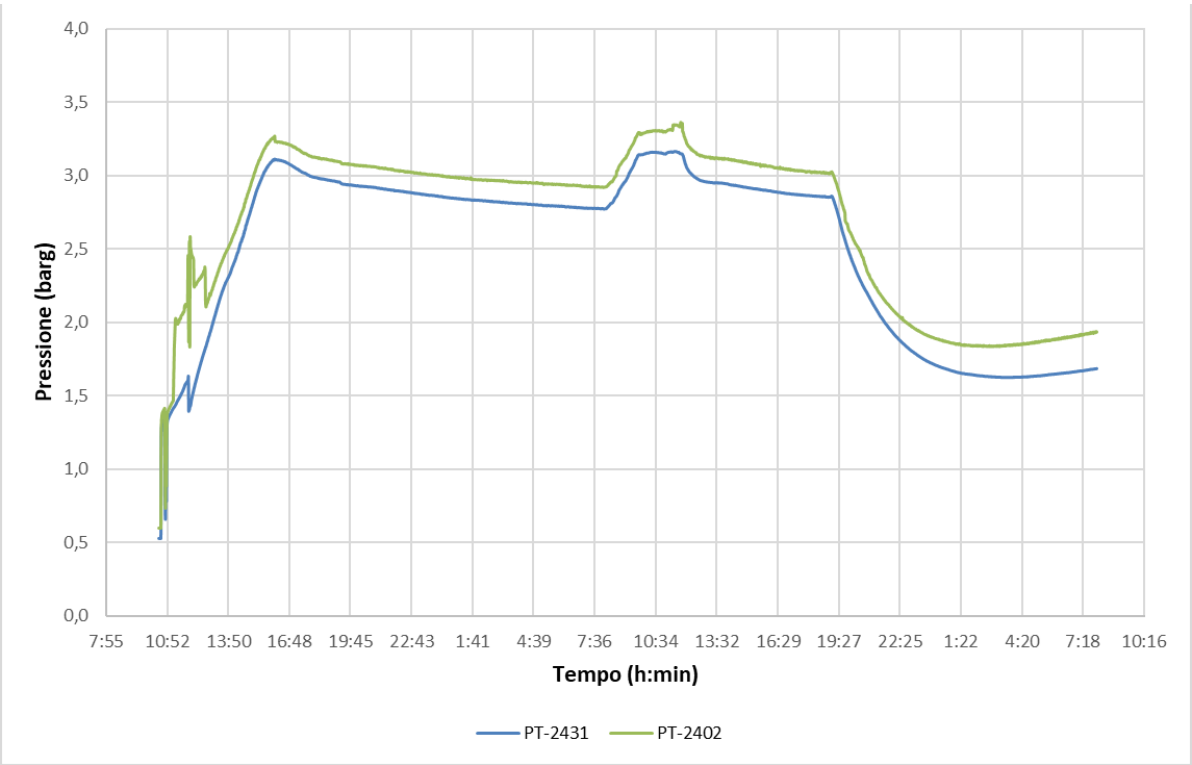


Figura 4.26 - Andamento delle pressioni nel circuito dell'olio.

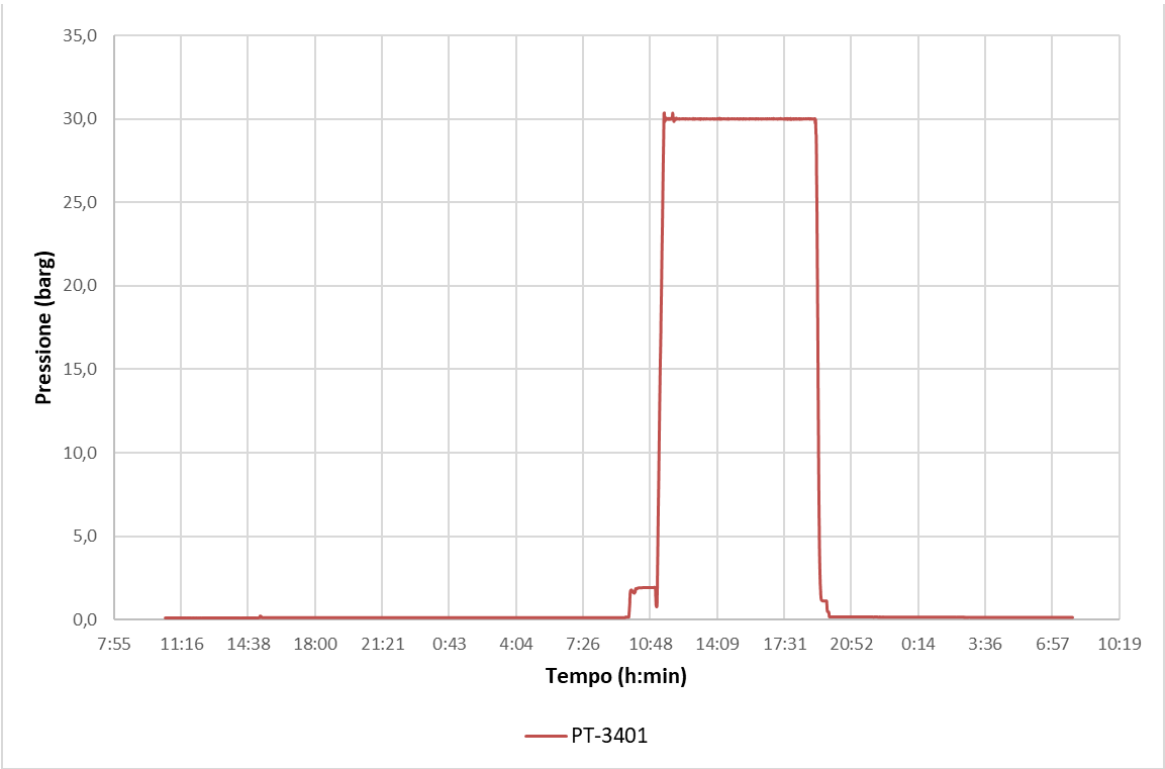


Figura 4.27 - Andamento della pressione in uscita dal reattore.

Infine, in Figura 4.28 è riportato l'andamento del livello del liquido raccolto dal fondo del separatore di alta pressione e dal fondo del condensatore in direzione del separatore di bassa pressione, misurato dal DP-3201. Dall'andamento del grafico è osservabile il momento di inizio della reazione in cui il livello di liquido comincia ad aumentare; il successivo incremento del livello di liquido prodotto è dovuto all'evoluzione della reazione di idrogenazione catalitica della CO_2 che porta alla produzione di acqua e metanolo. Durante una prima fase si ha un andamento crescente che poi si stabilizza al valore di 250 mm, che indica la quantità finale di prodotto.

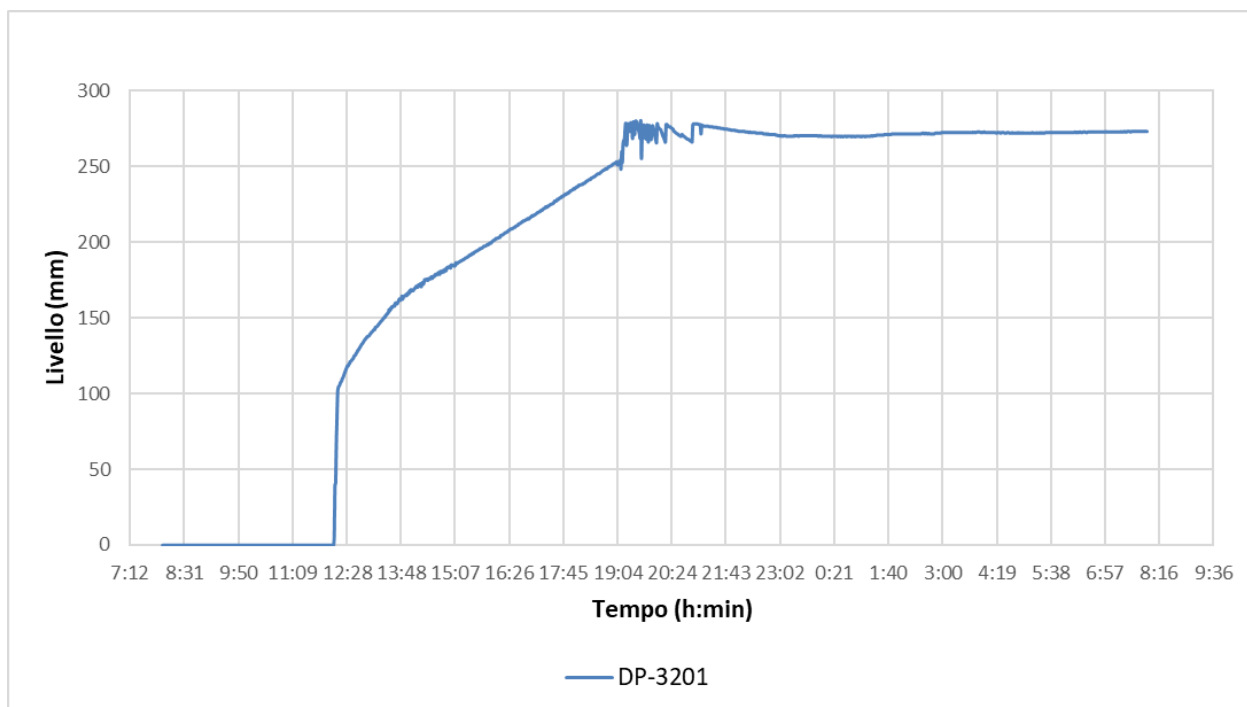


Figura 4.28 - Andamento del livello di liquido estratto dal separatore di alta pressione e dal condensatore.

4.7.2 P2G/L_2

La prova sperimentale denominata P2G/L_2, analogamente alla prova P2G/L_1, è stata eseguita mantenendo un volume del letto catalitico pari a 1.02 L, sempre con l'impiego di 800 g di catalizzatore commerciale JC-RS2.

L'obiettivo principale del test sperimentale è correlato con i risultati ottenuti nella prova P2G/L_1 e consiste nello studio dell'effetto della diversa configurazione del letto catalitico. Diversamente alla disposizione omogenea del precedente test, in questa prova è stata utilizzata una conformazione della zona attiva a strati, sulla base della diluizione teorica di Subrata descritta nel Paragrafo 4.6. In questa prova il volume totale della zona di reazione contenuta nel letto catalitico è stato suddiviso in quattro strati di 0.25 L ciascuno.

Si riporta di seguito la composizione degli strati dal top al bottom:

- Zona IV: 25%: 157.7 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 80.1 g di catalizzatore redox.
- Zona III: 50%: 105.1 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 160.0 g catalizzatore redox.
- Zona II: 75%: 52.6 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 240.1 g di catalizzatore redox.
- Zona I: 100%: 0 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 320.0 g di catalizzatore redox.

La reazione è stata condotta seguendo le condizioni operative analoghe a quelle della prova precedente, P2G/L_1, che per comodità vengono nuovamente riportate in Tabella 4.8.

Tabella 4.8 - Condizioni operative della prova P2G/L_2

Parametri operativi	Condizioni
Temperatura di riduzione (°C)	250
Temperatura (°C)	250
Pressione (barg)	30
Portata totale di gas (NmL min ⁻¹)	127,000
H ₂ /CO ₂ (mol mol ⁻¹)	3
Quantità di catalizzatore (g)	800.2
Volume letto catalitico (L)	1.02
GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	9,523

Vengono riportati di seguito solamente i grafici rappresentanti gli andamenti più significativi della prova per enfatizzare le differenze rispetto alla prova P2G/L_1.

La rappresentazione grafica delle temperature all'interno del reattore, mostrata in Figura 4.29, richiama quanto ottenuto nella prova P2G/L_1 in merito all'andamento e alle differenze tra *top* e *bottom* del reattore.

Durante la fase iniziale della riduzione del catalizzatore è stato riscontrato un brusco aumento della temperatura, come accaduto nella prova P2G/L_1, ma stavolta concentrato in un unico strato del volume della zona attiva. In particolare, l'aumento di temperatura più considerevole è stato misurato in prossimità della Zona I composta dal 100% di catalizzatore in cui la termocoppia TE-2108 ha rilevato un valore di 330 °C.

In questo caso, come evidenziato in Figura 4.30, di minor rilevanza sono stati invece gli aumenti di temperatura registrati dalle termocoppie TE-2107, che si trova in prossimità delle zone a maggior diluizione del catalizzatore e TE-2109 che è posizionata al di fuori della zona attiva, in prossimità del fondo con gli anelli Raschig. In contrapposizione al picco più facilmente visibile, i valori massimi di temperatura raggiunti dalla TE-2107 e TE-2109 sono stati rispettivamente di circa 280 °C e 290 °C.

Come nel caso precedente, durante la fase di reazione le temperature si sono mantenute costanti e gli andamenti mostrano un profilo piatto; la massima temperatura raggiunta è stata di 251 °C sul fondo del reattore, quindi registrata dalla TE-2110, mentre la temperatura minima, al *top* del reattore, è stata intorno ai 236 °C. Per quanto riguarda il punto di congiunzione tra le due parti del reattore, la temperatura, rilevata dalla TE-2106, ha raggiunto il massimo valore di 234 °C, leggermente inferiore all'interno del profilo globale di temperatura nel reattore, per le ragioni esposte in precedenza.

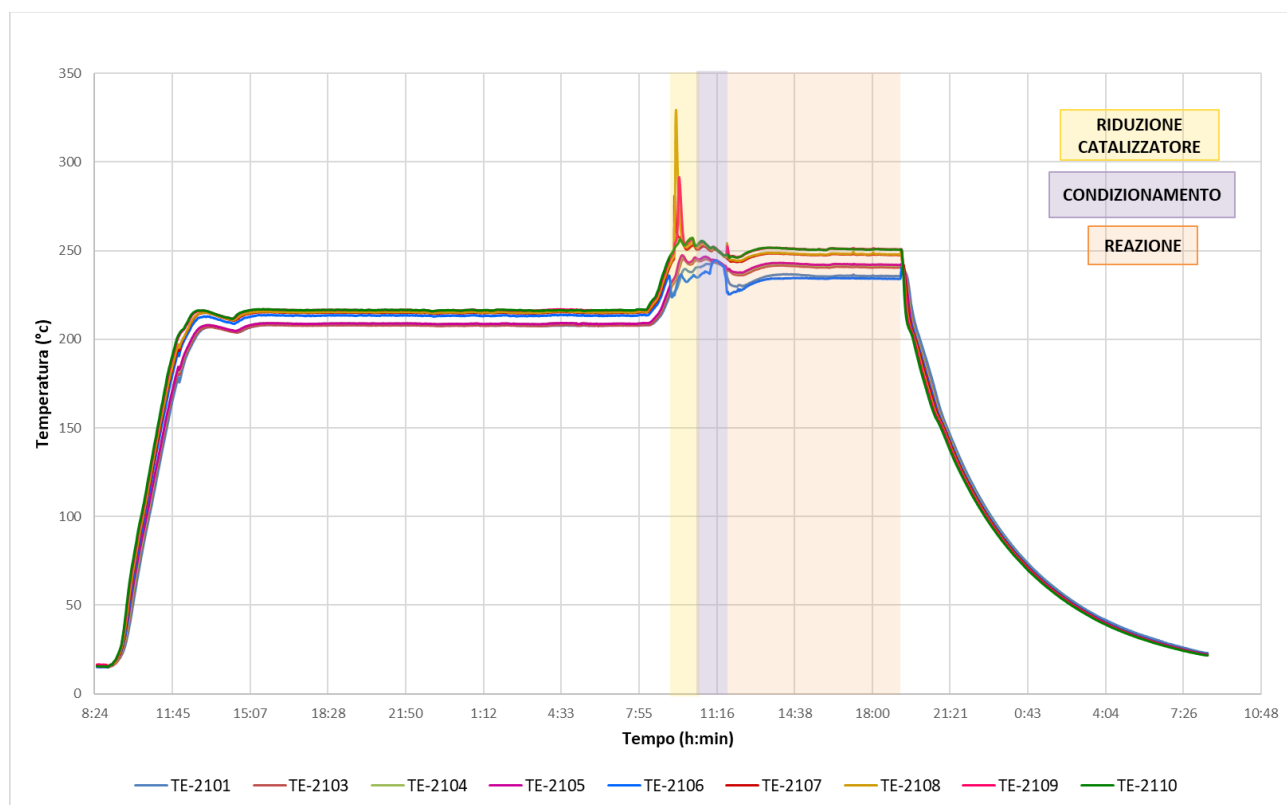


Figura 4.29 - Profilo di temperatura del reattore monotubolare.

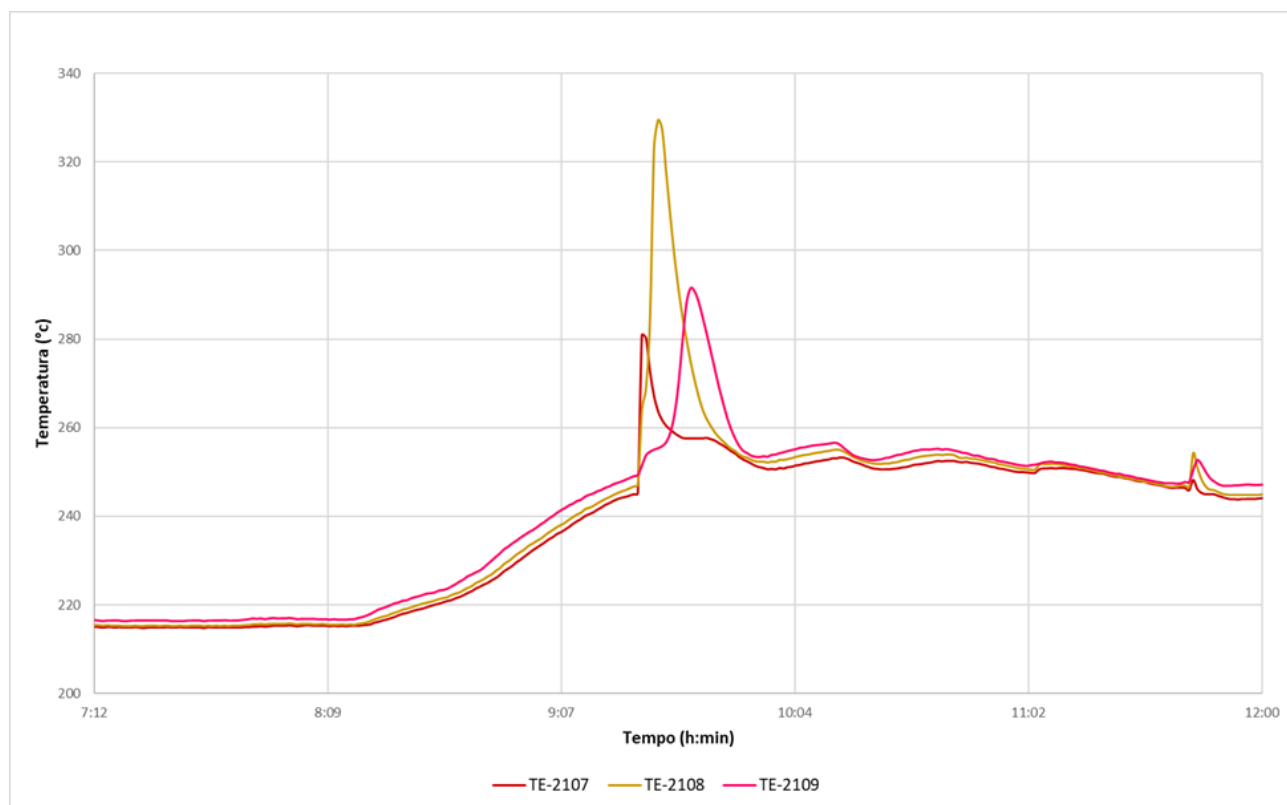


Figura 4.30 - Dettaglio dei picchi di temperatura misurati dalle TE-2107 e TE-2108 e andamento della TE-2109 nella fase di riduzione.

Si mostra infine in Figura 4.31 l'andamento del livello del liquido raccolto dal fondo del separatore di alta pressione e dal fondo del condensatore in direzione del separatore di bassa pressione, misurato dal DP-3201. In analogia con la prova P2G/L_1 si possono osservare dall'andamento della curva l'inizio della reazione di idrogenazione catalitica della CO_2 e la sua evoluzione segnata dall'andamento crescente. Si arriva anche in questo caso all'ottenimento di un valore finale di 259 mm e a una rappresentazione grafica con andamento lineare.

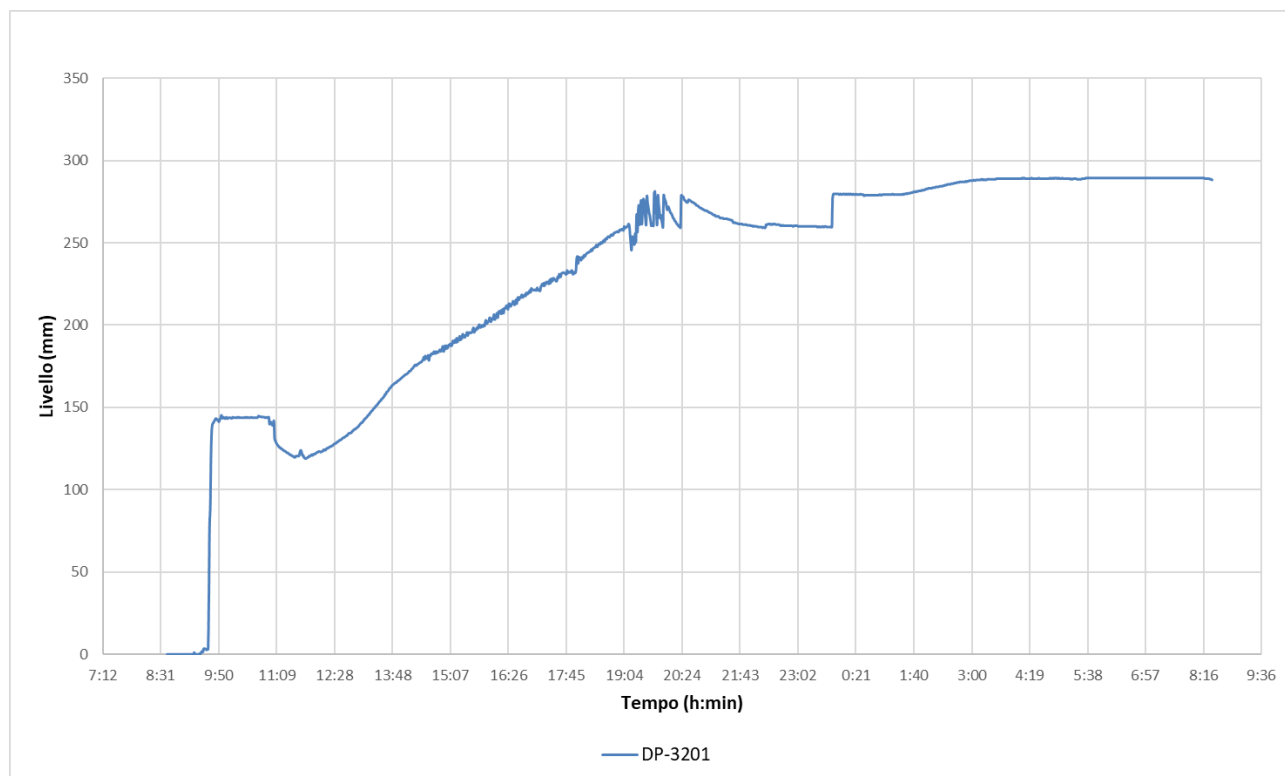


Figura 4.31 - Andamento del livello di liquido estratto dal separatore di alta pressione e dal condensatore.

4.7.3 P2G/L_3

La prova sperimentale P2G/L_3 è stata svolta nelle medesime condizioni operative della prova P2G/L_2 (riportate in Tabella 4.9) utilizzando anche una conformazione del letto catalitico analoga ma in questo caso disponendo gli strati con diluizione crescente verso il basso (configurazione a strati invertita). Si riporta di seguito la composizione degli strati dal *top* al *bottom*:

- Zona IV: 100%: 0 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 320.0 g di catalizzatore redox.
- Zona III: 75%: 52.6 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 240 g di catalizzatore redox.
- Zona II: 50%: 105.2 di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 160.0 g catalizzatore redox.
- Zona I: 25%: 157.7 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 80.1 g di catalizzatore redox.

Anche per la trattazione di questa prova viene riportato, in primo luogo, il grafico relativo alle temperature del reattore monotubolare, focalizzando l'attenzione sul dettaglio dei picchi di temperatura rilevati dalle termocoppie TE-2107, TE-2108 e TE-2109, e successivamente il grafico dell'andamento del livello di liquido estratto dal separatore di alta pressione e dal condensatore.

Tabella 4.9 - Condizioni operative della prova P2G/L_3.

Parametri operativi	Condizioni
Temperatura di riduzione (°C)	250
Temperatura (°C)	250
Pressione (barg)	30
Portata totale di gas (NmL min ⁻¹)	127,000
H ₂ /CO ₂ (mol mol ⁻¹)	3
Quantità di catalizzatore (g)	800.2
Volume letto catalitico (L)	1.02
GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	9,523

Se si considera l'interesse della prova, in Figura 4.32 si può osservare come l'andamento delle temperature ricalchi quello delle due precedenti prove, grazie all'efficienza dell'olio diatermico nel garantire un buon trasferimento di calore e nel mantenere l'isotermicità del reattore.

Durante la fase di reazione la massima temperatura raggiunta sul fondo del reattore e rilevata dalla TE-2110, è stata di poco superiore ai 254 °C, mentre la temperatura minima, al top del reattore, è stata pari a 240 °C. La temperatura in prossimità del punto di congiunzione tra le due parti del reattore, rilevata dalla TE-2106, ha giovato della vicinanza della zona con maggior concentrazione di catalizzatore, mantenendo dei valori di temperatura più alti rispetto ai casi precedenti, con un massimo di circa 239 °C.

Analogamente alla prova P2G/L_2, il maggior aumento di temperatura è stato rilevato durante la fase di riduzione e, avendo mantenuto la conformazione a strati, si è ripresentato prevalentemente nello strato al 100% di catalizzatore. Avendo utilizzato in tal caso una conformazione a strati invertiti, diversamente dalla prova P2G/L_2 ritroviamo lo strato a maggior concentrazione di catalizzatore posizionato nella parte alta del letto catalitico, in prossimità della termocoppia TE-2107. La temperatura rilevata nella Zona IV dalla termocoppia TE-2107, come osservabile in Figura 4.33, ha raggiunto un valore massimo di circa 338 °C; di minor intensità ma comunque di particolare rilevanza, è stato l'aumento di temperatura nelle zone successive a minor concentrazione di catalizzatore, in virtù dell'effetto del trasferimento di calore verso il basso dovuto al passaggio del gas che viene riscaldato negli strati precedenti. In tal caso si individua come ultimo strato la Zona I, nella quale la termocoppia TE-2108 ha misurato una temperatura di circa 316 °C. Un'altra differenza sta nel fatto che in questa circostanza non è stato rilevato un particolare aumento di temperatura in prossimità della termocoppia TE-2109, sempre posizionata esternamente alla zona attiva e in prossimità degli anelli Raschig. Si potrebbe quindi affermare che, mediante la combinazione della disposizione a strati invertiti e adottando un approccio più graduale alla reazione di riduzione con l'impiego iniziale di una concentrazione di idrogeno più bassa rispetto alle prove precedenti, sia stato possibile contenere più efficacemente il calore dovuto all'esotermicità, confinandolo prevalentemente all'interno della zona attiva. Infatti, il valore massimo rilevato dalla termocoppia TE-2109 è stato pari a circa 265 °C, come indicato dall'andamento grafico.

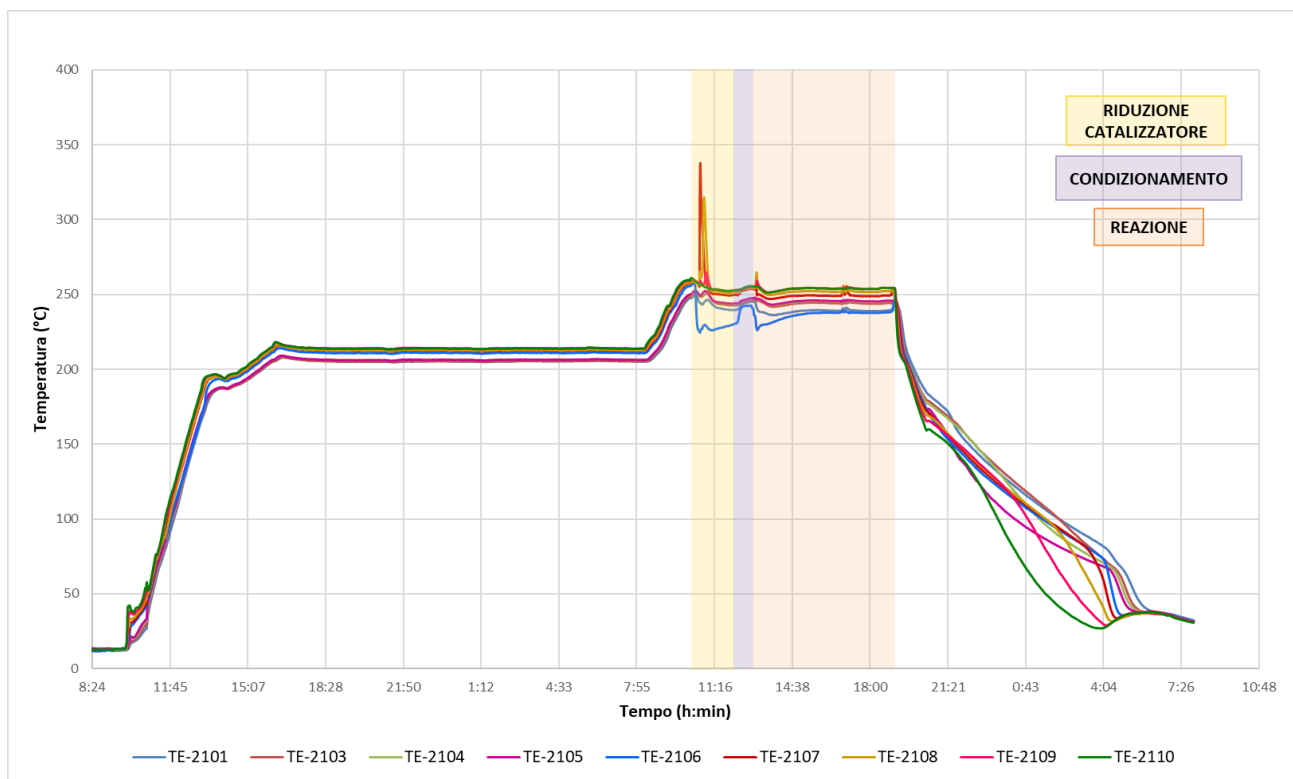


Figura 4.32 - Profilo di temperatura nel reattore monotubolare.

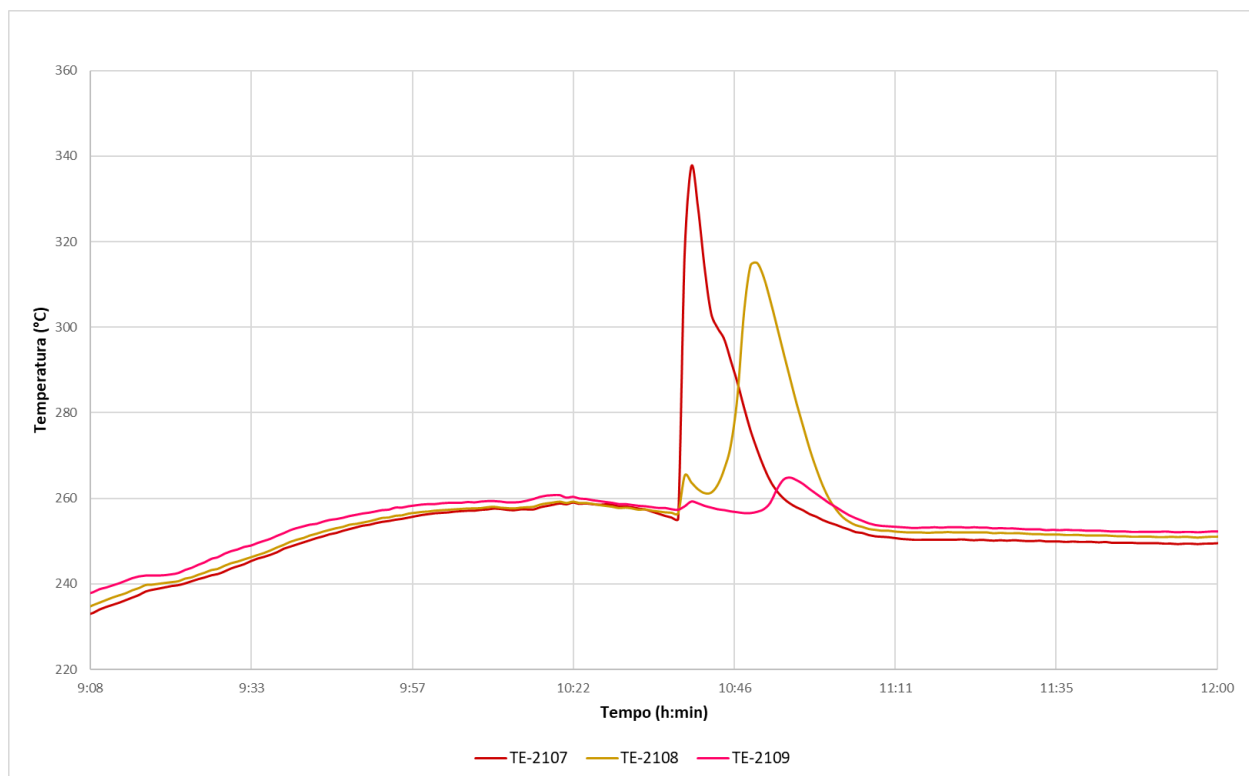


Figura 4.33 - Dettaglio dei picchi di temperatura misurati dalle TE-2107 e TE-2108 e andamento della TE-2109 nella fase di riduzione.

Infine, in Figura 4.34, si riporta l'andamento del livello di liquido estratto dal separatore di alta pressione e dal condensatore, il quale si è mantenuto analogo a quello delle prove precedenti senza particolari variazioni. In tal caso il valore finale raggiunto è stato pari a 252 mm.

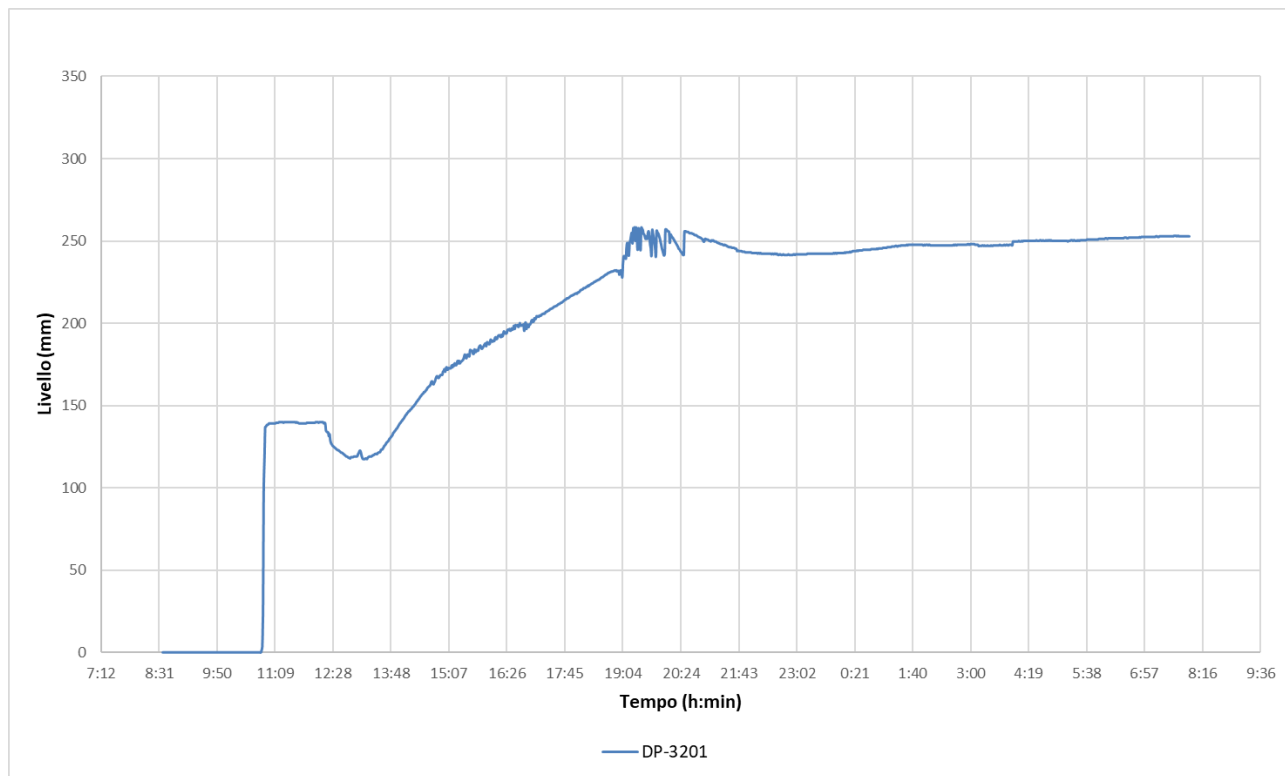


Figura 4.34 - Andamento del livello di liquido estratto dal separatore di alta pressione e dal condensatore.

4.7.4 Analisi dei risultati ottenuti con le conformazioni omogenea e a strati (P2G/L_1, P2G/L_2 e P2G/L_3)

In Figura 4.35 è riportata una schematizzazione bidimensionale dell'immagine di confronto delle conformazioni presentata in Figura 4.19, con lo scopo di mostrare il posizionamento delle termocoppie del reattore monotubolare dell'impianto P2G/L. Si evince che, a parità di volume, vi è una differente distribuzione del catalizzatore nella zona attiva: nel caso della distribuzione omogenea la stessa diluizione del catalizzatore redox con quello acido coinvolge tutto il volume dell'area attiva mentre nel caso della conformazione a strati il volume totale della zona di reazione è suddiviso in quattro volumi equivalenti di 0.25 L ciascuno, ognuno dei quali presenta una diversa diluizione e in particolare il catalizzatore commerciale è distribuito con diluizione decrescente fino alla Zona I avente diluizione nulla e dunque caratterizzata dalla presenza di solo catalizzatore redox.

Le prove P2G/L_1 e P2G/L_2 sono state condotte al fine di confrontare queste due tipologie di conformazione della zona attiva e valutare quale delle due permettesse una migliore distribuzione del calore all'interno del reattore, in virtù dell'esotermicità della reazione. In aggiunta, è stata trattata anche la prova P2G/L_3 in cui viene ugualmente valutata la distribuzione del calore nel letto catalitico nel caso dell'inversione degli strati al fine di massimizzare la produzione di DME.

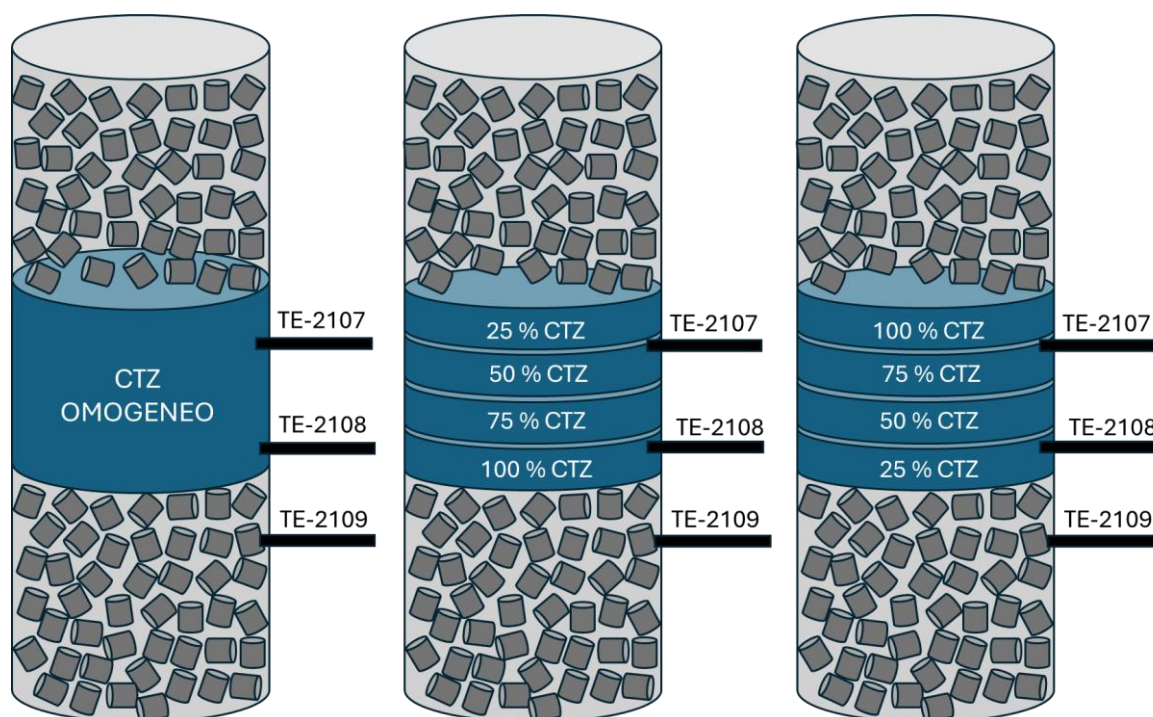


Figura 4.35 - Rappresentazione grafica in due dimensioni delle conformazioni omogenea, strati e a strati invertiti del letto catalitico all'interno del reattore monotubolare.

In seguito alla trattazione delle prove P2G/L_1, P2G_2 e P2G/L_3 si può constatare che la fase di reazione non ha comportato particolari problemi di gestione e non si manifesta una differenza evidente attribuibile alla conformazione della zona attiva. Si può invece osservare che il contributo della conformazione del letto catalitico si manifesta prevalentemente in fase di riduzione; in tal caso, i risultati migliori sono stati ottenuti con la conformazione a strati inversi che ha permesso di gestire al meglio il calore prodotto dall'esotermicità della reazione di riduzione. Si può comunque affermare che l'andamento molto simile delle prove è a conferma della buona capacità dell'impianto di gestire il calore generato da reazioni esotermiche, anche al variare di alcune condizioni.

4.7.5 Ulteriori prove sperimentali

In seguito alla valutazione dei risultati ottenuti con le prime prove sperimentali relative allo studio della conformazione del letto catalitico, sono state effettuate due ulteriori prove: in un primo caso si sono volute valutare le performance del catalizzatore oggetto di *scale-up*, mantenendo la massa di 800 g di catalizzatore redox; in un secondo caso è stata condotta un'analisi ampliando il volume del letto catalitico rispetto alla prova P2G/L_1, nuovamente con il catalizzatore redox commerciale, con lo scopo di operare un confronto e avere una percezione sul comportamento del processo anche al variare di questa condizione operativa.

4.7.6 P2G/L_4

Il test sperimentale P2G/L_4 ha interessato l'utilizzo del catalizzatore oggetto di *scale-up*: in tal caso è stato scelto di operare con la conformazione omogenea del letto catalitico in quanto, essendo quella convenzionalmente utilizzata con la quale è stato possibile acquisire più dimestichezza nella valutazione del comportamento dell'impianto, si prestava meglio alla

gestione di un nuovo catalizzatore del quale non si conoscevano gli effetti. Inoltre, per la prova in oggetto sono sempre stati impiegati 800 g di catalizzatore, ma avendo una densità minore rispetto al catalizzatore commerciale, è stato necessario l'impiego di un volume maggiore della zona attiva rispetto alle precedenti prove, precisamente pari a 1.60 L.

Come precedentemente riportato, il catalizzatore di *scale-up* testato nella prova è stato preparato dal gruppo di Chimica Industriale dell'Università di Cagliari e granulato presso i laboratori Sotacarbo. L'obiettivo principale del test è stato quello di effettuare un confronto diretto delle prestazioni catalitiche del catalizzatore commerciale della "Zr-Catalyst" e di quello preparato "*home-made*". La zona attiva del letto catalitico è stata preparata miscelando 800 g di catalizzatore redox *scale-up* e 315.52 g di γ -Al₂O₃, mentre sul *top* e *bottom* sono stati caricati gli anelli Raschig. La temperatura di attivazione del catalizzatore è stata decisa sulla base delle analisi TPR effettuata sulla polvere del catalizzatore nel laboratorio di Chimica Industriale dell'Università di Cagliari. La reazione è stata condotta nelle condizioni operative riportate in Tabella 4.10.

Tabella 4.10 - Condizioni operative della prova P2G/L_4.

Parametri operativi	Condizioni
Temperatura di riduzione (°C)	265-270
Temperatura (°C)	250
Pressione (barg)	30
Portata totale di gas (NmL min ⁻¹)	127,000
H ₂ /CO ₂ (mol mol ⁻¹)	3
Quantità di catalizzatore (g)	800.0
Volume letto catalitico (L)	1.6 L
GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	9,525

Come per le precedenti prove sperimentali anche nel caso della prova P2G/L_4 sono stati riportati esclusivamente i grafici più significativi dal punto di vista dell'analisi di processo, ovvero quello rappresentante gli andamenti delle temperature all'interno del reattore monotubolare e quello in cui viene mostrato l'andamento del livello del liquido separato all'interno del separatore di alta pressione e nel condensatore. In Figura 4.36 è osservabile l'andamento delle temperature registrate dalle nove termocoppie installate nel reattore monotubolare: l'andamento di esse durante le fasi di riscaldamento ricalca quello delle prove precedenti, mentre è interessante osservare nella fase di riduzione del catalizzatore evidenziata dal blocco giallo la presenza di alcuni picchi con un'altezza piuttosto importante, come misurato dalla TE-2108 che ha registrato un valore di circa 450 °C e dalla TE-2107 che ha misurato un massimo di 394 °C, entrambe situate nei pressi del letto catalitico.

Diversamente dalla fase di riduzione, durante l'evoluzione della reazione l'esotermicità è stata gestita in modo ottimale dall'impianto e, come si può osservare nell'area evidenziata dal blocco arancione, non sono presenti picchi e la curva presenta un andamento costante.

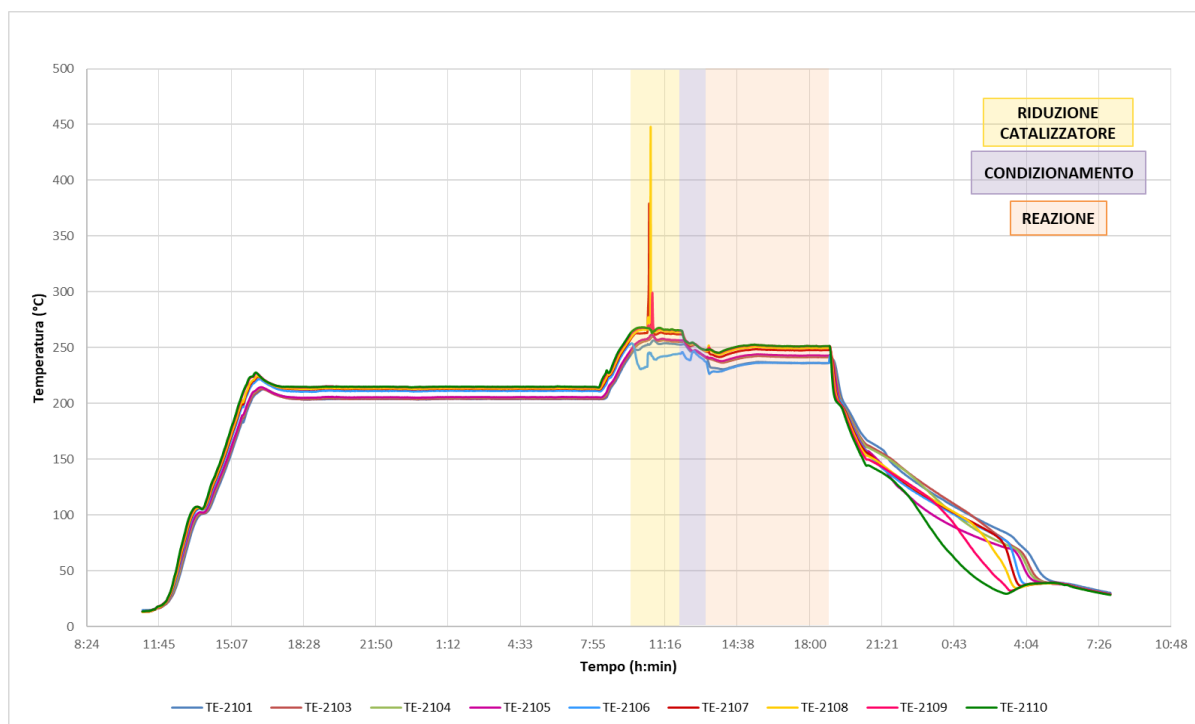


Figura 4.36 - Profilo di temperatura nel reattore monotubolare.

In Figura 4.37 è osservabile l'andamento del livello di liquido estratto dal separatore di alta pressione e dal condensatore e si può denotare che il livello prodotto ha raggiunto un valore massimo di poco superiore ai 160 mm. Tale valore non è in linea con le prove precedenti e questo può essere riconducibile alla scarsa attività del catalizzatore (come sarà descritto nei paragrafi successivi), probabilmente dovuta ad un'occlusione dei pori causata dal processo di granulazione, come precedentemente descritto nel paragrafo riguardante le caratterizzazioni del prodotto granulato.

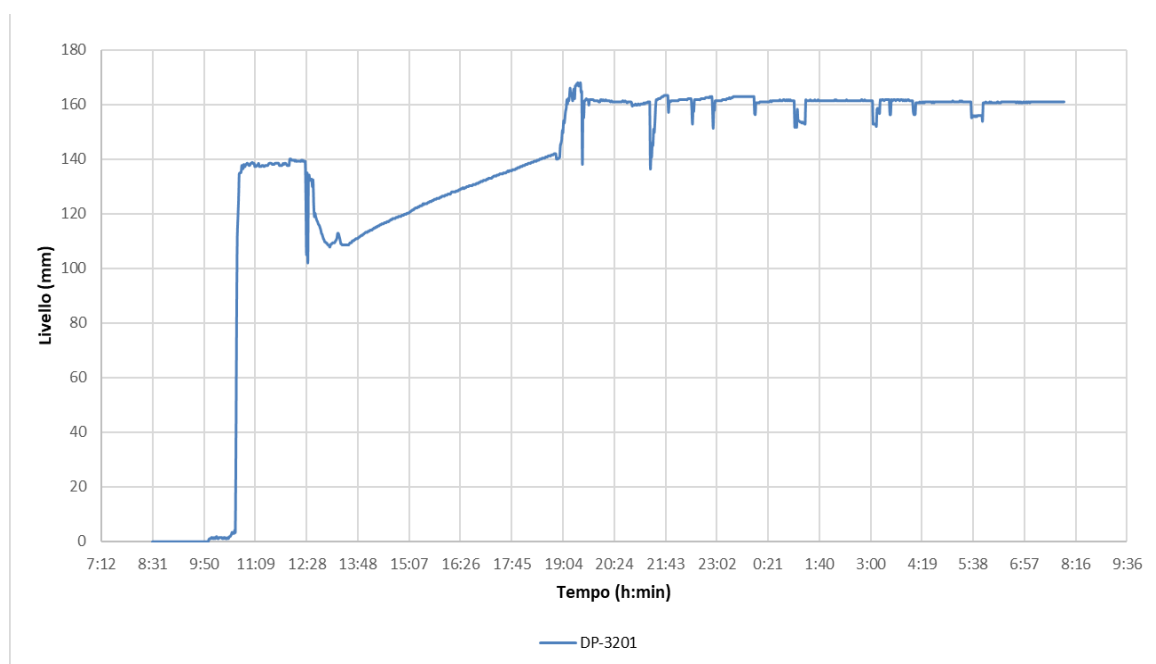


Figura 4.37 - Andamento del livello di liquido estratto dal separatore di alta pressione e dal condensatore.

4.7.7 P2G/L5

In prospettiva dell'avvio di un nuovo piano triennale, al fine di definirne meglio gli obiettivi, in aggiunta alle prove precedentemente trattate è stata effettuata un'ulteriore prova sperimentale con l'obiettivo di studiare l'effetto della variazione del volume sulla gestione del calore generato dall'evoluzione di una reazione esotermica. In particolare, è stato studiato come un'espansione del volume della zona attiva possa influenzare la distribuzione del calore, in quanto durante le prove precedenti svolte con un volume della zona attiva piuttosto ridotto, pari a 1 L, è stata osservata la formazione di picchi di temperatura piuttosto importanti nella fase di attivazione del catalizzatore. Gli aumenti repentini di temperatura scaturiti dalle reazioni di riduzione del catalizzatore hanno portato a testare la conformazione del letto catalitico consigliata dal costruttore dell'impianto e valutare se questa possa essere risolutiva ed eventualmente oggetto di studi più approfonditi durante il nuovo piano triennale. Nel rispetto delle proporzioni necessarie per mantenere la suddivisione del letto catalitico in tre zone, con la zona centrale pari a $\frac{3}{4}$ del volume del letto catalitico e *top* e *bottom* pari a $\frac{1}{8}$ ciascuna, la variante adottata è stata quella di utilizzare un volume di quattro volte maggiore rispetto alle prove precedenti, precisamente pari a 4.53 L. La prova è stata effettuata adottando la conformazione omogenea per la zona centrale del letto catalitico, realizzata mediante la miscelazione di 800.13 g di catalizzatore commerciale redox JC-RS2 e 3283.99 g di γ -Al₂O₃. Il catalizzatore è stato attivato con H₂ (10% mol) a circa 250 °C per 80 min; la reazione è stata condotta mantenendo le condizioni di temperatura, pressione e portate invariate rispetto alle prove precedenti, che si riportano in Tabella 4.11 per completezza, alimentando una miscela composta da: 15.86 g min⁻¹ di N₂, 7.68 g min⁻¹ di H₂ e 56.08 g min⁻¹ di CO₂.

Tabella 4.11 - Condizioni operative della prova P2G/L5.

Parametri operativi	Condizioni
Temperatura di riduzione (°C)	250
Temperatura (°C)	250
Pressione (barg)	30
Portata totale di gas (NmL min ⁻¹)	127,000
H ₂ /CO ₂ (mol mol ⁻¹)	3
Quantità di catalizzatore (g)	800.13
Volume letto catalitico (L)	4.53
GHSV (NmL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	9,524

Di seguito vengono riportati i grafici dei parametri più significativi dal punto di vista processistico e più rappresentativi per la prova in oggetto.

In Figura 4.38 è riportata la rappresentazione grafica delle temperature registrate nel circuito dell'olio: come per le prove precedenti sono distinguibili le varie fasi della prova sperimentale evidenziate in figura dai blocchi colorati. Come si può intuire dal grafico, la prova è stata condotta in modo analogo alle precedenti e non si sono presentate particolari variazioni rispetto a quanto avvenuto nelle prove con un volume minore, ma è importante sottolineare come gli andamenti delle temperature misurate nelle varie sezioni siano ben sovrapponibili andando a mostrare una buona capacità di risposta dell'impianto ai disturbi esterni come

l'aumento di temperatura dovuto al *surplus* di calore prodotto dalle reazioni esotermiche. Di particolare interesse è la temperatura misurata dalla TE-2401 (termocoppia immersa nell'olio) in quanto presenta un andamento incerto e leggermente fluttuante, come indicato dalla curva blu, dovuto principalmente alla solidificazione dell'olio diatermico in vari tratti della tubazione, causata dalla bassa temperatura della notte che ne ha reso difficile il transito; durante questa fase è stato necessario aumentare la velocità della pompa in modo da migliorare la circolazione dell'olio più caldo nei vari tratti del circuito così da riportarlo tutto in fase liquida e liberare le ostruzioni. Dalla figura è osservabile come una volta che tutto l'olio è tornato in fase liquida e ha iniziato a circolare in modo regolare, la sua temperatura si è uniformata e ha permesso di riprendere il riscaldamento come di consueto. Invece, durante le fasi esotermiche del processo la temperatura dell'olio ha mantenuto un profilo piuttosto stabile e piatto senza la presenza di picchi, a conferma di come con un volume maggiore del letto catalitico si riesca a distribuire meglio il calore generato dall'esotermicità delle reazioni.

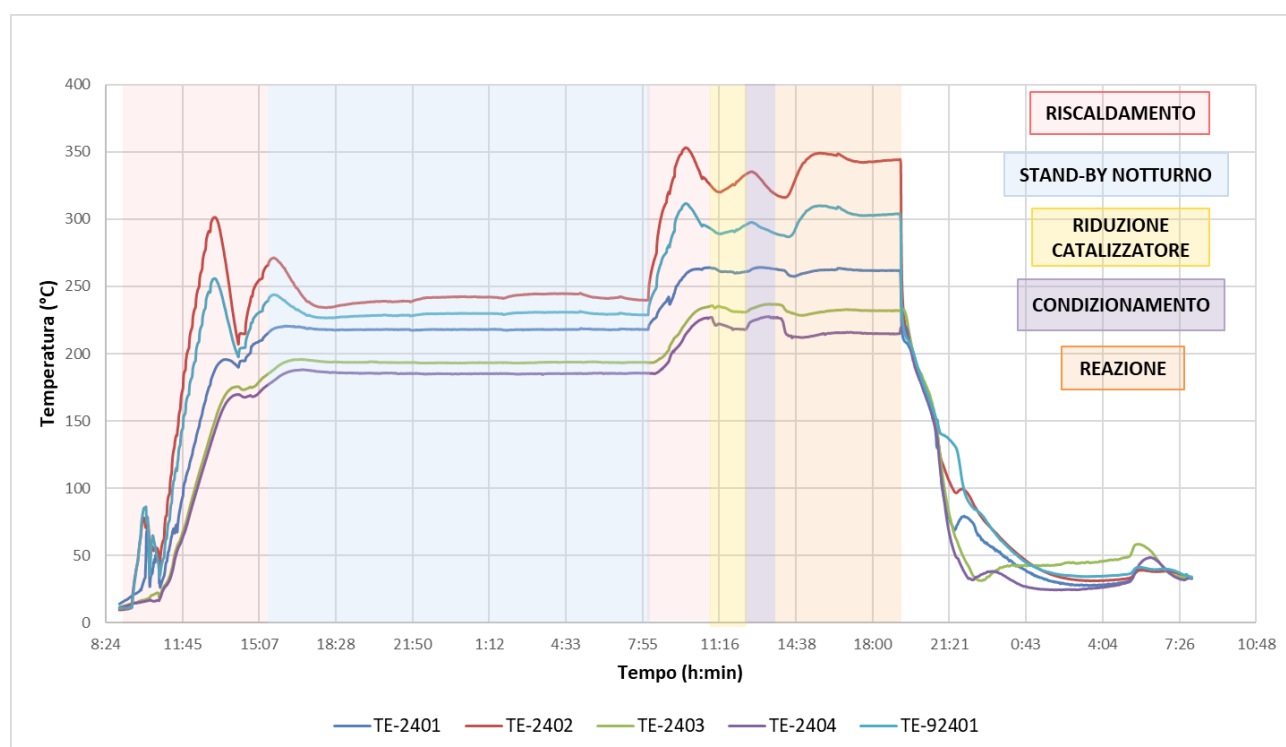


Figura 4.38 - Andamenti delle temperature nel circuito dell'olio.

Come nella figura precedente, anche in Figura 4.39 è osservabile un andamento delle temperature registrate all'interno del reattore monotubolare piuttosto simile alle altre prove. Tuttavia, è interessante osservare l'assenza di picchi di temperatura di dimensioni importanti come invece è avvenuto nei casi precedenti, in quanto la scelta di una conformazione omogenea del letto catalitico diluita in un volume più ampio ha consentito una migliore distribuzione dei *pellet* di catalizzatore all'interno della zona attiva riducendo la formazione di *hot-spot*.

L'assenza di picchi e la linearità dei profili di temperatura durante la fase di reazione conferma come un volume dell'area attiva più ampia rispetto alle prove precedenti consenta di ottenere una migliore distribuzione del calore lungo tutto l'asse del reattore senza che vi siano zone più calde di altre. È comunque da sottolineare che tale prova è stata condotta a parità di massa di fase attiva, pertanto in una condizione "favorevole" dettata da una quantità poco significativa

di catalizzatore. I risultati scaturiti da questa prova sembrano confermare quanto suggerito dal costruttore dell'impianto prototipale P2G/L e aprono dunque la strada verso nuovi studi e sviluppi della conformazione del letto catalitico con un volume di 4.53 L.

In Figura 4.40 si riporta invece l'andamento del livello di liquido contenuto all'interno del separatore di alta pressione e del condensatore che si mantiene piuttosto simile rispetto a quello ottenuto nelle prove specifiche sulla variazione della conformazione del letto catalitico e raggiungendo un valore di circa 250 mm.

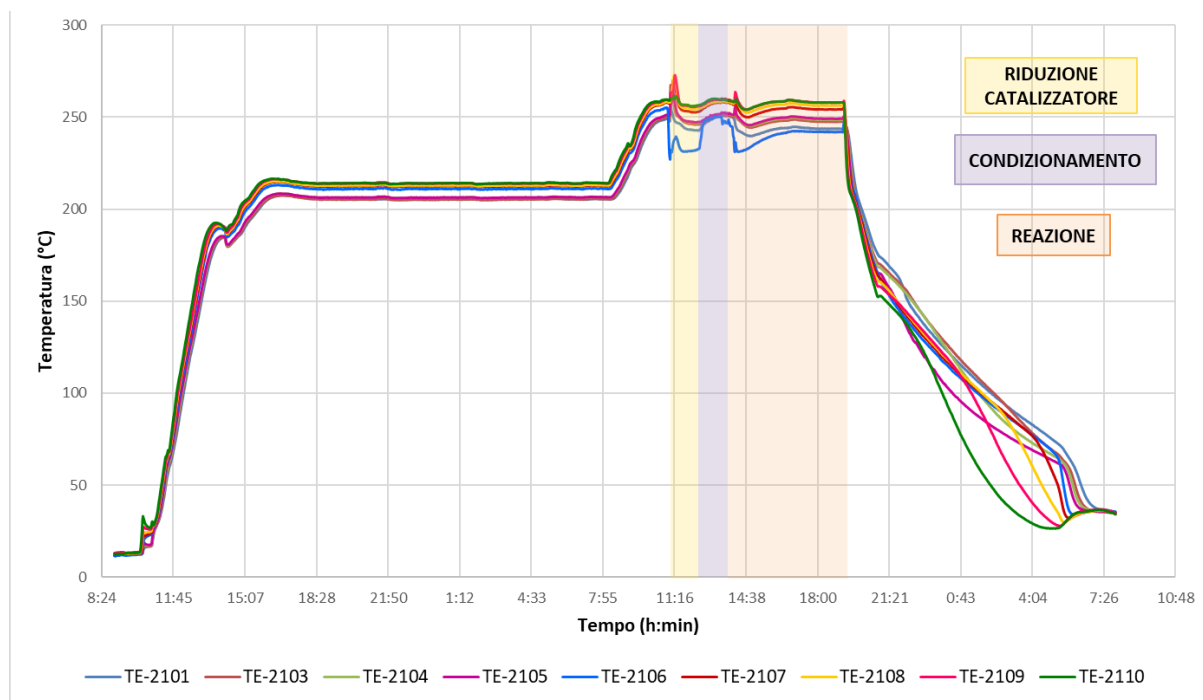


Figura 4.39 - Profilo di temperatura nel reattore monotubolare.

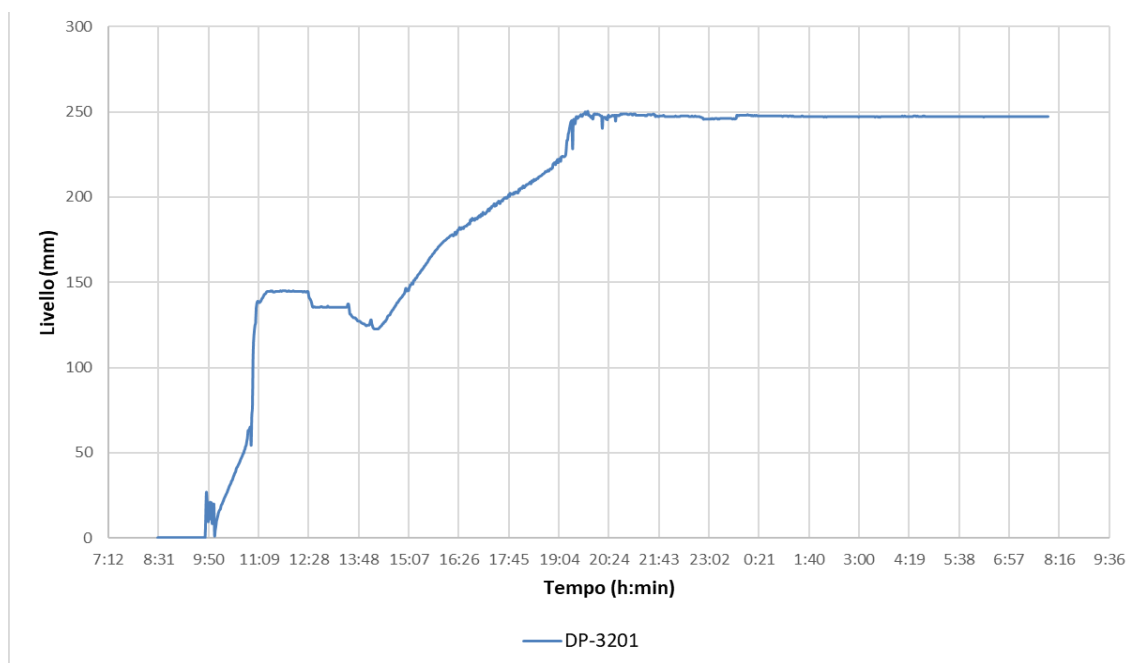


Figura 4.40 - Andamento del livello di liquido estratto dal separatore di alta pressione e dal condensatore.

4.8 Studio della conformazione del letto catalitico sul comportamento del catalizzatore commerciale

In questo paragrafo sono riportati i principali risultati dal punto di vista analitico relativi allo studio sulla conformazione del letto catalitico per la reazione di idrogenazione della CO_2 a metanolo e a dimetiletere (DME) con catalizzatori commerciali: redox a base di Cu/Zn/Al (JC-RS2) e acido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Questo studio è stato affrontato sia dal punto di vista della gestione del calore di reazione, discusso in maniera approfondita nel Paragrafo 4.6, e sia 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 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; i catalizzatori coinvolti devono possedere due funzioni, una idrogenante per la formazione del metanolo, e l'altra disidratante per la trasformazione finale del metanolo a DME. Sono state investigate due tipologie differenti di caricamento, una che coinvolge una distribuzione omogenea del catalizzatore e una con caricamento multistrato. I risultati analitici derivano dall'analisi dei gas alimentati e in uscita dall'impianto utilizzando due diversi strumenti di analisi *online*: un analizzatore infrarosso non-dispersivo (NDIR) e un gas cromatografo (GC).

4.8.1 Analisi dei dati e risultati sperimentali

La Tabella 4.12 mette a confronto i risultati catalitici ottenuti nelle prove denominate P2G/L_1, P2G/L_2 e P2G/L_3 effettuate con tre differenti conformazioni del letto catalitico: omogeneo, a strati e a strati invertiti, rispettivamente. Le tre prove sono state condotte nelle medesime condizioni di processo, con i catalizzatori commerciali redox (JC-RS2) e acido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e il volume del letto catalitico di 1.02 L. Le condizioni operative di processo delle suddette prove sono state specificate nel Paragrafo 4.7, Tabelle 4.7, 4.8 e 4.9, rispettivamente. I risultati catalitici sono espressi in termini di conversione della CO_2 (X_{CO_2}), selettività al metanolo ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$), al monossido di carbonio (S_{CO}), al dimetiletere (S_{DME}) e ad idrocarburi più pesanti ($S_{\text{C}_x\text{H}_y}$), resa percentuale di metanolo ($Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$) e resa percentuale di dimetiletere (Y_{DME}).

Tabella 4.12 - Risultati catalitici delle prove effettuate su catalizzatori commerciali redox (JC-RS2) e acido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) nelle diverse conformazioni del letto catalitico e con volume del letto catalitico di 1.02 L.

Nome prova	Conformazione letto catalitico	X_{CO_2} (%)	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (%)	S_{DME} (%)	S_{CO} (%)	$S_{\text{C}_x\text{H}_y}$ (%)	$Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (mol%)	Y_{DME} (mol%)
P2G/L_1	Omogeneo	13.39	5.86	9.47	84.68	0	0.78	1.24
P2G/L_2	Strati	13.43	6.50	8.61	84.89	0	0.91	1.09
P2G/L_3	Strati invertiti	13.68	2.83	10.75	86.42	0	0.38	1.39

La conversione della CO_2 (X_{CO_2}) e la selettività a metanolo ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$) e a dimetiletere (S_{DME}), per le tre prove effettuate, sono più chiaramente visualizzate in Figura 4.41.

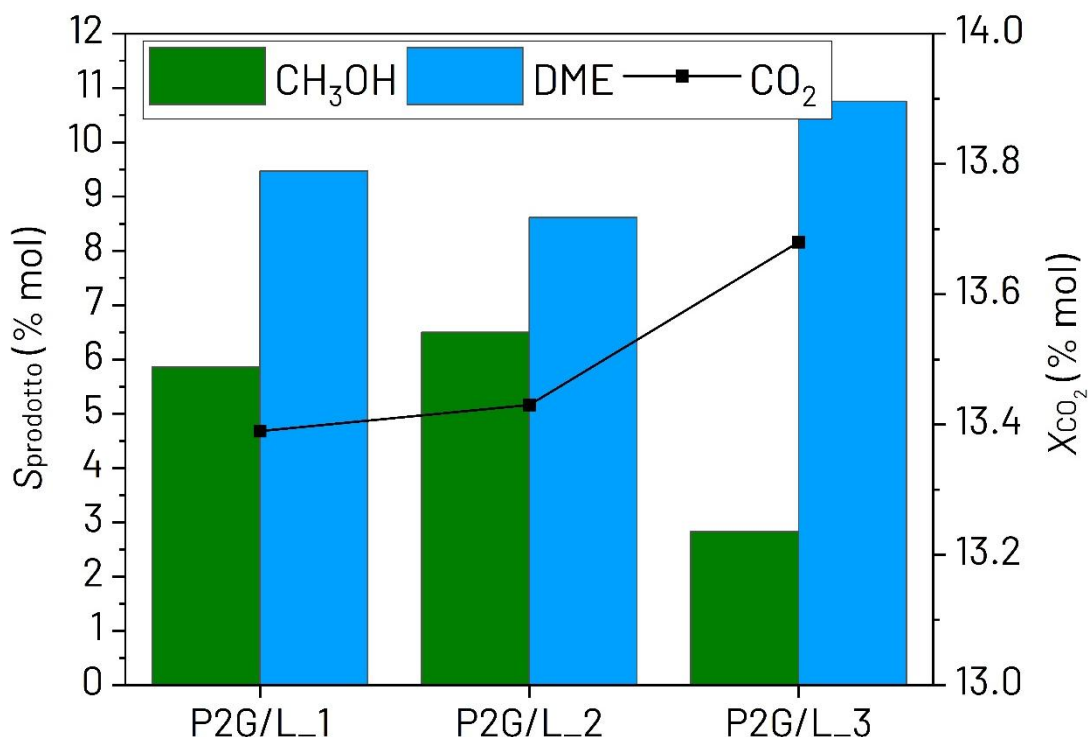


Figura 4.41 - Conversione della CO₂ (X_{CO₂}) e selettività a metanolo (SCH₃OH) e a dimetiletere (SDME) delle prove effettuate su catalizzatori commerciali redox (JC-RS2) e acido (γ-Al₂O₃) nelle diverse conformazioni del letto catalitico e con volume del letto catalitico pari a 1.02 L.

Dalla Tabella 4.12 e dal grafico in Figura 4.41 si osserva come la conversione della CO₂ per le tre prove condotte con differente configurazione del letto catalitico sia simile, pari a circa 13%, confermando che la diversa disposizione del letto catalitico influisce solo lievemente sulla conversione della CO₂. Tuttavia, è evidente che la distribuzione dei prodotti risulta differente a seconda della conformazione del letto catalitico utilizzato. Dal confronto delle prove P2G/L_1, P2G/L_2 e P2G/L_3 si nota come, rispetto alla conformazione omogenea, la configurazione multistrato favorisca la produzione di metanolo o di dimetiletere a seconda che la diluizione del catalizzatore redox con il catalizzatore acido sia decrescente o crescente verso il basso, rispettivamente. Come atteso, la selettività e la resa a dimetiletere più alta è stata ottenuta nella configurazione a strati invertiti. Infatti, in questa conformazione del letto catalitico, la percentuale di catalizzatore redox decresce verso il basso mentre quella del catalizzatore acido cresce nello stesso senso, pertanto il metanolo prodotto in prevalenza negli strati superiori, attraverso l'azione idrogenante del catalizzatore redox, fluendo verso il basso incontra una quantità sempre crescente di catalizzatore acido che ne promuove la sua ulteriore disidratazione a dimetiletere, risultando, infine, in una maggiore resa e selettività, come si evince dalla Tabella 4.12.

4.9 Studio del comportamento catalitico del catalizzatore oggetto dello scale-up

La campagna sperimentale è proseguita testando nel reattore monotubolare dell'impianto prototipale P2G/L anche il catalizzatore granulato, oggetto di *scale-up*, dopo le sperimentazioni effettuate su scala di laboratorio. Come già riportato nel Paragrafo 4.7.6 è stato scelto di operare con la conformazione omogenea del letto catalitico in quanto, essendo quella convenzionalmente utilizzata con la quale è stato possibile acquisire più dimestichezza

nella valutazione del comportamento dell'impianto, si prestava meglio alla gestione di un nuovo catalizzatore del quale non si conoscevano gli effetti. Il comportamento catalitico del catalizzatore oggetto dello *scale-up* è stato messo a confronto con quello della prova P2G/L_1 che è stata effettuata nelle medesime condizioni operative di processo con i catalizzatori commerciali redox (JC-RS2) e acido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e la conformazione omogenea del letto catalitico.

4.9.1 Analisi dei dati e risultati sperimentali

Nella Tabella 4.13 è riportato il confronto delle prestazioni catalitiche fra i catalizzatori redox commerciale (JC-RS2) e *scale-up* "granulato" (SC2_G, come già denominato nel Paragrafo 3.2.2), le cui prove sono state denominate P2G/L_1 e P2G/L_4, rispettivamente. Entrambi i test catalitici sono stati condotti, a parità di massa di catalizzatore redox caricata e condizioni operative di processo, con il catalizzatore commerciale acido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e la conformazione omogenea del letto catalitico. Le condizioni di processo delle prove suddette sono state già riportate nel Paragrafo 4.7, Tabelle 4.7 e 4.10, rispettivamente. I risultati sono espressi in termini di conversione della CO_2 (X_{CO_2}), selettività al metanolo ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$), al monossido di carbonio (S_{CO}), al dimetiletere (S_{DME}) e ad idrocarburi più pesanti ($S_{\text{C}_x\text{H}_y}$).

Tabella 4.13 - Risultati catalitici delle prove effettuate su catalizzatori redox commerciale (JC-RS2) e *scale-up* "granulato" (SC2_G) e catalizzatore commerciale acido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), nella conformazione omogenea del letto catalitico, a parità di massa di catalizzatore redox caricata e condizioni di processo.

Nome prova	Catalizzatore	Conformazione letto catalitico	X_{CO_2} (%)	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (%)	S_{DME} (%)	S_{CO} (%)	$S_{\text{C}_x\text{H}_y}$ (%)
P2G/L_1	JC-RS2	Omogeneo	13.39	5.86	9.47	84.68	0
P2G/L_4	SC2_G	Omogeneo	1.24	0	100	0	0

I dati di conversione della CO_2 (X_{CO_2}) e selettività a metanolo ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$) e a dimetiletere (S_{DME}) riportati nella Tabella 4.13 sono stati elaborati graficamente e mostrati in Figura 4.42. Dalla Tabella 4.13 e dal grafico in Figura 4.42 si evince che la conversione della CO_2 ottenuta con il catalizzatore *scale-up* "granulato", nella prova P2G/L_4, è circa dieci volte più bassa rispetto a quella ottenuta con il catalizzatore redox commerciale (prova P2G/L_1). Questo è in accordo con quanto rilevato nella piccola scala, infatti, nei test catalitici preliminari effettuati nel reattore da banco XtL sui catalizzatori in forma "tal quale", ovvero prima della granulazione, e dopo la granulazione è stata osservata una significativa perdita di attività del catalizzatore in seguito alla granulazione (Paragrafo 3.2.2). La bassa attività catalitica del catalizzatore *scale-up* "granulato", riscontrata su entrambe le *scale* di impianto, potrebbe essere correlata alle specifiche proprietà chimico-fisiche del campione a seguito del processo di granulazione, il cui studio e confronto con quelle del campione "tal quale" è stato discusso nel dettaglio nel Paragrafo 2.6. Da queste risulta plausibile che alcuni componenti del legante utilizzato per la granulazione possano aver occluso parte dei pori e quindi reso i siti attivi meno disponibili all'interazione con i reagenti, con una conseguente perdita di attività del catalizzatore.

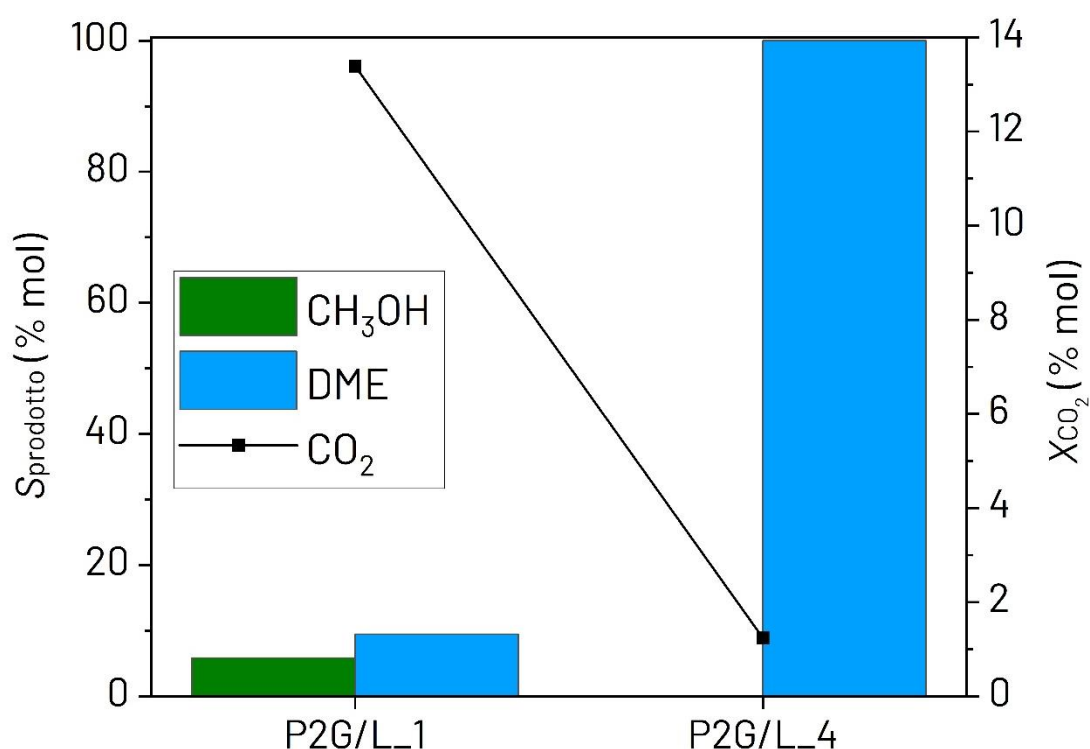


Figura 4.42 - Conversione della CO₂ (X_{CO₂}) e selettività a metanolo (SCH₃OH) e a dimetiletere (SDME) delle prove effettuate su catalizzatori redox commerciale (JC-RS2) e *scale-up* "granulato" (SC2_G) e catalizzatore acido (γ -Al₂O₃), nella conformazione omogenea del letto catalitico, a parità di massa di catalizzatore redox caricata e condizioni di processo.

4.10 Studio dell'effetto del volume del letto catalitico sul comportamento del catalizzatore commerciale

Le prove finora condotte sulla conformazione del letto catalitico sono state effettuate mantenendo il volume della zona attiva ad un valore fisso di 1.02 L, dettato dalla quantità massima di catalizzatore che si è riusciti a preparare nella fase di *scale-up*. Volendo esaminare quanto suggerito dal costruttore riguardo la conformazione del letto catalitico, si è deciso di studiare l'effetto di un aumento del volume del letto catalitico di quattro volte rispetto a quanto fatto nelle prove precedenti. In questo paragrafo sono riportati i risultati analitici della prova effettuata, con l'obiettivo di completare lo studio avviato nel Paragrafo 4.7.7 in cui sono trattati gli effetti sulla esotermicità della reazione. La prova è stata confrontata con quella condotta con un volume del letto catalitico di 1.02 L a parità di condizioni di processo e configurazione del letto catalitico.

4.10.1 Analisi dei dati e risultati sperimentali

La Tabella 4.14 mette a confronto i risultati catalitici ottenuti nelle prove denominate P2G/L_1 e P2G/L_5 effettuate con il volume del letto catalitico di 1.02 L e 4.53 L, rispettivamente. Le due prove sono state condotte nelle stesse condizioni operative di processo, con i catalizzatori commerciali redox (JC-RS2) e acido (γ -Al₂O₃), a parità di massa di catalizzatore redox caricata e conformazione omogenea del letto catalitico. Le condizioni di processo delle suddette prove sono state già specificate nel Paragrafo 4.7, nelle Tabelle 4.7 e 4.11, rispettivamente. I risultati sono espressi in termini di conversione della CO₂ (X_{CO₂}), selettività al metanolo (SCH₃OH), al

monossido di carbonio (ScO), al dimetiletere ($SDME$) e ad idrocarburi più pesanti (Sc_{xHy}), resa percentuale di metanolo (Y_{CH_3OH}) e resa percentuale di dimetiletere (Y_{DME}).

Tabella 4.14 - Risultati catalitici delle prove effettuate su catalizzatori commerciali redox (JC-RS2) e acido ($\gamma-Al_2O_3$) con volume del letto catalitico 1.02 L e 4.53 L, con conformazione omogenea del letto catalitico, a parità di massa di catalizzatore redox caricata e condizioni di processo.

Nome prova	Conformazione letto catalitico	X_{CO_2} (%)	S_{CH_3OH} (%)	$SDME$ (%)	ScO (%)	Sc_{xHy} (%)	Y_{CH_3OH} (mol%)	Y_{DME} (mol%)
P2G/L_1	Omogeneo 1.02 L	13.39	5.86	9.47	84.68	0	0.78	1.24
P2G/L_5	Omogeneo 4.53 L	14.82	0	23.00	77.00	0	0	3.22

Nel grafico in Figura 4.43 sono riportate la conversione della CO_2 (X_{CO_2}) e le selettività a metanolo (S_{CH_3OH}) e a dimetiletere ($SDME$) per le due prove realizzate.

Dalla Tabella 4.14 e dal grafico di Figura 4.43 si osserva come la conversione della CO_2 per le due prove condotte con differente volume del letto catalitico abbia un effetto parzialmente positivo (è osservabile un aumento del 9.5%) e che, a parità di massa di catalizzatore redox, il volume del letto catalitico influisce leggermente sulla conversione della CO_2 . La distribuzione dei prodotti è, invece, influenzata dal volume del letto catalitico impiegato. Dal confronto delle prove P2G/L_1 e P2G/L_5 si osserva che il volume del letto catalitico favorisce la produzione di dimetiletere a seconda delle sue dimensioni. La selettività e la resa a dimetiletere più alta è stata ottenuta con il volume di letto catalitico più ampio (4.53 L). Infatti, con questo volume di letto catalitico, a parità di massa di catalizzatore redox, la quantità di catalizzatore acido è maggiore, pertanto, il metanolo prodotto attraverso l'azione idrogenante del catalizzatore redox, incontra una quantità più grande di catalizzatore acido che ne promuove la sua ulteriore disidratazione a dimetiletere, risultando, infine, in una maggiore resa e selettività, come si evince dalla Tabella 4.14. Anche in questo caso è da sottolineare che tale prova è stata condotta a parità di massa di fase attiva, pertanto in una condizione "favorevole" dettata da una quantità poco significativa di catalizzatore. Anche i risultati catalitici, oltre a quelli prettamente processistici e di gestione del calore di reazione, scaturiti da questa prova sembrano confermare quanto suggerito dal costruttore dell'impianto prototipale P2G/L e aprono dunque la strada verso nuovi studi e sviluppi futuri della conformazione del letto catalitico con un volume di 4.53 L.

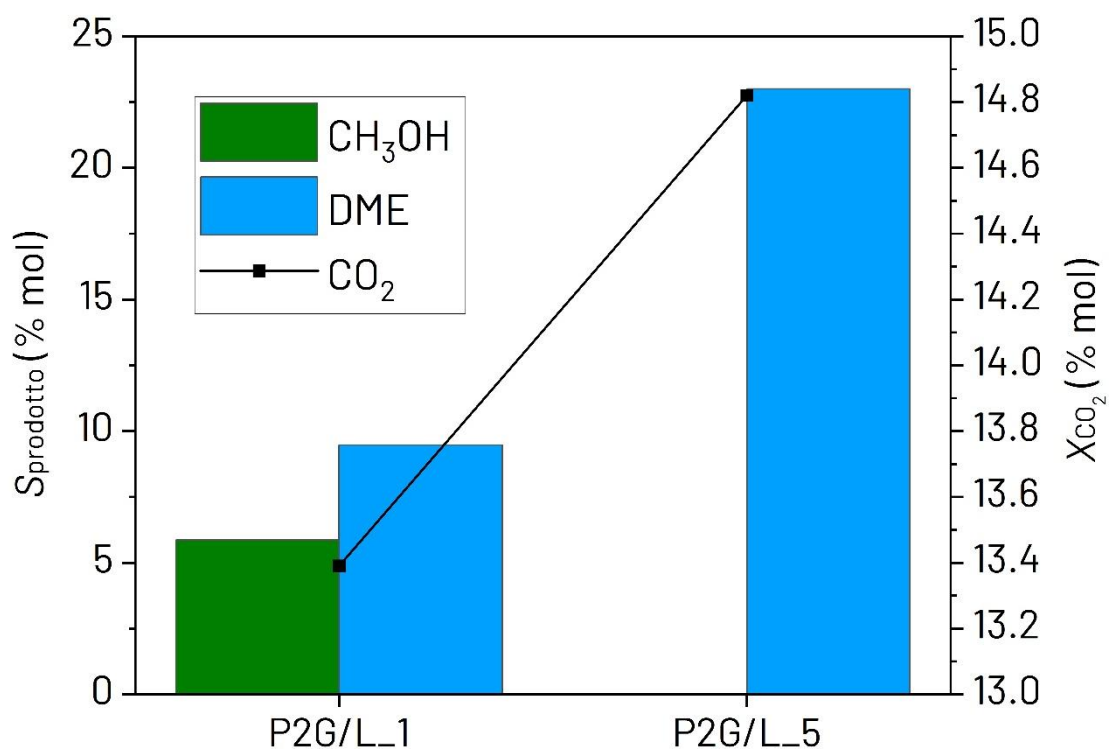


Figura 4.43 - Conversione della CO_2 (X_{CO_2}) e selettività a metanolo (SCH_3OH) e a dimetiletere (SDME) delle prove effettuate su catalizzatori commerciali redox (JC-RS2) e acido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con volume del letto catalitico di 1.02 L (P2G/L_1) e 4.53 L (P2G/L_5), con conformazione omogenea del letto catalitico, a parità di massa di catalizzatore redox caricata e condizioni di processo.

5. Integrazione dell'impianto *bench-scale* "XtL" con un sistema *Power-to-Hydrogen*

L'integrazione del sistema PtH (*Power-to-Hydrogen*) all'impianto *bench-scale* XtL (*X-to-Liquids*), presso il laboratorio Sotacarbo "*Carbon to new fuels*" (Figura 5.1), rappresenta un passo strategico verso la sperimentazione e lo sviluppo di tecnologie avanzate per la transizione energetica. Questo approccio affronta due sfide cruciali, contribuendo a un futuro energetico più sostenibile: l'immagazzinamento dell'energia rinnovabile e la produzione di combustibili sintetici a basse emissioni di carbonio [9,84].

I sistemi *Power-to-Hydrogen* sfruttano l'elettrolisi dell'acqua, un processo che utilizza energia elettrica, proveniente da fonti rinnovabili come il solare e l'eolico, per scindere le molecole d'acqua in idrogeno (H_2) e ossigeno (O_2) [85]. L'idrogeno prodotto è una risorsa versatile, capace di essere immagazzinata e utilizzata in varie applicazioni, dal settore dei trasporti alla produzione di energia. Questo sistema consente di accumulare l'energia in eccesso generata da fonti intermittenti e aiuta a stabilizzare l'offerta energetica [86].

L'integrazione del sistema PtH con l'impianto XtL, come già riportato precedentemente nel report, permette di sfruttare l'idrogeno e la CO_2 per produrre combustibili liquidi sintetici, come metanolo e altri idrocarburi, e favorisce la decarbonizzazione [87]. L'impianto XtL è progettato per convertire CO_2 idealmente catturata da fonti industriali o atmosferiche in carburanti e rappresenta una soluzione promettente per decarbonizzare settori difficili da elettrificare, come l'industria pesante e i trasporti a lunga distanza [9]. Inoltre, l'integrazione con il sistema PtH permette di testare e ottimizzare i processi su scala ridotta, creando un ciclo di *feedback* utile per migliorare le tecnologie su scala industriale.



Figura 5.1 - Vista degli impianti del laboratorio dell'impianto "*Carbon to new fuels*": in primo piano il PtH e, sulla sinistra, l'XtL.

Le tecnologie di elettrolisi a bassa temperatura, in particolare quelle a membrana a scambio protonico (PEM) e a membrana a scambio anionico (AEM), giocano un ruolo fondamentale in questo processo. Queste tecnologie non solo consentono di generare idrogeno in modo efficiente, ma possono anche operare a temperature relativamente basse, facilitando l'integrazione con fonti di energia rinnovabile [88]. Le tecnologie PEM e AEM si distinguono per la loro capacità di supportare processi rapidi e flessibili, essenziali per adattarsi alle variazioni della disponibilità di energia rinnovabile. Un ulteriore vantaggio è la loro capacità di contribuire alla stabilità delle reti elettriche, permettendo di bilanciare in tempo reale domanda e offerta di energia, elemento cruciale per l'integrazione delle energie rinnovabili.

Nel paragrafo seguente, saranno approfondite la funzionalità e le caratteristiche delle tecnologie elettrolitiche PEM e AEM, evidenziando i loro punti di forza.

Il paragrafo successivo fornirà una descrizione dettagliata dell'architettura e del funzionamento del sistema PtH di piccola taglia installato nel laboratorio, che rappresenta il fulcro di questa integrazione tecnologica. A seguito della progettazione di massima condotta da Sotacarbo, la realizzazione è stata affidata a una società di ingegneria specializzata nella progettazione e implementazione di impianti a idrogeno customizzati, *Simplifhy SB S.r.l.* di Sesto San Giovanni (MI). Il sistema customizzato di elettrolisi è costituito da un elettrolizzatore PEM (*Proton Exchange Membrane*) e un elettrolizzatore AEM (*Anion Exchange Membrane*) opportunamente integrati con un unico BOP (*Balance of Plant*) per entrambe le tecnologie di elettrolisi e comprensivi di sistemi di stoccaggio, e di gestione e controllo. Questa configurazione non solo permette una valutazione comparativa delle performance dei due elettrolizzatori, ma anche un'analisi approfondita del loro contributo alla produzione di idrogeno e alla successiva conversione in combustibili rinnovabili nell'impianto XtL.

Più avanti, nel Paragrafo 5.3, saranno esaminate le fasi di installazione e *commissioning*, con un'analisi delle procedure e delle misure adottate.

Infine, saranno descritte le procedure di funzionamento dell'impianto in forma sintetica, accompagnate da una dimostrazione relativa all'interfaccia utente per il controllo del sistema.

5.1 Introduzione alle tecnologie di elettrolisi a bassa temperatura PEM e AEM

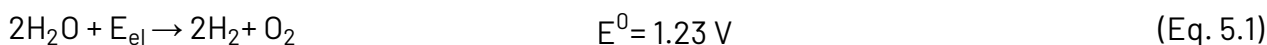
Le tecnologie di elettrolisi PEM e AEM sono state oggetto di un'analisi approfondita nei precedenti report tecnici finali della RdS, ai quali si rimanda per una descrizione dettagliata. Di seguito si fornisce un breve riepilogo degli aspetti chiave che distinguono le due tecnologie.

Con il crescente interesse per l'idrogeno come vettore energetico sostenibile, le tecnologie di elettrolisi a bassa temperatura stanno guadagnando attenzione come metodi chiave per la produzione di idrogeno verde [89]. L'elettrolisi converte l'acqua in idrogeno e ossigeno mediante energia elettrica, offrendo un'alternativa ecologica ai metodi tradizionali, come lo *Steam Methane Reforming* (SMR), che contribuiscono all'emissione di gas serra [90].

Le due tecnologie principali di elettrolisi a bassa temperatura sono le membrane a scambio protonico (PEM) e le membrane a scambio anionico (AEM), il cui sviluppo si sta focalizzando su alcuni aspetti chiave: *i)* in primo luogo, l'incremento dell'efficienza dei processi elettrolitici e l'ottimizzazione dei materiali, come l'uso di catalizzatori meno costosi, sono essenziali per ridurre i costi di produzione dell'idrogeno e renderlo economicamente competitivo *ii)* in parallelo, il miglioramento della durabilità e dell'affidabilità delle membrane elettrolitiche è fondamentale per garantire una lunga vita operativa dei sistemi.

La produzione di idrogeno avviene tramite il processo endotermico di elettrolisi dell'acqua, una reazione elettrochimica di scissione della molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno gassosi

tramite l'applicazione di un potenziale elettrico. La reazione complessiva è riportata nell'Equazione 5.1.



5.1.1 Elettrolisi a Membrana a Scambio Protonico (PEM)

L'elettrolisi PEM si basa su una membrana polimerica che consente il passaggio di protoni (H^+) e impedisce il passaggio di elettroni e gas (Figura 5.2). Questo processo avviene a temperature comprese tra 50 e 90 °C e richiede un'elevata purezza dell'acqua. Le celle PEM si contraddistinguono per la loro alta densità di corrente e l'efficienza energetica; pertanto, sono ideali per applicazioni che richiedono una rapida risposta a variazioni di carico, come l'integrazione con fonti rinnovabili intermittenti [91].

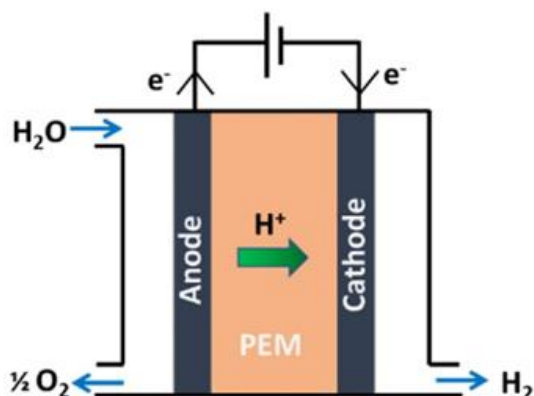
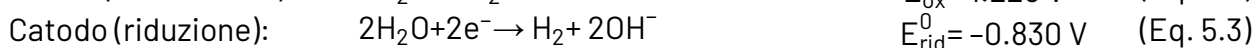
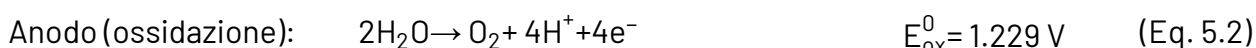


Figura 5.2 - Rappresentazione dell'elettrolizzatore PEM [92].

Di seguito sono riportate le semireazioni che si verificano nei due compartimenti della cella elettrochimica e che caratterizzano il processo di elettrolisi PEM:



La Tabella 5.1 riassume i vantaggi e le sfide principali legate all'elettrolizzatore PEM.

La tecnologia PEM si trova al grado di maturità tecnologica (TRL, *Technology Readiness Level*) pari a 9 in quanto è ampiamente impiegata in applicazioni commerciali e industriali, come nei trasporti e nella produzione di idrogeno verde [93]. Tuttavia, i costi relativi alla scala produttiva rimangono elevati e, pertanto, è necessario un sostegno politico e miglioramenti tecnici per rimanere competitivi rispetto alle tecnologie tradizionali di produzione dell'idrogeno basate su combustibili fossili.

Tabella 5.1 - Vantaggi e sfide dell'elettrolizzatore PEM.

Vantaggi e sfide PEM.	
Vantaggi	• Elevata efficienza: rendimento energetico superiore all'80%. • Compattezza: struttura a basso ingombro, adatta per installazioni in aree limitate. • Idrogeno ad alta purezza: essenziale per applicazioni industriali, come la produzione di combustibili e sostanze chimiche
	• Costo dei catalizzatori: l'utilizzo di metalli nobili, come il platino, rappresenta un fattore significativo nel costo complessivo.
	• Condizioni operative: la necessità di mantenere un ambiente umido e controllato può compromettere l'efficienza dell'elettrolizzatore.
Sfide	

5.1.2 Elettrolisi a Membrana a Scambio Anionico (AEM)

L'elettrolisi AEM utilizza una membrana a scambio anionico che consente il passaggio di anioni, principalmente OH^- . Questa tecnologia opera a temperature simili a quelle delle celle PEM e si distingue per l'impiego di catalizzatori a base di materiali non costosi, come il nichel. Le celle AEM presentano un buon equilibrio tra efficienza e robustezza, risultando adatte per applicazioni commerciali e industriali (Figura 5.3).

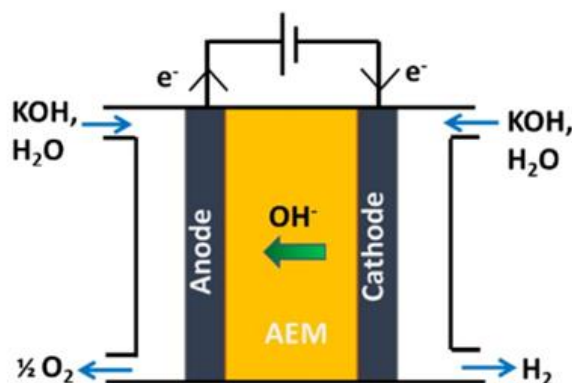
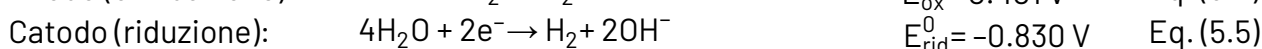
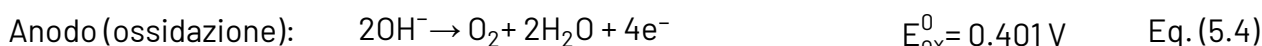


Figura 5.3 - Rappresentazione dell'elettrolizzatore AEM [92].

Di seguito sono riportate le semireazioni che si verificano nei due compartimenti della cella elettrochimica e che caratterizzano il processo di elettrolisi AEM:



Per una visione d'insieme, si riportano nella tabella 5.2 che segue i vantaggi e le sfide principali legate all'elettrolizzatore AEM.

Tabella 5.2 - Vantaggi e sfide dell'elettrolizzatore AEM.

Vantaggi e sfide AEM.	
Vantaggi	• Costi ridotti: l'impiego di catalizzatori non nobili può abbattere notevolmente i costi di produzione. • Versatilità: capacità di adattarsi a vari processi di produzione, inclusi quelli non tradizionali.
	• Bassa efficienza: attualmente, l'efficienza si attesta tra il 60 e il 70%.
Sfide	• Durata operativa: le membrane AEM sono soggette a corrosione, limitandone la durata.

La tecnologia AEM è ancora in fase di sviluppo e attualmente ha un TRL pari a 6 (dimostrazione della tecnologia in ambito industriale), inferiore a quello della tecnologia PEM. Tuttavia, si prevedono significativi progressi nei prossimi anni [93].

5.1.3 Confronto tra elettrolisi PEM e AEM

Le due tipologie di elettrolisi, PEM e AEM, differiscono principalmente per l'intervallo di temperatura operativa e per la tipologia di ioni scambiati. Queste differenze comportano variazioni nell'efficienza, nei requisiti per i reagenti e nelle caratteristiche di purezza dei prodotti (idrogeno e ossigeno). I valori caratteristici sono riassunti nella Tabella 5.3. [93,94].

Tabella 5.3 - Caratteristiche tecniche e operative delle tecnologie PEM e AEM.

	PEM	AEM
Portatore di carica	H ⁺	OH ⁻
Separatore	Membrana polimerica a scambio protonico (ad es. Nafion)	Membrana polimerica a scambio anionico (ad es. Sustinion)
Catodo	PGM (metalli del gruppo del platino)	Materiali a base di metalli di transizione
Anodo	IrO _x , RuO _x	Materiali a base di metalli di transizione
Collettore di corrente	Piastra in rame	Piastra in rame
Piatto bipolare	Piastra in grafite e titanio	Piastra in Ni o acciaio inossidabile
Elettrolita	Acqua pura	Acqua pura, soluzione alcalina
Temperatura operativa (°C)	50-90	40-80
Pressione H ₂ (bar)	30-70	≤ 35
Densità di corrente (A cm ⁻²)	0.6-3.0	0.2-1.0
Efficienza (-)	>80%	60-70%
Vita utile (h)	30,000-80,000	<35,000
Consumo energetico (kWh Nm ⁻³)	5.8-7.3	5.2-4.8
Costi	Elevati a causa dei catalizzatori nobili	Inferiori grazie all'uso di materiali meno costosi
Efficienza di degradazione (%/a)	0.5-2.5	-
Grado di maturità tecnologica (TRL)	9	6

5.2 Descrizione dell'impianto Power-to-Hydrogen

5.2.1 Introduzione all'impianto

L'impianto PtH ha come obiettivo la conversione dell'energia elettrica in idrogeno tramite il processo di elettrolisi, utilizzando fonti di energia rinnovabile simulate. Questo processo, che separa l'acqua in idrogeno e ossigeno, rende l'idrogeno un vettore energetico essenziale per la produzione di combustibili sintetici e altre applicazioni energetiche sostenibili.

In Figura 5.4 è presente uno schema semplificato del processo di produzione di combustibili liquidi rinnovabili.

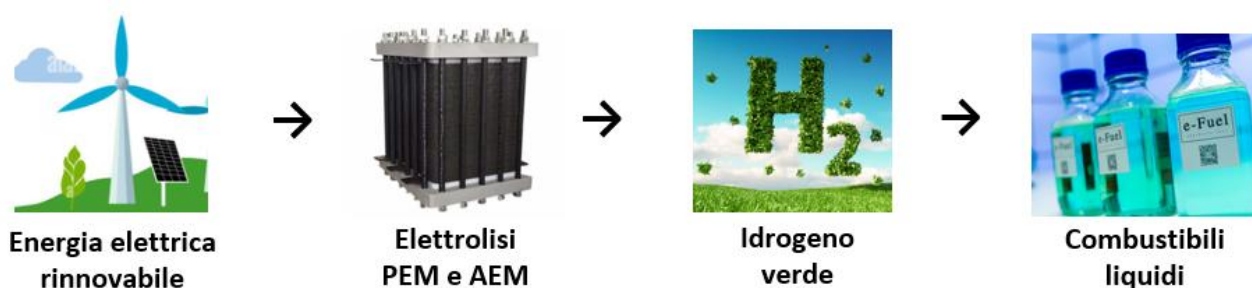


Figura 5.4 – Schema semplificato del processo di produzione di combustibili liquidi rinnovabili: dall'energia rinnovabile alla conversione in e-fuels.

Nel laboratorio Sotacarbo "Carbon to new fuels" è stato installato un sistema avanzato di elettrolisi che integra due tecnologie: l'elettrolizzatore a membrana a scambio protonico (PEM) e quello a membrana a scambio anionico (AEM). Il sistema è accoppiato a un impianto XtL per la produzione di combustibili liquidi e consente di analizzare e ottimizzare la produzione di idrogeno in diverse condizioni operative.

Uno degli obiettivi secondari dell'impianto è testare il funzionamento dinamico dell'elettrolizzatore AEM, simulando curve operative alimentate direttamente da fonti rinnovabili. L'idrogeno prodotto dai due elettrolizzatori viene immagazzinato in serbatoi indipendenti, collegati tra loro tramite una linea di *bypass*, per poi essere utilizzato per la produzione di combustibili alternativi.

Elettrolizzatore PEM: produzione di idrogeno a 50 barg

L'elettrolizzatore PEM è progettato per produrre idrogeno a una pressione di 50 barg, garantendo l'integrazione diretta con l'impianto XtL senza la necessità di ulteriori fasi di compressione.

L'idrogeno prodotto ha una purezza del 99.9% vol., adeguata a numerosi processi chimici. Nel nostro caso, l'idrogeno viene impiegato per l'idrogenazione catalitica della CO_2 , un processo in cui quest'ultima viene convertita in prodotti utili, come metano o metanolo, attraverso reazioni catalitiche. Sebbene i catalizzatori utilizzati siano relativamente tolleranti alle impurità, una purezza elevata dell'idrogeno riduce il rischio di disattivazione del catalizzatore e migliora l'efficienza complessiva del processo.

Grazie alla sua stabilità operativa e all'elevata efficienza energetica, il PEM è particolarmente indicato per scenari con fornitura energetica continua, poiché consente di massimizzare la produzione di idrogeno per l'idrogenazione catalitica.

Elettrolizzatore AEM: flessibilità operativa e gestione del carico variabile

L'elettrolizzatore AEM opera a una pressione di 35 barg e si distingue per la capacità di adattarsi a carichi energetici variabili, risultando quindi ideale per l'integrazione con fonti rinnovabili intermittenti. Inizialmente, l'idrogeno prodotto ha una purezza del 99.9% in volume, ma può raggiungere il 99.999% grazie a un sistema di purificazione aggiuntivo.

Sebbene l'idrogenazione catalitica della CO₂ possa tollerare variazioni nella purezza dell'idrogeno, il sistema AEM offre il vantaggio di una qualità controllata, riducendo il rischio di effetti negativi sulla performance del catalizzatore. Inoltre, l'integrazione con un algoritmo *software* consente una simulazione dinamica del funzionamento, ottimizzando in tempo reale la produzione di idrogeno e garantendo la flessibilità necessaria per gestire le fluttuazioni energetiche senza compromettere il processo di idrogenazione.

L'AEM, pur operando a una pressione inferiore rispetto al PEM, è fondamentale per testare e sviluppare strategie di produzione in ambienti energetici variabili. Questo contribuisce a migliorare l'efficienza complessiva del sistema e la sostenibilità del processo.

Operatività in parallelo e prospettive di ricerca

L'operatività parallela degli elettrolizzatori PEM e AEM offre un'opportunità unica per ottimizzare la produzione di idrogeno in scenari diversi. Sebbene il PEM produca idrogeno a una purezza inferiore rispetto all'AEM (99.9% vol. rispetto al 99.999% vol.), è comunque adatto per applicazioni che non richiedono una purezza estremamente elevata. D'altra parte, l'AEM, pur operando a una pressione inferiore (35 barg), si distingue per la sua capacità di produrre idrogeno ad alta purezza. Questa caratteristica consente di limitare il quantitativo di acqua a contatto con il catalizzatore nei processi di sintesi di metanolo e DME, che influenza fortemente la selettività e la resa del prodotto desiderato. Tale fenomeno è particolarmente marcato se si pensa al processo in scala maggiore e industriale. Come riportato in letteratura, la disattivazione di catalizzatori a base di Cu da parte dell'acqua potrebbe derivare dal blocco dei siti di adsorbimento dell'idrogeno, da cambiamenti nella morfologia del Cu e dall'ossidazione della fase attiva del Cu [18].

Combinando queste due tecnologie, possiamo raccogliere dati operativi complementari, migliorando così l'efficienza energetica complessiva del sistema. Questo permette di gestire meglio le fluttuazioni nella produzione di idrogeno, soprattutto quando utilizziamo fonti di energia rinnovabile intermittente. Inoltre, questo approccio aiuta a sviluppare soluzioni scalabili, efficienti e sostenibili per la produzione di idrogeno verde e combustibili rinnovabili. Il nostro lavoro di ricerca si concentrerà sull'ottimizzazione dei parametri operativi di ciascun elettrolizzatore. L'obiettivo è quello di massimizzare la flessibilità e la resa del sistema, rispondendo alle diverse esigenze di purezza e capacità energetica.

In Tabella 5.4 è riportato un confronto tra le caratteristiche dei due elettrolizzatori PEM e AEM dell'impianto PtH.

Sistema customizzato di elettrolisi

Il sistema di elettrolisi integrato, che combina PEM e AEM in un unico *Balance of Plant* (BOP), è stato principalmente alloggiato all'interno di un *cabinet* e progettato per ottimizzare le prestazioni complessive dell'impianto (Figura 5.5). Grazie ai sistemi di stoccaggio condivisi, questa configurazione permette di determinare con precisione il contributo di ogni elettrolizzatore nella produzione di idrogeno e nella sua conversione in combustibili rinnovabili. L'analisi integrata delle prestazioni facilita il miglioramento dell'efficienza del processo, con particolare attenzione alla riduzione dei costi operativi e all'ottimizzazione delle risorse energetiche.

Il sistema sperimentale PtH è stato progettato per fornire una portata nominale di 25 NL h⁻¹ di idrogeno all'impianto XtL, con una pressione operativa variabile tra 35 e 50 barg.

Tabella 5.4 - Confronto tra le caratteristiche principali dei due elettrolizzatori PEM e AEM, dell'impianto PtH.

	Elettrolizzatore PEM	Elettrolizzatore AEM
Pressione operativa (barg)	50	35
Purezza idrogeno (% vol)	99.9	99.9 (99.999 dopo la purificazione)
Capacità di gestione del carico	Stabile (carico costante)	Variabile (fluttuazioni energetiche)

In Figura 5.5 sono riportati i principali componenti del sistema PtH, che verranno descritti in dettaglio nel paragrafo 5.2.2.

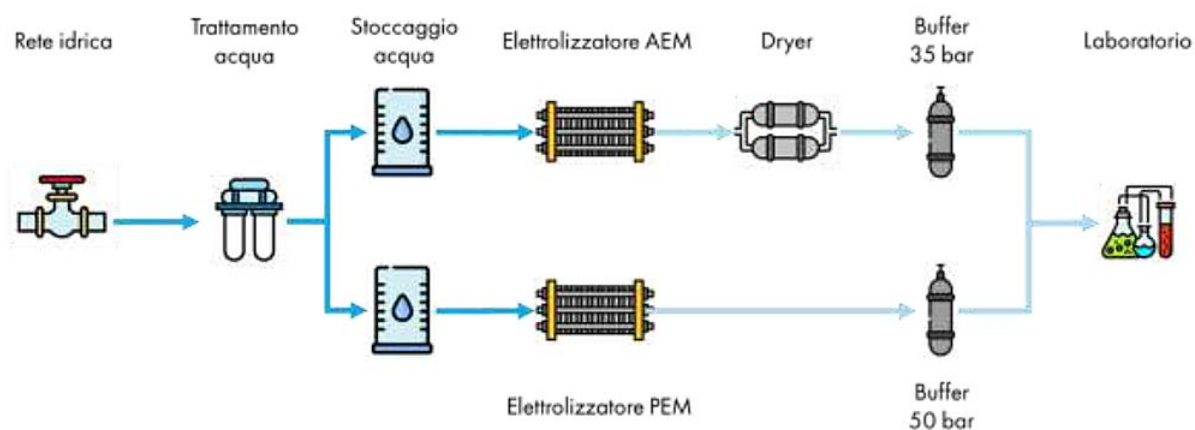


Figura 5.5 - Principali componenti del sistema PtH.

5.2.2 Layout e configurazione dell'impianto

L'impianto è costituito da due sezioni principali. La prima è il *cabinet* di produzione dell'idrogeno, che è stato installato nel laboratorio *Carbon to new fuels*. La seconda sezione comprende due bombole di idrogeno, che si trovano nell'area di stoccaggio esterna all'edificio. Queste bombole sono progettate per operare rispettivamente a 35 barg e 50 barg, assicurando così una capacità adeguata ad accumulare il gas prodotto.

Il *cabinet* di produzione è una struttura compatta che racchiude al suo interno tutte le apparecchiature necessarie per la produzione di idrogeno, insieme ai relativi sistemi ausiliari (Figura 5.6). Oltre alla strumentazione di controllo, il *cabinet* integra valvole di accesso per la gestione dei flussi di gas e liquidi.

Sulla parete laterale del *cabinet* è installato il quadro elettrico di distribuzione e controllo, che svolge un ruolo chiave nella gestione operativa dell'impianto. Grazie a un PLC (*Programmable Logic Controller*), il sistema è in grado di monitorare e regolare in modo automatico il processo di produzione, ed è possibile interagire con l'impianto attraverso un'interfaccia HMI (*Human Machine Interface*), che consente di visualizzare lo stato del sistema e impostare i parametri di funzionamento. Nel quadro elettrico trova posto anche la centralina di misura della

conducibilità dell'acqua, un elemento fondamentale per il controllo della qualità dell'acqua in uscita dalla colonna di trattamento (Figura 5.6).



Figura 5.6 - Vista del *cabinet* di produzione di idrogeno: a sinistra gli elettrolizzatori e il pannello valvole, a destra il quadro elettrico dell'impianto, con l'HMI, la centralina di misura della conducibilità dell'acqua e i pulsanti di reset e di emergenza.

Sistema di rilevazione gas

Per garantire la sicurezza dell'impianto, all'interno del *cabinet* è installato un sensore LEL (*Lower Explosive Limit*, Limite Inferiore di Esplosività), che rileva la presenza di idrogeno nell'ambiente. Questo dispositivo è collegato direttamente a una centralina omologata che, in caso di anomalia, attiva le procedure di sicurezza.

Il sistema opera su due soglie di allarme:

- al 4% del LEL, che segnala una prima condizione di attenzione;
- al 20% del LEL, che attiva le misure di sicurezza per prevenire situazioni di rischio.

Grazie a questa configurazione, è possibile evitare la formazione di atmosfere potenzialmente esplosive all'interno del *cabinet*.

Quadro di distribuzione e automazione

Sul lato destro del *cabinet* è collocato il quadro elettrico dell'impianto (Figura 5.7), che assolve sia la funzione di distribuzione dell'alimentazione alle varie apparecchiature, sia il compito di gestione automatizzata del sistema. In particolare, il quadro elettrico include:

- Un PLC (*Programmable Logic Controller*, Controllore Logico Programmabile) dotato di moduli I/O (*Input/Output*), che consente la comunicazione con la strumentazione e il controllo delle apparecchiature.
- Uno switch Ethernet, per la connessione alla rete LAN e l'integrazione con altri sistemi di supervisione.
- Un HMI, attraverso il quale l'operatore può monitorare e interagire con l'impianto.

- Una centralina per la misura della conducibilità dell'acqua, collegata direttamente al PLC per garantire un monitoraggio continuo.
- Un pulsante di emergenza, progettato per interrompere immediatamente il funzionamento dell'impianto in caso di necessità.
- Un pulsante di reset, che permette di ripristinare il sistema dopo un arresto di emergenza.

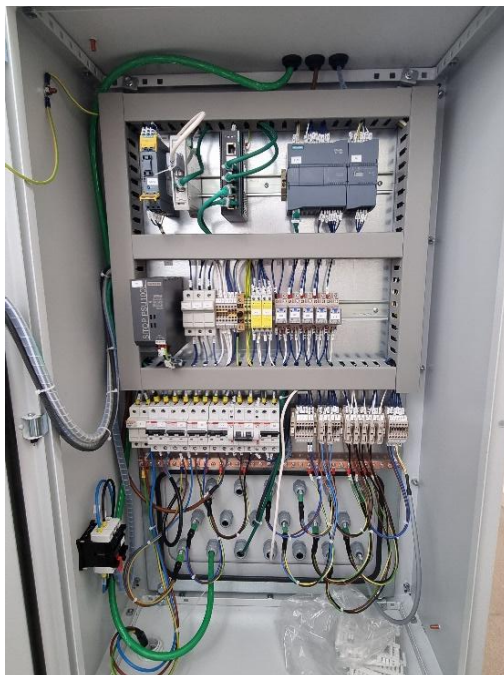


Figura 5.7 - Vista del quadro elettrico dell'impianto.

Sistema di estrazione

Per mantenere condizioni operative sicure ed efficienti, è stato installato un sistema di estrazione all'interno del *cabinet*, con una portata di circa $1000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Questo sistema serve a due scopi principali. Primo, aiuta a dissipare il calore generato dagli elettrolizzatori, evitando che si surriscaldino. Secondo, garantisce un adeguato ricircolo dell'aria, riducendo il rischio di accumulo di idrogeno e prevenendo la formazione di aree potenzialmente esplosive. Inoltre, il sistema di estrazione è dotato di uno scarico che espelle l'aria direttamente all'esterno del laboratorio, contribuendo così a mantenere un ambiente di lavoro sicuro.

Pannello valvole

Il pannello valvole del *cabinet* permette di gestire in modo sicuro e preciso la pressione e i flussi di gas tra l'elettrolizzatore, lo stoccaggio e l'impianto XtL. Questo assicura un controllo ottimale del sistema durante tutto il processo (Figura 5.8).



Figura 5.8 - Vista del costruttivo pannello valvole dell'impianto PtH.

5.2.3 Descrizione del processo e dei diagrammi PFD e P&ID

Nella Figura 5.9 è mostrato il *Process Flow Diagram* (PFD) dell'impianto PtH, che illustra il flusso di produzione, stoccaggio e distribuzione dell'idrogeno, evidenziando le interconnessioni tra le apparecchiature principali.

Il processo inizia con l'ingresso dell'acqua di rete nel sistema, che viene poi purificata tramite un sistema di trattamento con resine a scambio ionico per ridurre la conducibilità ai livelli richiesti dai due elettrolizzatori. Il circuito dell'acqua demineralizzata è gestito da due elettrovalvole (EV-001 e EV-002), che regolano la distribuzione ai due elettrolizzatori:

Elettrolizzatore AEM (EL-001): questo elettrolizzatore produce 500 NL h⁻¹ di idrogeno a una pressione massima di 35 barg, con una purezza del 99.9% vol. L'idrogeno prodotto viene poi depurato in un dryer (DR-001), che rimuove il contenuto d'acqua presente nel gas, raggiungendo una purezza fino al 99,999% vol., prima di essere inviato al sistema di stoccaggio dedicato (V-001 da 50 L). La pressione all'interno del serbatoio può essere monitorata tramite il trasmettitore di pressione PIT-001.

Elettrolizzatore PEM (EL-002): questo elettrolizzatore produce 72 NL h⁻¹ a una pressione massima di 50 barg. L'idrogeno viene inviato direttamente al sistema di stoccaggio dedicato (V-002 da 50 L). La pressione all'interno del serbatoio può essere monitorata tramite il trasmettitore di pressione PIT-002.

A seconda della tecnologia di elettrolisi da testare, il sistema di controllo permette di selezionare lo stoccaggio del gas, attivando l'elettrovalvola EV-003 (per aprire la linea a 35 barg) o l'elettrovalvola EV-004 (per aprire la linea a 50 barg). All'uscita del sistema, un riduttore di pressione manuale (PCV-001) consente di regolare la pressione dell'idrogeno in ingresso al reattore, con un intervallo di regolazione tra 0 e 50 barg, in base alla pressione richiesta per i test dell'impianto XtL. Inoltre, è presente un set di valvole manuali che permette di sezionare e depressurizzare l'impianto.

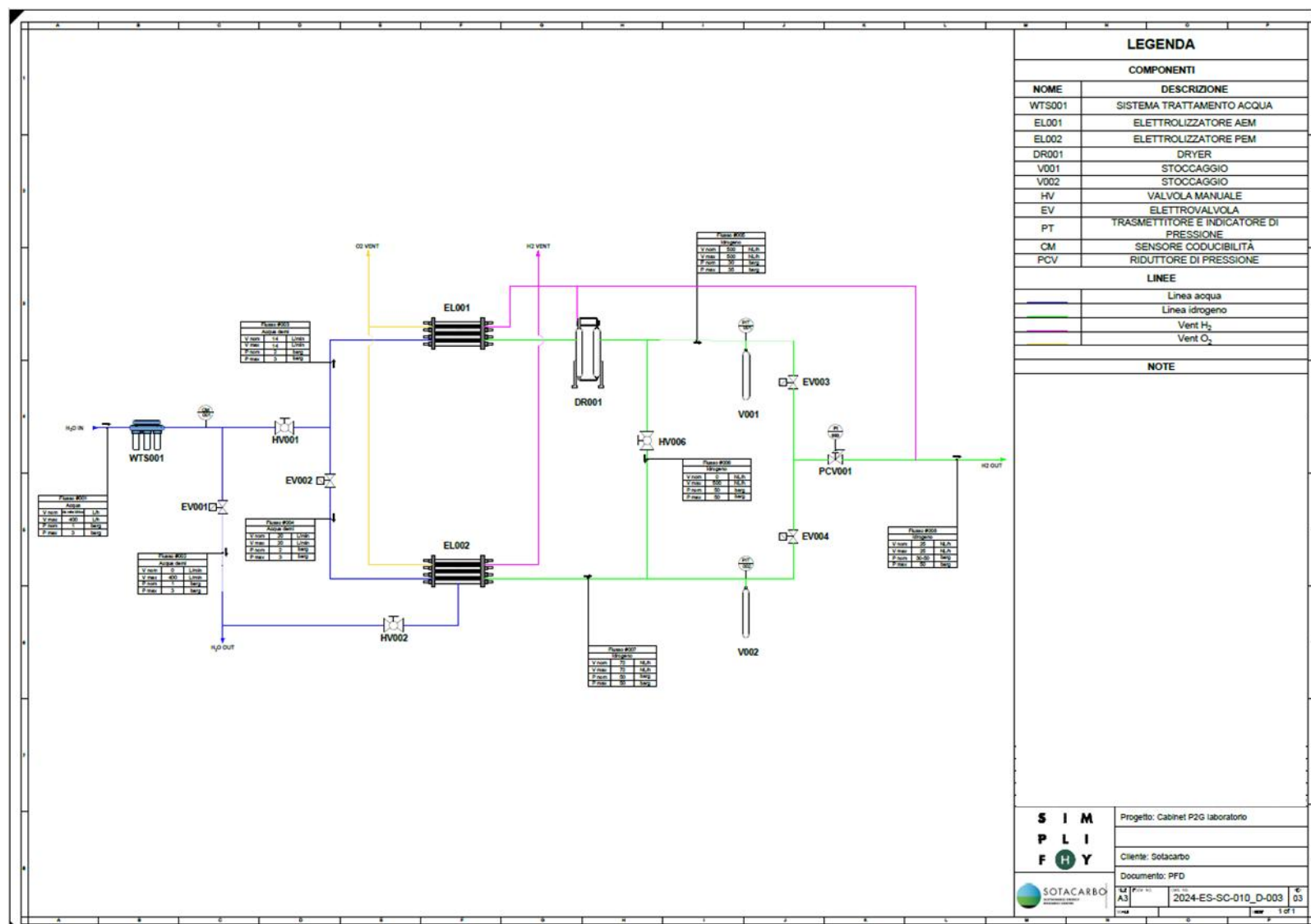


Figura 5.9 - Process Flow Diagram (PFD) dell'impianto Pth.

Il sistema PtH è composto da diverse apparecchiature chiave, ognuna delle quali svolge un ruolo essenziale nel processo di produzione dell'idrogeno. Di seguito sono riportate le principali apparecchiature, con i rispettivi codici identificativi e le loro funzioni.

Sistema di trattamento dell'acqua (WTS-001)

Questa apparecchiatura è responsabile della purificazione dell'acqua demineralizzata (Figura 5.10). Attraverso processi di filtrazione e osmosi inversa, il sistema rimuove impurità e contaminanti, garantendo che l'acqua in ingresso agli elettrolizzatori rispetti gli standard di qualità necessari. Il sistema di trattamento dell'acqua è costituito da una colonna demineralizzatrice con resine a scambio ionico. La colonna permette di processare l'acqua di rete in ingresso (fino a 400 L h⁻¹) riducendo la conducibilità specifica a meno di 1 µS cm⁻¹, requisito imposto per il corretto funzionamento degli elettrolizzatori. In Tabella 5.5 sono riportate le specifiche tecniche principali dell'apparecchiatura.



Figura 5.10 - Vista frontale del sistema di trattamento dell'acqua (WTS-001).

Tabella 5.5 - Specifiche tecniche principali dell'apparecchiatura WTS-001.

WTS-001 - Sistema di trattamento dell'acqua	
Pressione di esercizio (bar)	1 - 4
Temperatura di esercizio (°C)	+5 - +40
Conducibilità acqua in uscita (µS cm ⁻¹)	< 1
Portata (L h ⁻¹)	0 - 400

Elettrolizzatore AEM (EL-001)

L'elettrolizzatore con tecnologia AEM (EL-001), è progettato per produrre idrogeno a una pressione massima di 35 barg, con una portata nominale di 500 NL h⁻¹ (Figura 5.11). Il sistema è

alimentato con acqua demineralizzata, avente una conducibilità inferiore a $20 \mu\text{S cm}^{-1}$, fornita dal circuito idraulico a valle del sistema di trattamento acqua (WTS-001).
L'elettrolizzatore è dotato di un serbatoio interno di circa 2 L che consente di operare a pieno regime per circa 4 h. Quando il livello dell'acqua nel serbatoio scende al di sotto della soglia minima, il sistema gestisce autonomamente il prelievo dal circuito dell'acqua per garantire un funzionamento continuo. L'avviamento, il controllo e il monitoraggio dell'EL-001 sono effettuati tramite il pannello operatore del *cabinet*.
In Tabella 5.6 sono riportate le specifiche tecniche principali dell'apparecchiatura.



Figura 5.11 - Vista frontale dell'elettrolizzatore AEM (EL-001).

Tabella 5.6 - Specifiche tecniche principali dell'apparecchiatura EL-001.

EL-001 - Elettrolizzatore AEM	
Temperatura (°C)	+5 - +45
Produzione idrogeno nominale (NL h ⁻¹)	500
Consumo acqua nominale (mL h ⁻¹)	400
Pressione H ₂ prodotto (barg)	Fino a 35 barg
Purezza idrogeno in uscita (% vol)	<99.9
Potenza nominale (W)	2400
Conducibilità acqua (μS cm ⁻¹)	<20

Elettrolizzatore PEM (EL-002)

L'elettrolizzatore con tecnologia PEM (EL-002) è progettato per produrre idrogeno a una pressione massima di 50 barg, con una portata nominale di 72 NL h⁻¹ (Figura 5.12). Il sistema utilizza acqua demineralizzata con una conducibilità inferiore a $1 \mu\text{S cm}^{-1}$.
L'elettrolizzatore è dotato di un serbatoio interno da 3 L, che consente di operare a pieno regime per circa 12 h. Questo garantisce un funzionamento continuo e affidabile, riducendo la necessità di frequenti ricariche del serbatoio.
In Tabella 5.7 sono riportate le caratteristiche principali dell'apparecchiatura.



Figura 5.12 - Vista dell'elettrolizzatore PEM (EL-002).

Tabella 5.7 - Specifiche tecniche principali dell'apparecchiatura EL-002.

EL-002 – Elettrolizzatore PEM	
Temperatura (°C)	+10 - +35
Produzione idrogeno (NL h ⁻¹)	72
Consumo acqua nominale (mL h ⁻¹)	200
Pressione idrogeno prodotto (barg)	Fino a 50
Purezza idrogeno in uscita (%vol)	99.9
Potenza nominale (W)	700
Conducibilità acqua (μS cm ⁻¹)	<1

Dryer (DR-001)

Il *dryer* (DRY-001) è progettato per purificare l'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore EL-001, rimuovendo il contenuto di acqua e raggiungendo una purezza del 99.999% in volume (Figura 5.13). Questo dispositivo può processare fino a 500 NL h⁻¹ di idrogeno, con una pressione d'ingresso di 35 barg, e fornire idrogeno purificato a una pressione massima di 35 barg.

Il funzionamento del *dryer* è automatico all'avviamento dell'elettrolizzatore AEM. Tuttavia, se si desidera bypassare il processo di purificazione, è possibile farlo aprendo la valvola HV-003. In questo modo, il *dryer* entra in modalità *stand-by* e l'idrogeno non essiccato viene inviato direttamente agli stoccaggi.

In Tabella 5.8 sono riportate le caratteristiche principali dell'apparecchiatura.



Figura 5.13 - Vista frontale del *dryer* (DRY-001).

Tabella 5.8 - Specifiche tecniche principali dell'apparecchiatura DR-001.

DR-001 - <i>Dryer</i>	
Temperatura (°C)	+5 - +45
Portata idrogeno nominale processata (NL h ⁻¹)	500
Pressione idrogeno prodotto (barg)	Fino a 35
Purezza idrogeno in uscita (% vol)	> 99.999
Potenza nominale [W]	200

Buffer di stoccaggio per idrogeno (V001 e V002)

Per disaccoppiare la produzione e la distribuzione dell'idrogeno, sono stati installati due *buffer* separati per le due tecnologie (Figura 5.14). Il *buffer* V-001 è dedicato all'immagazzinamento dell'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore AEM, mentre il *buffer* V-002 è destinato all'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore PEM. Entrambi i *buffer* sono dotati di sistemi di monitoraggio della pressione e di valvole di sicurezza, garantendo così un immagazzinamento sicuro e controllato del gas.

In Tabella 5.9 sono riportate le caratteristiche principali dell'apparecchiatura.

Tabella 5.9 - Specifiche tecniche principali dei *buffer* V-001 e V-002.

	V-001 - <i>Buffer1</i>	V-002 - <i>Buffer2</i>
Capacità (L)	50	50
Pressione minima di progetto (barg)	25	25
Pressione massima di <i>design</i> (barg)	200	200
Pressione operativa (barg)	35	50



Figura 5.14 - Vista frontale dei *buffer* V-001 e V-002.

Per un'analisi più approfondita, Il P&iD (*Piping Instrumentation Diagram*) dell'impianto PtH, illustrato in Figura 5.15, rappresenta in modo dettagliato il processo. Questo diagramma evidenzia le connessioni tra le apparecchiature, le tubazioni, le valvole e gli strumenti di controllo, e fornisce una visione completa e chiara del funzionamento dell'impianto.

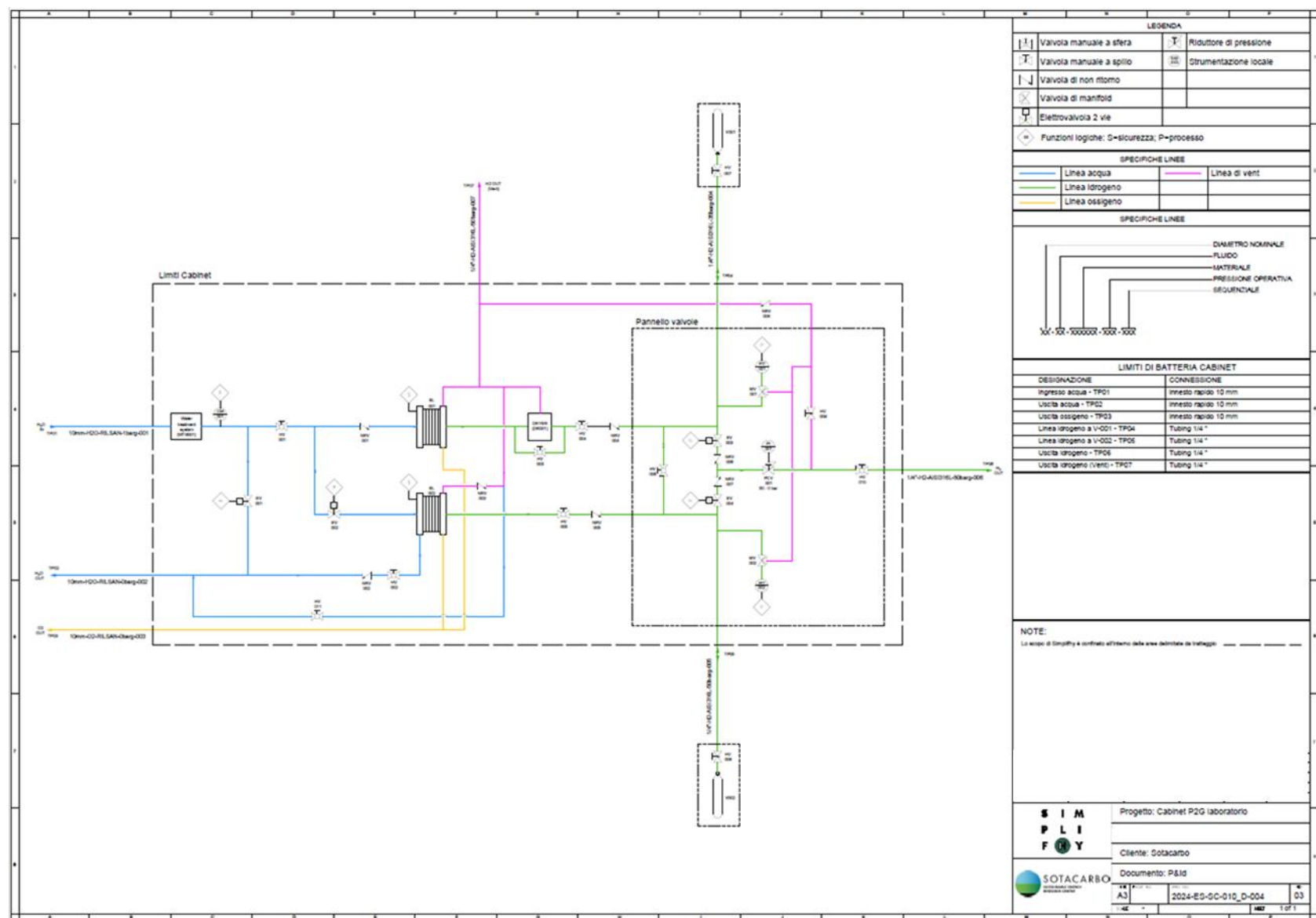


Figura 5.15 - Piping Instrumentation Diagram (P&ID) dell'impianto PtH.

Durante la fase iniziale del processo, il sistema di trattamento dell'acqua (WTS-S001) riceve acqua di rete in modo diretto, preparando il flusso per gli elettrolizzatori AEM (EL-001) e PEM (EL-002), che operano simultaneamente o in maniera alternata, a seconda delle esigenze lavorative. L'acqua di rete viene immessa nell'attacco TP01 (H₂O IN) del *cabinet* (Figura 5.19). Dopo il trattamento, un misuratore di conducibilità (CM-001) verifica la qualità dell'acqua in uscita (Figura 5.16).

La distribuzione dell'acqua ultra-pura verso gli elettrolizzatori è regolata dalle elettrovalvole EV-001 e EV-002, il cui azionamento è controllato dal sistema di gestione dell'impianto. L'alimentazione dell'elettrolizzatore EL-001 avviene automaticamente tramite una valvola interna, mentre per EL-002 è necessaria l'attivazione di EV-002. L'elettrovalvola EL-001, presente sulla linea di scarico dell'acqua (TP02), è utilizzata per eseguire cicli di pulizia delle tubazioni e per il lavaggio della colonna in caso di fermo prolungato. La valvola manuale HV-002 consente di svuotare il serbatoio di alimentazione dell'EL-002 quando la conducibilità dell'acqua residua supera 1 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e la cartuccia di filtrazione non riesce a riportarla entro i limiti adeguati.

L'acqua alimentata agli elettrolizzatori viene trasformata in idrogeno e ossigeno. L'idrogeno prodotto dall'EL-001, con una portata nominale di 500 NL h⁻¹ e una pressione massima di 35 barg, viene immediatamente trattato dal *dryer* (DR-001) per rimuovere l'umidità, raggiungendo una purezza del 99.999%. L'elettrolizzatore EL-002 produce idrogeno fino a una pressione di 50 barg con una portata nominale di 72 NL h⁻¹.

Nella corrente di idrogeno in uscita da DR-001 e EL-002, sono presenti due valvole manuali (HV-004 e HV-005) per una gestione flessibile del flusso, mentre le valvole di non ritorno NRV-004 e NRV-005 impediscono il reflusso. La valvola HV-006 consente di unire le due linee di idrogeno, raddoppiando la capacità di stoccaggio per uno degli elettrolizzatori. In condizioni normali, questa valvola è chiusa, isolando le linee e assicurando che ciascuna alimenti solo un elettrolizzatore (V-001 per EL-001 e V-002 per EL-002). Quando aperta, le due linee di stoccaggio sono condivise, aumentando la capacità di uno dei due elettrolizzatori. La pressione nelle linee di stoccaggio e distribuzione dell'idrogeno viene monitorata tramite i trasmettitori di pressione PIT-001 e PIT-002 (Figura 5.17), mentre le valvole di *manifold* MV-001 e MV-002 vengono utilizzate esclusivamente durante le operazioni di manutenzione.

Se la valvola HV-006 viene aperta quando entrambi gli stoccaggi sono saturi, si verifica un miscelamento dell'idrogeno e il bilanciamento della pressione tra i due stoccaggi, stabilendola a un valore intermedio tra 50 e 35 barg. Le valvole EV-003 ed EV-004 controllano la mandata dell'idrogeno alla linea di uscita, che alimenta direttamente l'impianto XtL. L'apertura della valvola EV-003 consente il prelievo di idrogeno dallo stoccaggio V-001 verso la linea comune a 35 barg. Al contrario, aprendo EV-004 e chiudendo EV-003, l'idrogeno viene prelevato dallo stoccaggio V-002 a 50 barg. Il controllo delle valvole EV-003 e EV-004 avviene tramite il sistema di controllo, accessibile dal pannello operatore HMI. Inoltre, il riduttore di pressione PCV-001 (Figura 5.18) regola la pressione dell'idrogeno all'impianto XtL, in un range tra 50 e 0 barg. Il riduttore è manuale, azionabile tramite una manopola e dotato di manometro per visualizzare la pressione di uscita.

L'ossigeno prodotto durante l'elettrolisi viene convogliato all'esterno del *cabinet* attraverso la linea TP03 (O₂ VENT), mentre un sistema di ventilazione gestisce l'evacuazione dell'idrogeno in eccesso tramite la linea TP06 (H₂ OUT). Questa linea ha la funzione di scaricare le portate di spurgo periodiche dagli elettrolizzatori e di depressurizzare la linea di idrogeno e gli stoccaggi per operazioni di manutenzione o necessità operative.



Figura 5.16 - Vista frontale della centralina di misura della conducibilità dell'acqua, a sinistra, e sonda di misura dell'acqua (CM-001).



Figura 5.17 - Vista di un trasmettitore di pressione con manometro digitale integrato (PIT-001).



Figura 5.18 - Vista del riduttore di pressione con manometro (PCV-001).



Figura 5.19 - Attacchi del *cabinet* per l'idrogeno in uscita (TP06, H₂ OUT), vent dell'ossigeno (TP03, O₂ VENT), acqua di rete in ingresso (TP01, H₂O IN) e in uscita (TP02, H₂O OUT).

5.3 Installazione e commissioning del sistema Power-to-Hydrogen

5.3.1 Installazione dell'impianto Power-to-Hydrogen

L'installazione dell'impianto PtH è stata eseguita da una ditta specializzata, che ha realizzato i collegamenti idraulici e pneumatici necessari per il corretto trasporto dei fluidi – acqua, idrogeno e ossigeno – tra i componenti del sistema e le interfacce esterne. Inoltre, sono stati completati i collegamenti elettrici.

Gli interventi sono stati eseguiti in conformità con il *layout* impiantistico illustrato in Figura 5.20, in cui sono presenti le aree dedicate all'installazione del *cabinet* (laboratorio *Carbon to new fuels*) e del sistema di stoccaggio (area esterna all'edificio), e le linee per il trasporto dei fluidi.

Il *cabinet* è stato posizionato ad una distanza minima di 130 cm dalle pareti laterali, garantendo l'accesso adeguato ai portelli (frontale e posteriore) per facilitare la manutenzione e le attività operative. È stata inoltre garantita l'altezza minima del soffitto del laboratorio, che ha consentito l'installazione corretta dei condotti di estrazione dell'aria.

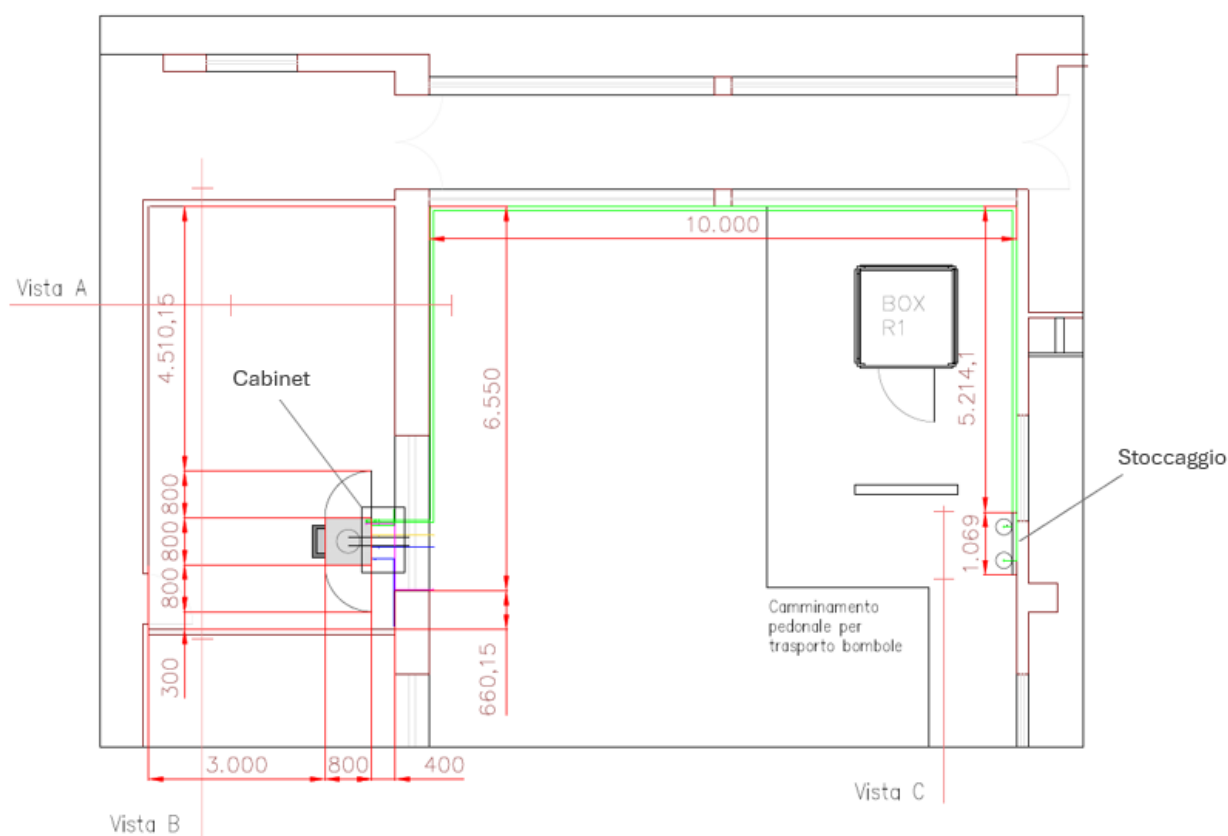


Figura 5.20 - Vista in pianta del *layout* impiantistico del sistema PtH con la disposizione dei componenti (*cabinet* e stoccaggio dell'idrogeno) e delle linee di trasporto dei fluidi (linea acqua in azzurro, linea idrogeno in verde, linea ossigeno in giallo e linea vent in viola).

Di seguito è riportato un riassunto delle attività svolte:

- Linee di distribuzione dell'idrogeno: sono state installate tubazioni in acciaio inox AISI316L con un diametro esterno da 1/4" (6.35 mm) per collegare la centralina valvole del *cabinet* PtH al sistema di stoccaggio delle bombole (*buffer* V-001 e V-002) e all'impianto XtL (Figura 5.21). L'intervento ha incluso anche la fornitura e posa di una canalina zincata, fissata alle pareti, che collega la canalina preesistente (Figura 5.22).

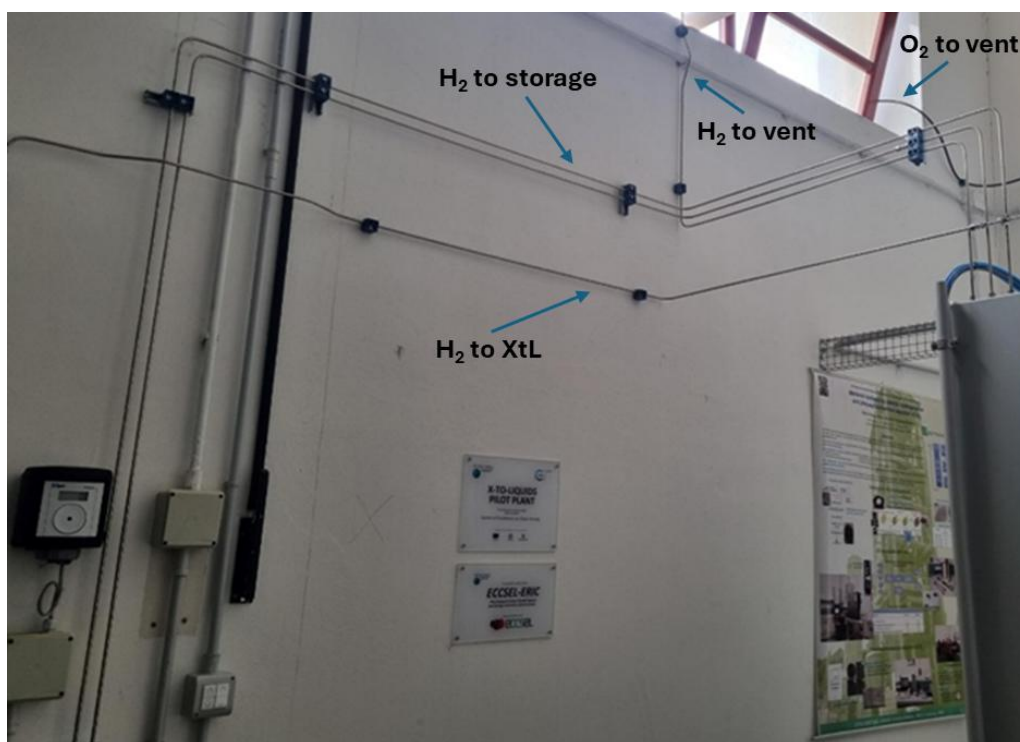


Figura 5.21 - Vista delle tubazioni all'interno del laboratorio *Carbon to new fuels*, che collegano la centralina valvole del *cabinet* PtH i) al sistema di stoccaggio dell'idrogeno, situato all'esterno dell'edificio, ii) all'impianto XtL e iii) agli sfiati dell'idrogeno e dell'ossigeno che convogliano all'esterno del laboratorio (linee vent).



Figura 5.22 - Vista della canalina zincata fissata alle pareti, attraverso cui transitano le linee di distribuzione dell'idrogeno, dal *cabinet* al sistema di stoccaggio e viceversa.

- Linea di scarico (vent) per idrogeno e ossigeno: sono state realizzate tubazioni in acciaio inox AISI316L con un diametro esterno da 1/4" (6.35 mm), indirizzando i gas verso l'esterno del laboratorio, per garantire un'adeguata ventilazione (Figura 5.21).

- Linee per il trasporto dell'acqua: sono stati utilizzati tubi in Rilsan con un diametro esterno da 10 mm, insieme alla relativa raccorderia, per il collegamento delle linee idriche al sistema (Figura 5.23).



Figura 5.23 - Vista della linea per il trasporto dell'acqua di rete (tubi blu) in ingresso e in uscita dal *cabine*.

- Installazione di un tubo di ventilazione: è stato installato un tubo con un diametro di 120 mm che convoglia l'aria all'esterno del laboratorio (Figura 5.24).



Figura 5.24 - Vista del tubo di ventilazione che convoglia all'esterno del laboratorio (a sinistra) e del ventilatore del sistema di estrazione (a destra).

5.3.2 Fase di commissioning

Al termine dell'installazione, è stato eseguito il *commissioning* dell'impianto PtH, con la verifica funzionale di tutte le sezioni e l'integrazione tra le unità operative. Questa fase ha incluso il collaudo delle linee di distribuzione dell'idrogeno, la verifica delle linee di scarico (vent), l'analisi del cablaggio e il controllo dell'armadio elettropneumatico, garantendo la conformità ai requisiti operativi e agli standard di sicurezza.



Figura 5.25 - Vista del cabinet PtH durante la fase di *commissioning*.

Le attività di *commissioning* hanno previsto:

- Verifica dell'installazione e delle interconnessioni tra le sezioni dell'impianto.
- Operazioni preliminari all'avviamento, tra cui:
 - caricamento dell'elettrolita nell'elettrolizzatore AEM;
 - lavaggio della colonna di demineralizzazione del sistema di trattamento dell'acqua;
 - avvio della procedura di *self-check* dell'elettrolizzatore PEM.

La Figura 5.25 mostra una vista della centralina di misura della conducibilità dell'acqua in uscita dalla colonna di demineralizzazione. La conducibilità misurata è pari a $0.46 \mu\text{S}/\text{cm}$, valore inferiore al limite massimo consentito di $1 \mu\text{S}/\text{cm}$, garantendo così il corretto funzionamento degli elettrolizzatori.



Figura 5.26 - Vista della centralina di misura della conducibilità dell'acqua, durante la fase di *commissioning*.

- Validazione dei protocolli di comunicazione tra il sistema di controllo (PLC) e i dispositivi per il monitoraggio e il controllo del sistema.
- Prove di tenuta e pressione su tutte le linee idrauliche e pneumatiche.

Nelle Figure 5.27 e 5.28 sono riportate rispettivamente la vista dell'elettrolizzatore e del trasmettitore di pressione durante l'esecuzione del test di pressione.



Figura 5.27 - Vista dell'elettrolizzatore PEM (EL-002) durante il test di pressione.



Figura 5.28 - Vista di un trasmettitore di pressione con manometro digitale integrato (PIT-002) durante il test di pressione

- Attivazione del sistema di stoccaggio, con lavaggio e inertizzazione delle bombole per l'accumulo dell'idrogeno.

Nelle Figure 5.29 e 5.30 sono riportate rispettivamente gli andamenti delle pressioni dell'idrogeno prodotto, misurate a valle degli elettrolizzatori PEM e AEM, durante i test di pressione e tenuta.

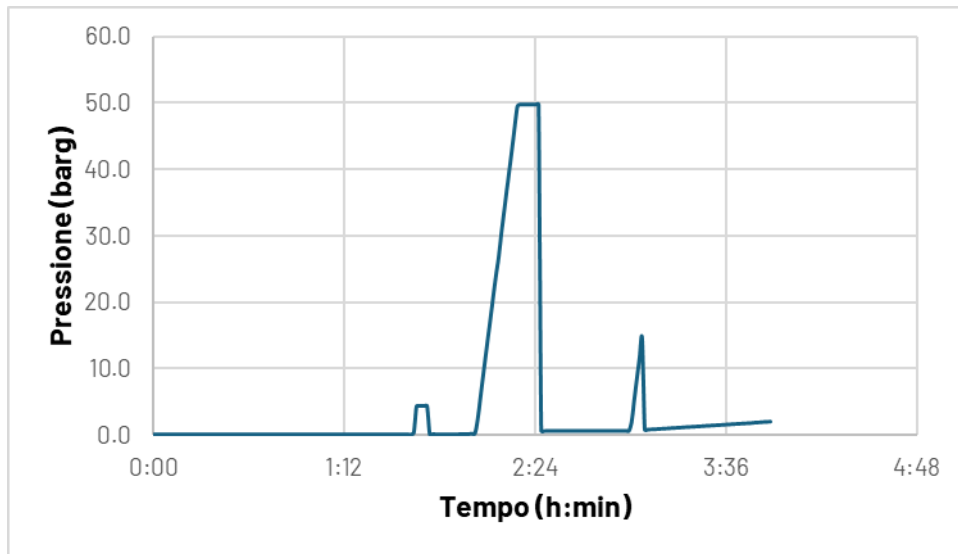


Figura 5.29 – Andamento della pressione dell'idrogeno misurata dal PIT-002 durante il test di pressione e tenuta.

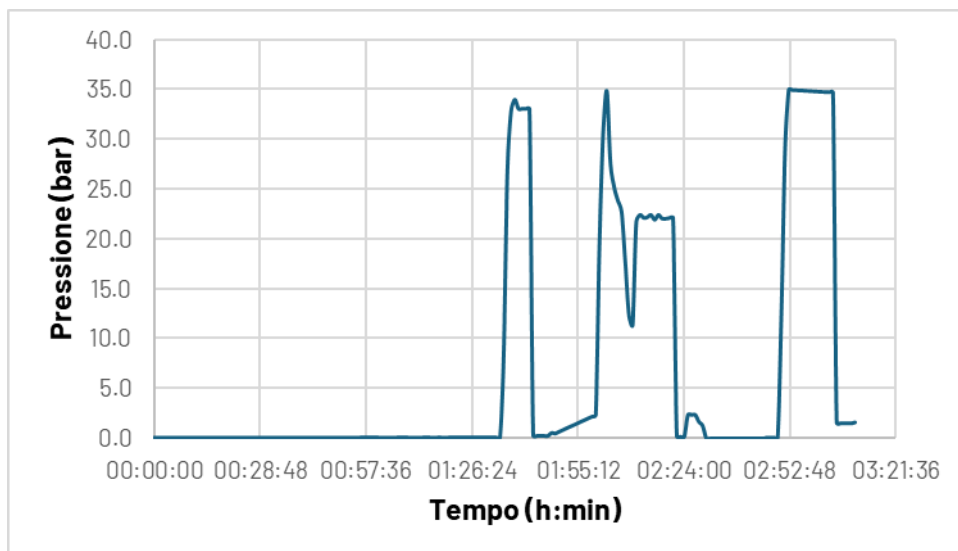


Figura 5.30 – Andamento della pressione dell'idrogeno misurata dal PIT-001 durante il test di pressione e tenuta.

Il completamento del *commissioning* ha consentito di verificare la corretta funzionalità dell'impianto, confermando la conformità dei parametri operativi ai requisiti di progetto e assicurando l'integrazione ottimale dei sistemi di produzione, distribuzione e stoccaggio dell'idrogeno in condizioni di sicurezza e affidabilità.

5.3.3 Autorizzazione dei vigili del fuoco e certificazioni di sicurezza

Il cabinet PtH è stato installato all'interno del laboratorio "*Carbon to new fuels*", classificato come zona non esplosiva secondo la direttiva ATEX (*ATmosphères ed EXplosives*). Di conseguenza, l'armadio elettropneumatico è stato posizionato senza limitazioni operative. Le apparecchiature all'interno dell'armadio, a eccezione dei trasmettitori di pressione, delle elettrovalvole, del sensore LEL e del sensore di conducibilità dell'acqua, non sono adatte per l'operazione in zone potenzialmente esplosive. Tuttavia, grazie all'adozione di un sistema di ventilazione forzata (come mostrato in Figura 5.24), il fornitore ha garantito che l'interno dell'armadio sia stato reso una zona artificialmente sicura. I calcoli effettuati hanno confermato che, con adeguata diluizione dell'aria, una buona ventilazione e il controllo delle emissioni, l'area è classificata come ZONA 2 NE (Artificialmente Sicura), considerata non pericolosa.

Per quanto riguarda il sistema di stoccaggio dell'idrogeno, le due bombole sono state posizionate all'esterno dell'edificio in un'area sicura e protetta, all'interno di un gabbiotto, per garantire una maggiore protezione contro rischi come urti e incendi. Il gabbiotto rispetta le normative di sicurezza applicabili, inclusi requisiti per ventilazione, isolamento e protezione contro alte.

5.4 Procedure di funzionamento

Accensione dell'impianto

Per avviare il sistema, il primo passo consiste nell'alimentare il quadro elettrico principale. Una volta acceso, è necessario eseguire un reset delle apparecchiature premendo il pulsante RESET sul pannello frontale del quadro elettrico.

Gestione del circuito idrico

La qualità dell'acqua utilizzata dagli elettrolizzatori è essenziale per il buon funzionamento del sistema. Per mantenere condizioni ottimali, è necessario eseguire periodicamente il ciclo di lavaggio della colonna demineralizzatrice (WTS-001). Per farlo, bisogna aprire la valvola EV-001 tramite l'interfaccia utente. Durante il lavaggio, la conducibilità dell'acqua viene monitorata in tempo reale. Una volta che il valore raggiunge i limiti predefiniti, è necessario chiudere la valvola per ripristinare il normale funzionamento del sistema. Inoltre, è importante monitorare il livello dell'acqua nel serbatoio interno dell'elettrolizzatore EL-002. Se il livello scende al di sotto della soglia minima, il sistema avverte l'operatore, che può aprire la valvola EV-002 tramite l'interfaccia utente per riempire il serbatoio. Una volta raggiunto il livello desiderato, la valvola può essere chiusa manualmente o automaticamente dal sistema.

Avvio degli elettrolizzatori

Una volta che il sistema è alimentato, gli elettrolizzatori possono essere avviati. Per l'elettrolizzatore EL-001, il primo passo è il reset della macchina, che può essere fatto tramite l'interfaccia utente. Dopo aver eseguito il reset, l'operatore imposta il *set-point* operativo, scegliendo un valore tra il 60% e il 100% della capacità nominale dell'elettrolizzatore.

Successivamente, premendo il pulsante START, il processo di elettrolisi inizia. Se necessario, è possibile fermare l'elettrolizzatore in qualsiasi momento premendo il pulsante STOP. Per l'elettrolizzatore EL-002, la procedura è leggermente diversa: dopo aver verificato che il pulsante POWER sia attivo, bisogna premere di nuovo il pulsante per avviare l'elettrolizzatore. Se necessario, il sistema esegue un *self-check* prima di iniziare la produzione. L'operatore può quindi impostare il valore di pressione desiderato (tra 1 e 50 barg) e avviare il processo premendo il pulsante START sul pannello *touch-screen*. Quando la pressione impostata è raggiunta, la produzione si arresta automaticamente. Per spegnere EL-002, è importante seguire la sequenza corretta: premere prima il pulsante POWER e attendere il completamento della sequenza di spegnimento, quindi scollegare l'alimentazione.

Gestione del dryer (DR-001)

Il dryer è fondamentale per garantire la qualità dell'idrogeno prodotto. Dopo l'accensione del *cabinet*, è necessario resettare il dryer tramite l'interfaccia utente. Il suo funzionamento è automatico e si avvia quando la pressione in ingresso raggiunge i 35 barg. Tuttavia, l'operatore può anche avviarlo manualmente premendo il pulsante START o fermarlo premendo STOP. Se il dryer non è attivo e l'elettrolizzatore EL-001 deve funzionare comunque, è possibile bypassarlo aprendo la valvola HV-003. Tuttavia, va tenuto presente che questa operazione ridurrà la purezza dell'idrogeno prodotto, che senza essiccazione non raggiungerà il valore di purezza di 99.9% vol.

Prelievo dell'idrogeno dallo stoccaggio

Per prelevare idrogeno dai serbatoi di stoccaggio, è necessario aprire le valvole appropriate tramite il sistema di controllo. Se si preleva da V-001, bisogna aprire la valvola EV-003, mentre per prelevare da V-002, si apre la valvola EV-004.

Monitoraggio della centralina di rilevazione gas

La centralina di rilevazione gas è un dispositivo di sicurezza cruciale. È possibile verificarne lo stato operativo in qualsiasi momento. Il dispositivo può trovarsi in quattro diverse condizioni operative, che sono descritte nella tabella seguente (Tabella 5.10):

Tabella 5.10 - Principali condizioni operative della centralina di rilevazione gas.

Stato operativo	Descrizione
ON	Funzionamento normale, con monitoraggio in tempo reale delle concentrazioni di gas rilevate
ALLARME	Attivato quando le concentrazioni superano le soglie preimpostate. In questo caso, viene emessa una segnalazione ottico-acustica e l'operatore deve effettuare il reset manuale
GUASTO	Indica un problema con i sensori o un'interruzione della linea. Anche in questo caso è necessario un reset manuale.
DISINSERITA	I sensori rimangono attivi, ma le uscite dei relè sono disabilitate.

Gestione degli avvisi e degli allarmi

Il sistema di controllo è progettato per segnalare eventuali anomalie o condizioni di allarme. Gli avvisi e gli allarmi vengono visualizzati sul pannello operatore e sono gestiti dal personale addetto.

5.5 Interfaccia utente e controllo del sistema

L'interfaccia utente del sistema di controllo è facilmente accessibile tramite un *touchscreen* sul quadro elettrico e tramite PC, utilizzando il *software* Siemens Smart Client. L'interfaccia è suddivisa in vari menù specifici per le diverse funzionalità, e pertanto permette un controllo dettagliato e intuitivo dei circuiti di idrogeno e acqua, degli elettrolizzatori AEM e PEM e delle unità di stoccaggio. L'operatore può monitorare parametri critici come la pressione, il volume e i livelli, e comandare elettrovalvole e dispositivi tramite pulsanti virtuali. È anche disponibile una sezione per la simulazione dell'elettrolizzatore AEM, una per la gestione degli *account* utente e una per le impostazioni avanzate riguardanti i trasmettitori e le soglie di allarme. Inoltre, il sistema include strumenti per il monitoraggio grafico e il controllo delle bombole di idrogeno.

Di seguito è riportato un esempio dell'interfaccia utente per il monitoraggio e il controllo del circuito idrogeno (Figura 5.31). Questa interfaccia consente di gestire in tempo reale il circuito dell'idrogeno, permettendo all'operatore di visualizzare:

- Le pressioni delle linee di produzione, misurate dai trasmettitori PIT-001 e PIT-002.
- Il volume di idrogeno stoccato nei serbatoi.
- Lo stato delle elettrovalvole EV-003 e EV-004, che possono essere aperte o chiuse tramite i pulsanti *OPEN/CLOSE*.

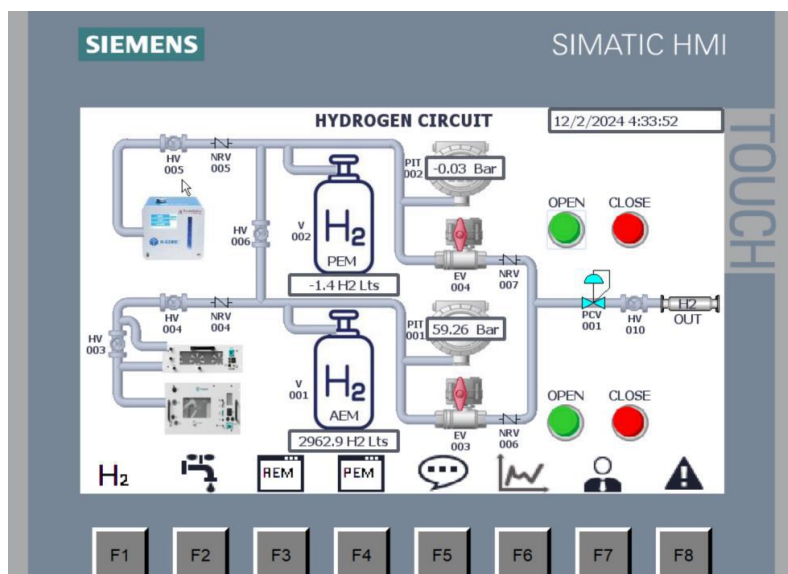


Figura 5.31 - Interfaccia utente: pagina dedicata al circuito idrogeno.

5.6 Normative di riferimento

La progettazione e realizzazione dell'impianto PtH ha richiesto il rispetto di specifiche normative europee per garantire sicurezza, efficienza e conformità regolatoria. Di seguito sono riportate le principali direttive e norme applicate.

Direttiva 2014/68/UE – Pressure Equipment Directive (PED)

L'impianto PtH include apparecchiature in pressione, come elettrolizzatori, serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno e tubazioni ad alta pressione. La Direttiva PED stabilisce i requisiti per la progettazione, costruzione e certificazione di tali componenti, garantendo che resistano alle sollecitazioni operative e minimizzino il rischio di perdite o cedimenti strutturali.

Direttiva 2014/34/UE – ATEX

L'idrogeno è un gas altamente infiammabile con un ampio intervallo di infiammabilità, rendendo essenziale la conformità alla Direttiva ATEX per la prevenzione del rischio esplosione. Tutte le apparecchiature installate nelle zone classificate dell'impianto, inclusi sensori, valvole e sistemi di ventilazione, devono essere certificate ATEX per garantire un funzionamento sicuro in atmosfere potenzialmente esplosive.

Direttiva 2014/35/UE – Low Voltage (LVD)

L'impianto PtH integra numerosi componenti elettrici ed elettronici. La Direttiva LVD assicura che queste apparecchiature operino in sicurezza all'interno dell'intervallo di tensione definito (50-1000 V AC / 75-1500 V DC), proteggendo gli operatori da rischi di natura elettrica.

Norma ISO 12100 – Valutazione e Riduzione del Rischio

L'ISO 12100 fornisce i principi generali per l'identificazione e la riduzione dei rischi legati alla progettazione e gestione dell'impianto. Nel contesto del sistema PtH, la valutazione del rischio ha considerato aspetti critici come:

- Il rischio di fughe di idrogeno e conseguente formazione di atmosfere esplosive.
- La sicurezza dei sistemi di compressione e stoccaggio.
- La protezione contro il sovraccarico elettrico nei dispositivi di conversione dell'energia.

L'adozione di misure di sicurezza integrate, come l'uso di materiali compatibili con l'idrogeno, la ventilazione adeguata e sistemi di monitoraggio avanzati, è essenziale per ridurre i pericoli operativi.

5.7 Validazione sperimentale del processo PtH-XtL

La validazione sperimentale del processo *Power-to-Hydrogen-to-Liquid* (PtH-XtL) è stata condotta utilizzando l'elettrolizzatore AEM per la produzione di idrogeno, successivamente impiegato nell'impianto XtL per la conversione di CO₂ in metanolo. L'obiettivo principale è stato quello di valutare le prestazioni integrate dei due sistemi e verificare la stabilità operativa del processo.

Fase 1: Produzione di idrogeno con l'elettrolizzatore AEM.

L'elettrolizzatore AEM è stato avviato seguendo le procedure standard, impostando il *set-point* operativo iniziale al 100% della capacità nominale. Dopo 3 ore e 49 minuti, il *set-point* è stato ridotto al 70%, al fine di analizzare la risposta del sistema a una variazione di carico. Durante questo intervallo di tempo, il *buffer* di idrogeno è stato riempito fino a una pressione di 35 barg. Il completamento del riempimento è evidenziato dal *plateau* visibile in Figura 5.32, che mostra la stabilizzazione della pressione a 35 barg.

I risultati sperimentali indicano che l'elettrolizzatore ha prodotto un totale di 1741.5 NL di H₂ a 35 barg in 4 h e 15 minuti, per un totale di 0.144 kg di idrogeno (Tabella 5.11).

Tabella 5.11 – Parametri operativi dell'elettrolizzatore AEM – tempo di funzionamento, densità in condizioni nominali e idrogeno totale prodotto (NL e kg).

Tot. H ₂ prod. (NL)	Tempo di funzionamento AEM (h)	ρ_{H_2} @20°C @1 atm (kg m ⁻³)	Tot. H ₂ prod. (kg)
1741.5	4.48	0.083	0.144

L'andamento della pressione nel *buffer* V-001 (Figura 5.32), la portata dell'idrogeno (Figura 5.33) e la temperatura dell'elettrolita in ingresso e in uscita dallo *stack* (Figura 5.34) confermano la stabilità operativa del sistema, al variare del *set-point*.

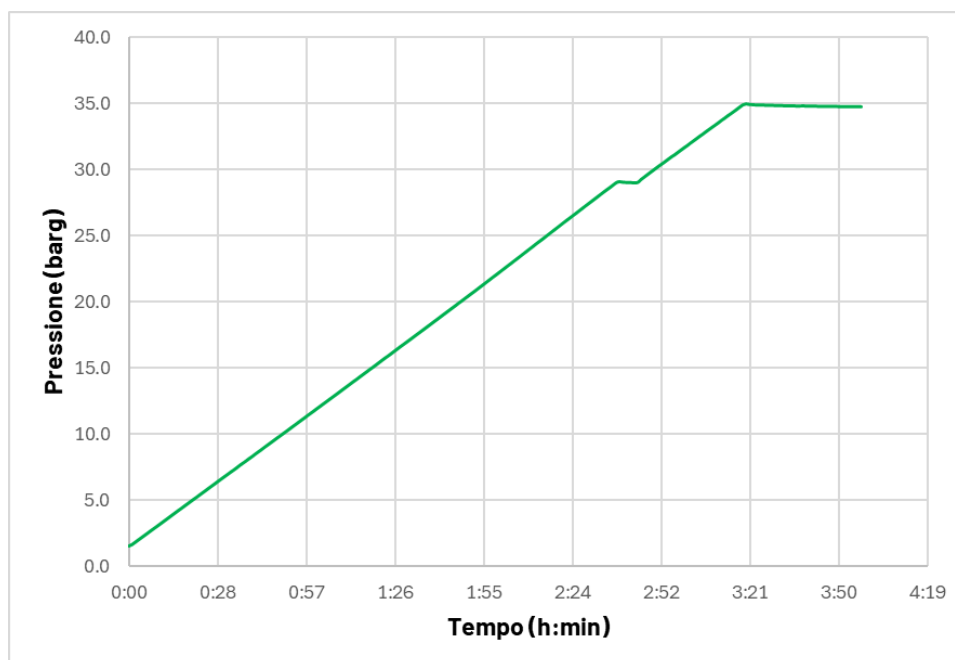


Figura 5.32 – Andamento della pressione nel buffer V-001 relativo all'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore AEM.

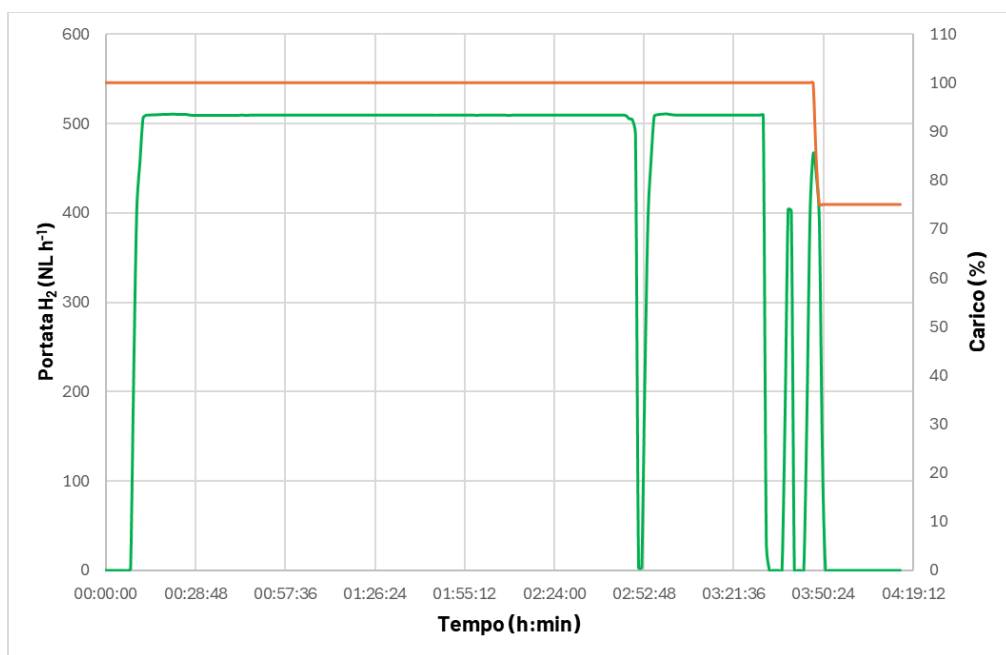


Figura 5.33 -Andamento della portata dell'idrogeno prodotto, in condizioni normali, (in verde) e del carico (in arancione) dell'elettrolizzatore AEM, in funzione del tempo.

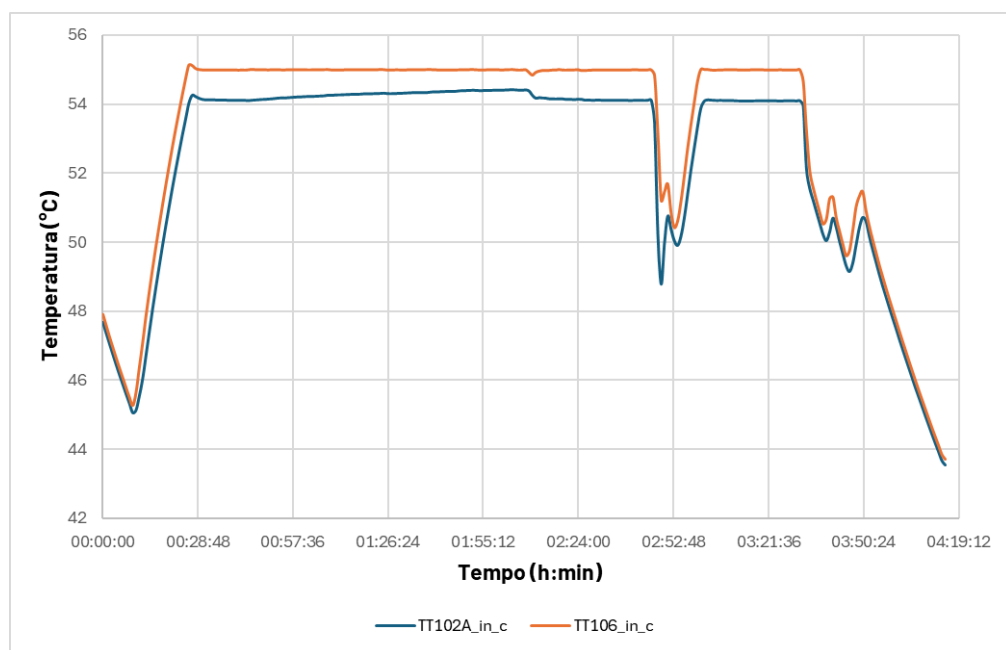


Figura 5.34 -Andamento della temperatura dell'elettrolita in ingresso (TT102A) e in uscita (TT106) dello stack dell'elettrolizzatore AEM, in funzione del tempo.

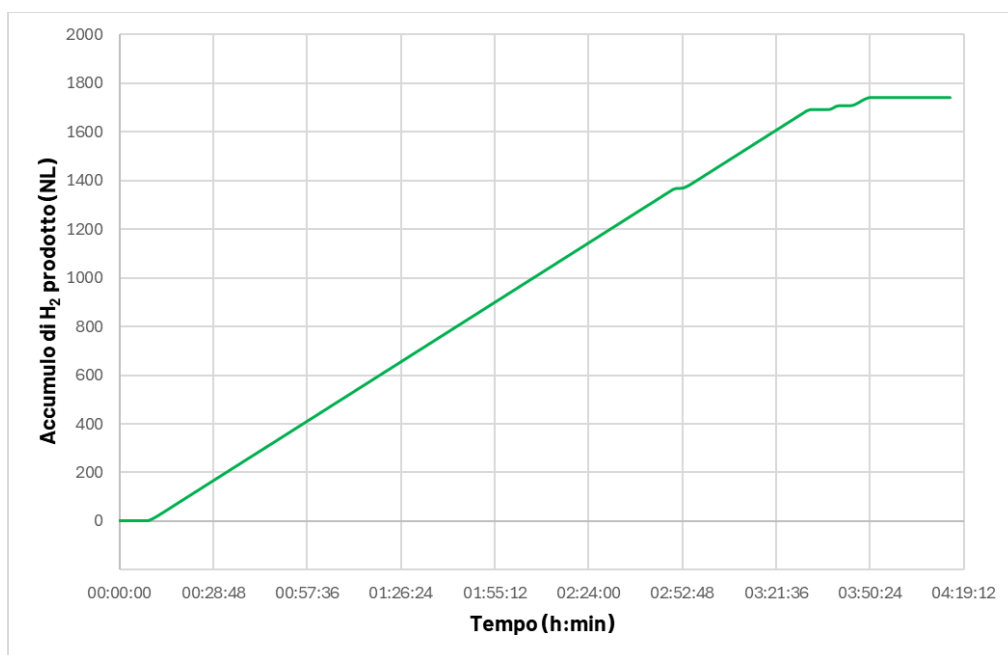


Figura 5.35 -Andamento dell'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore AEM in funzione del tempo.

Fase 2: Conversione dell'idrogeno in metanolo nell'impianto XtL

L'idrogeno prodotto è stato inviato all'impianto XtL per la conversione della CO₂ in metanolo. Il reattore XtL ha operato utilizzando un catalizzatore commerciale ottimizzato per la sintesi del metanolo, garantendo un'efficiente conversione della CO₂.

Durante il test, il sistema ha operato con una portata di 135 NmL min⁻¹ di H₂ (0.728 g h⁻¹) per 15 ore. I risultati principali della prova sperimentale includono:

- Conversione della CO₂ (X_{CO2}): 11.5%.
- Resa in metanolo (Y_{MeOH} molare): 5.82%.
- Resa in metanolo (Y_{MeOH} ponderale): 0.13%.

I risultati ottenuti hanno dimostrato la stabilità e l'efficacia dell'integrazione tra l'elettrolizzatore AEM e l'impianto XtL, con una produttività continua di idrogeno e una buona conversione della CO₂ in metanolo. Nonostante la riduzione del carico (da 100% a 70%), il sistema ha mantenuto le prestazioni ottimali.

Gli sviluppi futuri della ricerca prevedono il confronto delle prestazioni tra i due elettrolizzatori AEM e PEM, al fine di determinarne l'efficienza, la stabilità e la risposta a diverse condizioni operative. Inoltre, si prevede di valutare la fattibilità dell'integrazione di un sistema di stoccaggio a idruri metallici, che ha il potenziale di migliorare la densità energetica e la gestione dell'idrogeno. Questo potrebbe aumentare l'efficienza complessiva del sistema e ottimizzare la capacità di immagazzinare e rilasciare idrogeno in modo più efficace.

6. Conclusioni

Il presente studio, inquadrato nell'ambito del progetto integrato 1.3 "Tecnologie dell'idrogeno" del Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024 della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale e concernente il tema WP2 – LA2.24 ha riguardato lo sviluppo sperimentale dei processi di produzione di combustibili di sintesi da CO₂ riciclata e idrogeno verde e lo studio dei relativi nuovi materiali catalitici. In particolare, i processi di produzione di metanolo e metano e i relativi catalizzatori sono stati ampiamente studiati con l'impiego dell'impianto sperimentale da banco XtL, mentre la produzione del DME è stata studiata sulla piattaforma pilota *Power to fuels* (P2G/L), culminata nell'impiego di un catalizzatore sperimentale oggetto di *scale-up*. L'attività sperimentale è stata inoltre arricchita dall'integrazione di un impianto *Power-to-Hydrogen* (PtH) all'impianto XtL, in modo da permettere nelle future sperimentazioni di studiare l'efficienza di diverse tecnologie per la produzione di idrogeno verde e la sua successiva conversione in combustibili sintetici.

Al termine dell'attività di ricerca (LA 2.24) è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- È stato condotto uno studio sulla procedura di granulazione più appropriata per l'ottenimento di un materiale adatto all'uso nell'impianto P2G/L, che potesse essere effettuata direttamente presso i laboratori Sotacarbo. Dopo un'attenta analisi, si è optato per una metodologia "a umido" e l'uso di leganti a base di silicati, applicata ai ca. 900 g di catalizzatore oggetto di *scale-up*, a composizione e proprietà ottimizzate, la cui sintesi e caratterizzazione preliminare sono state effettuate dal Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari (UNICA) nella LA 2.25. Successivamente alla granulazione è stata condotta un'approfondita serie di analisi volte alla caratterizzazione delle proprietà chimico-fisiche del materiale granulato, che sono state confrontate con quello del materiale "tal quale" – in forma di polvere – consegnato dai laboratori UNICA. Dal confronto è risultato evidente l'effetto del processo di granulazione nel modificare le proprietà tessiturali e la riducibilità dei siti attivi del catalizzatore granulato, evidenziando come tale processo sia una fase cruciale della preparazione che può condizionare in modo anche sostanziale le prestazioni del materiale finale.
- Sono state condotte con successo svariate prove sperimentali di idrogenazione catalitica della CO₂ per la sintesi del metanolo e del metano, sull'impianto *bench-scale* XtL, presente nei laboratori 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, 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 sperimentale XtL è stato impiegato con successo 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 prestazione catalitica di *batch* di sintesi diversi, fondamentali per riprodurre il catalizzatore selezionato in grandi quantità nel processo di *scale-up*. Inoltre, il catalizzatore oggetto di *scale-up* è stato testato sull'impianto da banco XtL sia in forma "tal quale", ovvero prima della granulazione, e dopo la granulazione, allo scopo di verificare l'influenza del legante sull'attività catalitica finale. L'impianto da banco XtL, essendo usato per la prima volta per l'idrogenazione catalitica della CO₂ a 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 le prestazioni di un catalizzatore commerciale a base di $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ nei confronti del processo di conversione della CO_2 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. 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 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 a velocità spaziali più sfavorevoli, paragonabili a quelle ottenute con il catalizzatore commerciale.

- L'impianto prototipale P2G/L è stato oggetto di una serie di integrazioni e miglioramenti che lo hanno reso più efficiente e sicuro migliorando la qualità delle sperimentazioni. In primo luogo, si è agito ottimizzando la sezione di riscaldamento dell'olio diatermico installando dei cavi scaldanti a isolamento minerale in sostituzione a quelli rivestiti con fibra di vetro, così da garantire un funzionamento dell'impianto anche durante la stagione più umida e fredda. Un'ulteriore sezione oggetto di modifica è stata quella di misurazione e gestione dei flussi di fluidi lavorando sulla parte di alimentazione e comunicazione dei controllori massici installati presso l'impianto prototipale; in questa fase si è agito sostituendo i cablaggi e le connessioni con componentistica adatta a un'installazione in ambiente esterno al fine di preservare questi strumenti estremamente delicati e precedentemente oggetto di malfunzionamenti a causa della presenza di alcune componenti non adatte a un utilizzo esterno. Inoltre, sono state effettuate delle importanti modifiche per quanto riguarda la protezione della strumentazione analitica dagli agenti atmosferici, realizzando un *box* analitico termostato all'interno del quale sono stati installati il gas cromatografo e un armadio porta *rack* contenente l'analizzatore *real-time* NDIR, precedentemente installati all'interno di un riparo poco efficace per la protezione dalle intemperie. Infine, per preservare al meglio l'impianto e tutte le sue strumentazioni è stata realizzata una tettoia in acciaio zincato garantendo un completo riparo dalla pioggia.
- Le attività svolte sull'impianto prototipale P2G/L sono state condotte con la volontà di indagare gli effetti sia della conformazione del letto catalitico che della variazione del suo volume sulla distribuzione del calore generato dall'evoluzione di una reazione esotermica all'interno del reattore. A tal fine, in primo luogo sono state esaminate per la zona attiva una conformazione omogenea, più comunemente utilizzata, e una conformazione multistrato. Quest'ultima, in particolare, ha previsto due tipologie, la prima con diluizione decrescente del catalizzatore redox con il catalizzatore acido verso il basso e la seconda realizzata invertendo l'ordine degli strati, avente l'obiettivo di massimizzare la produzione di dimetiletere. Da queste tre prove non sono emerse differenze sostanziali nella gestione dell'esotermicità, in quanto in tutti e tre i casi è stata riscontrata durante la fase di riduzione del catalizzatore la presenza di picchi di temperatura in corrispondenza della zona attiva. Dal punto di vista analitico è evidente invece che la distribuzione dei prodotti risulta differente a seconda della conformazione del letto catalitico utilizzato. Si nota come, rispetto alla conformazione

omogenea, la configurazione multistrato favorisca la produzione di metanolo o di dimetiletere a seconda della configurazione.

Un'ulteriore sperimentazione è stata effettuata con il catalizzatore oggetto di *scale-up*, con l'obiettivo principale di effettuare un confronto diretto delle prestazioni catalitiche del catalizzatore commerciale della "Zr-Catalyst" e di quello preparato "*home-made*". Diversamente da quanto dichiarato nel capitolato tecnico della linea di attività, il catalizzatore è stato testato nel reattore a singolo tubo dell'impianto pilota, in quanto di dimensioni confrontabili con quelle di un singolo tubo di un reattore multitubolare su scala industriale e dunque direttamente proiettato alla scalabilità dei risultati. Trattandosi di un catalizzatore nuovo del quale non si conosceva il comportamento è stato scelto di operare nelle condizioni più semplici in merito alla conformazione e al volume del letto catalitico. I risultati ottenuti non sono risultati soddisfacenti: dal punto di vista della gestione dell'esotermicità è stata osservata la presenza di picchi di temperatura durante la fase di riduzione, analogamente alle prime tre prove, ma in tal caso sono stati particolarmente significativi; dal punto di vista analitico le prestazioni del catalizzatore *home-made* sono risultate inferiori rispetto a quelle attese; è possibile ipotizzare una correlazione con le variazioni delle proprietà chimico-fisiche del campione in seguito al processo di granulazione.

Si è voluta in aggiunta esaminare la conformazione del letto catalitico suggerita dal fornitore dell'impianto, che consiste in una suddivisione del letto catalitico in tre zone, con la zona centrale pari a $\frac{3}{4}$ del suo volume e *top* e *bottom* pari a $\frac{1}{8}$ ciascuna. In questo modo, è stato impiegato un volume di quattro volte maggiore rispetto alle prove precedenti che ha comportato una migliore distribuzione del calore lungo tutto l'asse del reattore. Il risultato ottenuto è stato favorevole tenendo in conto la ridotta quantità di catalizzatore utilizzato in un volume così ampio, ma l'importanza di questa prova sta nel porre le basi per sperimentazioni future, al fine di studiare più approfonditamente e in ulteriori condizioni gli effetti della variazione del volume sul processo.

- L'integrazione del sistema *Power-to-Hydrogen* (PtH) con l'impianto *X-to-Liquids* (XtL) nel laboratorio Sotacarbo *Carbon to new fuels* è stata realizzata con l'obiettivo di dimostrare la fattibilità tecnica e operativa della produzione di idrogeno e combustibili sintetici a basse emissioni di carbonio. Tale configurazione consente di valorizzare l'energia rinnovabile in eccesso e di contribuire alla decarbonizzazione di settori difficilmente elettrificabili.

Per il sistema di elettrolisi, sono state adottate due tecnologie, PEM e AEM, al fine di confrontarne le prestazioni in condizioni reali di esercizio. 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 adatto per l'integrazione con fonti rinnovabili intermittenti. Il funzionamento dell'impianto è gestito attraverso un sistema di controllo automatizzato, il cui elemento centrale è rappresentato dal cabinet di controllo, che monitora in tempo reale i parametri operativi e ottimizza la gestione del processo. L'interfaccia utente sviluppata consente un monitoraggio continuo e un controllo avanzato delle operazioni, contribuendo a migliorare l'efficienza complessiva del sistema.

Per quanto riguarda lo stoccaggio dell'idrogeno, è stato implementato un sistema ad alta pressione che permette di immagazzinare il gas prodotto e di rilasciarlo in maniera controllata in base alle esigenze del processo. Il sistema include due bombole ad alta pressione (fino a 200 barg), dimensionate per garantire un'autonomia sufficiente ad

alimentare gli stadi successivi di conversione e produzione di combustibili sintetici. La sicurezza del sistema di stoccaggio è assicurata dall'adozione di valvole e sensori di sicurezza, che consentono il monitoraggio continuo della pressione e la rilevazione immediata di eventuali anomalie, riducendo il rischio di dispersioni o malfunzionamenti. L'installazione dell'impianto è stata effettuata nel rispetto delle normative vigenti in materia di sicurezza. In particolare, il sistema di ventilazione ha consentito la classificazione dell'area come zona non esplosiva secondo la direttiva ATEX. Successivamente all'installazione, è stato eseguito il *commissioning* dell'impianto, con una serie di test funzionali e prove operative volte a verificare il corretto funzionamento delle apparecchiature e la rispondenza ai parametri di progetto. Il controllo centralizzato dell'impianto garantisce il monitoraggio costante delle condizioni operative e la gestione della sicurezza attraverso un sistema di rilevazione gas. La validazione sperimentale del processo *Power-to-Hydrogen-to-Liquid* (PtH-XtL) è stata effettuata utilizzando un 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. L'integrazione tra le tecnologie PtH e XtL, combinata con sistemi di automazione e stoccaggio, ha dimostrato il potenziale del processo nel migliorare l'efficienza della conversione e dell'accumulo di energia rinnovabile sotto forma di idrogeno e combustibili sintetici. I risultati ottenuti suggeriscono un'elevata scalabilità del sistema e un impatto significativo nella decarbonizzazione dei settori industriali, confermando la validità dell'approccio adottato per lo sviluppo di soluzioni sostenibili ed efficienti.

7. Abbreviazioni e acronimi

A _{BET}	Area Superficiale con metodo BET
AEL	<i>Alkaline electrolysis</i>
AEM	<i>Anionic Exchange Membrane</i>
AEMWE	<i>Anionic Exchange Membrane Water Electrolyzer</i>
AFBR	<i>Adiabatic Fixed Bed Reactor</i>
ATEX	<i>Atmospheres and explosives</i>
AWE	<i>Alkaline Water Eletrolyzer</i>
BET	Metodo Braunauer Emmett Teller
BJH	Metodo Barret Joy Halenda
BOL	<i>Beginning of life</i>
BOP	<i>Balance of Plant</i>
CCS/U	<i>Carbon Capture and Storage/Utilization</i>
CFBR	<i>Cooled Fixed Bed Reactor</i>
CIP	Copenhagen Infrastructure Partners
CM	Misuratore conducibilità
CRI	Carbon Reciclyng International
CV	<i>Check Valve</i>
DAC	<i>Direct Air Capture</i>
DENA	Duthsche Energie-Agentur
DME	Dimetiletere
DR	<i>Dryer</i>
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i>
EL	Elettrolizzatore
EV	Elettrovalvola
F	<i>Filter</i>
FBR	Reattore a letto fluido
FCC	<i>Cracking catalitico a letto fluido</i>
FER	Fonti energetiche rinnovabili
FF55	<i>Fit-For-55</i>
Fi	<i>Flow Indicator</i>
FiC	<i>Flow indicator Control</i>
FID	Rivelatore a Ionizzazione di Fiamma
FT	<i>Flow Transmitter</i>
FU	<i>Functional Unit</i>
FV	<i>Flow Control Valve</i>
GA-IT	<i>Global Ambition Italia</i>
GC	Gascromatografo
GCC	<i>Gas Cooled Converter</i>
GHSV	<i>Gas Hourly Space Velocity</i>
GPL	Gas petroliferi liquefatti
GWP	<i>Global Warming Potential</i>
HMI	<i>Human Machine Interface</i>

HV	<i>Hand valve</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LAN	<i>Local Area Network</i>
LCA	<i>Life Cycle Assessment</i>
LCI	<i>Life Cycle Inventory</i>
LCIA	<i>Life Cycle Impact Assessment</i>
L-DAC	<i>Liquid-Direct Air Capture</i>
LDH	<i>Layered Double Hydroxides</i>
LEL	<i>Lower Explosive Limit</i>
LIC	<i>Liquid Indicator Control</i>
LVD	<i>Low Voltage Directive</i>
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
MOF	<i>Metal Organic Frameworks</i>
MV	<i>Valvola del manifold</i>
NDIR	<i>Non-Dispersive Infrared</i>
NVR	<i>Valvola di non-ritorno</i>
P&ID	<i>Piping Instrumentation Diagram</i>
P2G/L	<i>Power to Gas / Liquid</i>
PB	<i>Pacco bombole</i>
PCV	<i>Pressure Control Valve</i>
PED	<i>Pressure Equipment Directive</i>
PEG	<i>Polietilenglicol</i>
PEI	<i>Polietilenimmina</i>
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i>
PEMWE	<i>Proton Exchange Membrane Electrolyzer</i>
PFD	<i>Process Flow Diagram</i>
PG	<i>Pressure Gauge</i>
PGM	<i>Platinum-Group Metals</i>
PIC	<i>Pressure Indicator Control</i>
PIT	<i>Trasmettitori di pressione PtH</i>
PLC	<i>Programmable Logic Controller</i>
PT	<i>Pressure Transmitter P2G/L</i>
PtH	<i>Power to Hydrogen</i>
PTL	<i>Porous Transport Layer</i>
RES	<i>Renewable Energy Sources</i>
Redox	<i>Ossidoriduzione</i>
RLCA	<i>Raction-limited cluster aggregation</i>
RWGS	<i>Reverse Water Gas Shift</i>
S	<i>Selettività</i>
SBCR	<i>Slurry bubble column reactor</i>
S-DAC	<i>Solid-Direct Air Capture</i>
SNG	<i>Synthetic Natural Gas</i>
SOEC	<i>Solid Oxide Electrolysis</i>

SRC	<i>Steam Raising Converter</i>
SRM	<i>Steam Methane Reforming</i>
ST	Soft-Template
STY	Produttività oraria
TCD	Rivelatore a Conducibilità Termica
TDS	<i>Total dissolved solids</i>
TGA	Analisi Termogravimetrica
TIC	<i>Temperature Indicator Control</i>
TOS	Tempo di Processo
TP	Attacco tubazione acqua PtH
TPR	Riduzione a Temperatura Programmata
TRL	<i>Technology Readiness Level</i>
TVS	<i>Temperature Vacuum Swing</i>
UV	<i>Pneumatic Valve</i>
V	Buffer di stoccaggio
V_p	Volume poroso
WETO	World Energy Technology Outlook
WGS	<i>Water Gas Shift</i>
WTS	Sistema di trattamento dell'acqua
X	Conversione reagente
XRD	Diffrazione di Raggi X
XtL	<i>X-to-Liquids</i>
Y	Resa

8. Riferimenti bibliografici

- [1] L. Marques, M. Vieira, J. Condeço, H. Sousa, C. Henriques, M. Mateus, "Review of Power-to-Liquid (PtL) Technology for Renewable Methanol (e-MeOH): Recent Developments, Emerging Trends and Prospects for the Cement Plant Industry", *Energies*, 17(2024), 5589.
- [2] S. Nady, H. El Fadil, M. Koundi, A. Hamed, F. Giri, "Power to X Systems: STATE-OF-THE-ART (PTX)", *IFAC-PapersOnLine*, 55(2022), 300 – 305.
- [3] A. Nemmour, A. Inayat, I. Janajreh, C. Ghenai, "Green hydrogen-based E-fuels (E-methane, E-methanol, E-ammonia) to support clean energy transition: A literature review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(2023), 29011-29033.
- [4] M. Sterner, M. Specht, "Power-to-Gas and Power-to-X—The History and Results of Developing a New Storage Concept", *Energies*, 14(2021), 6594.
- [5] M.J. Palys, P. Daoutidis, "Power-to-X: A review and perspective", *Computers and Chemical Engineering*, 165(2022), 107948.
- [6] S. Dell'Aversano, C. Villante, K. Gallucci, G. Vanga, A. Di Giuliano, "E-Fuels: A Comprehensive Review of the Most Promising Technological Alternatives towards an Energy Transition." *Energies*, 17(2024), 3995.
- [7] S. Simon Araya, X. Cui, N. Li, V. Liso, S. L. Sahlin, "Power-to-X: Technology overview, possibilities and challenges", 1(2022), 1-23, Aalborg University, Denmark.
- [8] C. Panzone, R. Philippe, A. Chappaz, P. Fongarland, A. Bengaouer, "Power-to-Liquid catalytic CO₂ valorization into fuels and chemicals: focus on the Fischer-Tropsch route", *Journal of CO₂ Utilization*, 38(2020), 314 – 347.
- [9] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review", *Renewable Energy*, 85(2016), 1371-1390.
- [10] H. Singh, C. Li, P. Cheng, X. Wang, Q. Liu, "A critical review of technologies, costs and projects for production of carbon neutral liquid e – fuels from hydrogen and captured CO₂", *Energy Advances*, 9,(2022), 580-605.
- [11] S. Osborne, H. Schwarz, N. Ringer, S. Reitmeier, "A flexible tool for methanol synthesis", *Nitrogen + Syngas*, 1(2021), 373.
- [12] A. Nemmour, A. Inayat, I. Janajreh, C. Ghenai, "Green hydrogen-based E-fuels (E-methane, E-methanol, E-ammonia) to support clean energy transition: A literature review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(2023), 29011-29033.
- [13] D. Candelaresi, G. Spazzafumo, "Power to Methanol", *Power to Fuel*, 1 (2021), 103-122, Academic Press, London (UK).
- [14] G. Bozzano, F. Manenti, "Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies", *Progress in Energy and Combustion Science*, 56(2016), 71-105.
- [15] G.A. Olah, "The Methanol Economy", *Chemical & Engineering News Archive*, 81(2003), 5.
- [16] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, "The "Methanol Economy": General Aspects", *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 1(2009), 179-184.
- [17] T. Patil, A. Naji, U. Mondal, I. Pandey, A. Unnarkat, S. Dharaskar, "Sustainable methanol production from carbon dioxide: advances, challenges, and future prospects", *Environmental Science and Pollution Research*, 31(2024), 44608-44648.
- [18] U.J. Etim, Y. Song, Z. Zhong, "Improving the Cu/ZnO-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol, and Use of Methanol As a Renewable Energy Storage Media", *Frontiers in Energy Research*, 8(2020), 545431.
- [19] M. Patart, "French patent 504", (1922), 343.

- [20] T.D. Casey, G.M. Chapman, U.S. Patent 3, 790 (1974), 505.
- [21] W.L. Marsden, M.S. Wainwright, J.B. Friedrich, "Zinc-Promoted Raney Copper Catalysts for Methanol Synthesis" *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19(1980) 551-556.
- [22] Z.-X. Ren, J. Wang, J.-J. Jia, D.-S. Lu, "Effect of carbon dioxide on methanol synthesis over different catalysts", *Applied Catalysis*, 49(1989), 83-90.
- [23] M. Mureddu, F. Ferrara, A. Pettinau, "Highly efficient CuO/ZnO/ZrO₂@SBA-15 nanocatalysts for methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 258(2019) 117941.
- [24] I.U. Din, M.S. Sharharun, M.A. Alotaibi, A.I. Alharthi, A. Naeem, "Recent developments on heterogeneous catalytic CO₂ reduction to methanol", *Journal of CO₂ Utilization*, 34(2019), 20-33.
- [25] S. Motahari, S.F. Moorjani, M.R. Rahimpour, "Methanol Production: A Comprehensive Review of Processes, Catalysts, and Reactors" *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 1(2024).
- [26] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, S. Fendt, "Power-to-liquid *via* synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels: a review" *Energy and Environmental Sciences*, 13(2020), 3207-3252.
- [27] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", *Journal of Power Sources*, 156(2006), 497-511.
- [28] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M.R. Rahimpour, "Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 82(2014), 150-172.
- [29] M. Xu, J.H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, "Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 149(1997), 289-301.
- [30] J.C. Woodhouse, U.S. Patent 2, 014 (1935) 408.
- [31] J.R. Jain, C.N. Pillai, "Catalytic dehydration of alcohols over alumina: Mechanism of ether formation" *Journal of Catalysis*, 9(1997), 322-330.
- [32] J.E. Dabrowski, J.B. Butt, H. Bliss, "Monte carlo simulation of catalytic surface: Activity and Selectivity of γ -alumina for dehydration", *Journal of Catalysis*, 18(1970), 297-313.
- [33] H. Knözinger, K. Kochloefl, W. Meye, "Kinetics of biomolecular ether formation from alcohols over alumina", *Journal of Catalysis*, 28(1973), 69-75.
- [34] Haldor Topsoe, U.S. Patent 4, 536 (1985) 485.
- [35] S.M. Auerbach, K.A. Corrado, P.K. Dutta, "Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites" *Handbook of Zeolite Science and Technology*, 3(2003), 33-44, CRC Press, USA
- [36] A.A. Al-Qadri, G.A. Nasser, H. Adamu, O. Muraza, T.A. Saleh, "CO₂ utilization in syngas conversion to dimethyl ether and aromatics: Roles and challenges of zeolites-based catalysts". *Journal of Energy Chemistry*, 79(2023), 418-449.
- [37] C. Peinado, D. Liuzzi, S.N. Sluijter, G. Skorikova, J. Boon, S. Guffanti, G. Groppi, S. Rojas, "Review and perspective: Next generation DME synthesis technologies for the energy transition", *Chemical Engineering Journal*, 479(2024), 147494.
- [38] N. Mota, E.M. Ordoñez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro, "Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂: Recent Advances in Bifunctional/Hybrid Catalytic Systems", *Catalysts*, 11(2021), 411.
- [39] M. Tawalbeh, R.M.N. Javed, A. At-Othman, F. Almomani, "The novel contribution of non-noble metal catalysts for intensified carbon dioxide hydrogenation: Recent Challenges and opportunities", *Energy Conversion and Management*, 279(2023), 116755.

- [40] E. Catizzzone, G. Bonura, M. Magliori, F. Frusteri, G. Giordano, "CO₂ Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives", *Molecules*, 23(2018), 31.
- [41] U. Mondal, G.D. Yadav, "Perspective of dimethyl ether as fuel: Part II – analysis of reactor systems and industrial processes", *Journal of CO₂ Utilization*, 32(2019), 321-338.
- [42] D. Song, W. Cho, G. Lee, D.K. Park, E.S. Yoon, "Numerical Analysis of a Pilot-Scale Fixed-Bed Reactor for Dimethyl Ether(DME)Synthesis", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(2008), 4553-4559.
- [43] J. Ereña, R. Garoña, J.M. Arandes, A.T. Aguayo, J. Bilbao, "Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaZSM-5 bifunctional Catalysts", *Catalysis Today*, 107(2005), 467-473.
- [44] R. Vakili, R. Eslamloueyan, "Optimal design of an industrial scale dual-type reactor for direct dimethyl ether (DME) production from syngas", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 62(2012), 78-88.
- [45] C.-E. Yeo, M. Seo, D. Kim, C. Jeong, H.-S. Shin, S. Kim, "Optimization of Operating Conditions for CO₂ Methanation Process Using Design of Experiments", *Energies*, 14(2021), 8414.
- [46] M. Gruber, P. Weinbrecht, L. Biffar, S. Harth, D. Trimis, J. Brabandt, O. Posdziech, R. Blumentritt, "Power-to-Gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation – Experimental results", *Fuel Processing Technology*, 181(2018), 61-74.
- [47] M. Lykaki, E. Mandela, G. Varvoutis, A. Lampropoulos, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, "State-of-the-art thermocatalytic systems for CH₄ and CO production via CO₂ hydrogenation: critical comparison, mechanistic considerations and structure-performance insights", *Discover Chemical Engineering*, 4(2024), 11.
- [48] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, "A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas", *RSC Advances*, 2(2012), 2358-2368.
- [49] K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, Z. Yu, "CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions", *Energy Procedia*, 105(2017), 2022-2027.
- [50] W. Gac, W. Zawadzki, M. Rotko, M. Greluk, G. Słowik, G. Kolb, "Effects of support composition on the performance of nickel in CO₂ methanation reaction", *Catalysis Today*, 357(2020) 468-482.
- [51] H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, "Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway", *Catalysis Science & Technology*, 5(2015), 4154-4163.
- [52] G. Garbarino, P. Riani, L. Magistri, G. Brusca, "A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(2014), 11557-11565.
- [53] M.C. Bacariza, D. Spataru, L. Karam, J.M. Lopes, C. Henriques, "Promising Catalytic System for CO₂ Hydrogenation into CH₄: A Review of Recent Studies", *Processes*, 8(2020), 1646.
- [54] Q. Liu, Y. Tian, "One-pot synthesis of NiO/SBA-15 monolith catalyst with a Three-dimensional framework for CO₂ methanation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2017), 12295-12300.
- [55] G. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G.L. Haller, "Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalysts pretreatment and study of steady-state reaction", *Journal of Catalysis*, 249(2007), 370-379.

- [56] M.-A. Serrer, A. Gaur, J. Jelic, S. Weber, C. Fritsch, A.H. Clark, E. Saraçi, F. Studt, J.-D. Grunwaldt, "Structural dynamics in Ni-Fe catalysts during CO₂ methanation – role of iron oxide clusters", *Catalysis Science & technology*, 10 (2020), 7542–7554
- [57] B. Alrafei, I. Polaert, A. Ledoux, F. Azzolina-Jury, "Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO₂ methanation" *Catalysis Today*, 346 (2020), 23–33.
- [58] J.B. Branco, P.E. Brito, A.C. Ferreira, "Methanation of CO₂ over nickel-lanthanide bimetallic oxides supported on silica" *Chemical Engineering Journal*, 380 (2020), 122465.
- [59] M. Guo, G. Lu, "The effect of impregnation strategy on structural characters and CO₂ methanation properties over MgO modified Ni/SiO₂ catalysts", *Catalysis Communications*, 54 (2014), 55–60.
- [60] S. Li, S. Guo, D. Gong, N. Kang, K.-G. Fang, Y. Liu, "Nano composite composed of MoO_x-La₂O₃-Ni on SiO₂ for storing hydrogen into CH₄ via CO₂ methanation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019), 1597–1609.
- [61] J. Lin, C. Ma, Q. Wang, Y. Xu, G. Ma, J. Wang, H. Wang, C. Dong, C. Zhang, M. Ding, "Enhanced low-temperature performance of CO₂ methanation over mesoporous Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 243 (2019), 262–272.
- [62] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, "Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012), 5527–5531.
- [63] S. Tada, O.J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama, "Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014), 10090–10100.
- [64] L. Atzori, M.G. Cutrufello, D. Meloni, C. Cannas, D. Gazzoli, R. Monaci, M.F. Sini, E. Rombi, "Highly active NiO-CeO₂ Catalysts for synthetic natural gas production by CO₂ Methanation" *Catalysis Today*, 299 (2018), 183–192.
- [65] A. Cardenas-Arenas, A. Quindimil, A. Davo-Quinonero, E. Bailon-Garcia, D. Lozano-Castello, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. Gonzalez-Marcos, J.R. Gonzalez-Velasco, A. Bueno-Lopez, "Design of active sites in Ni/CeO₂ Catalysts for the methanation of CO₂: tailoring the Ni-CeO₂ contact", *Applied Materials Today*, 19 (2020), 100591.
- [66] G. Varvoutis, M. Lykaki, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, "Recent Advances on Fine-Tuning Engineering Strategies of CeO₂-Based Nanostructured Catalysts Exemplified by CO₂ Hydrogenation Processes", *Catalysts*, 13 (2020), 275.
- [67] T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, "Reactors for Catalytic Methanation in the Conversion of Biomass to Synthetic Natural Gas (SNG)", *Chimia*, 69 (2015), 603.
- [68] M. Tommasi, S.N. Degerli, G. Ramis, I. Rossetti, "Advancements, in CO₂ methanation: A comprehensive review of catalysis, reactor design and process optimization", *Chemical Engineering Research and Design*, 201 (2024), 457–482.
- [69] T. Schaaf, J. Grünig, M.R. Schuster, T. Rothenfluh, A. Orth, "Methanation of CO₂ – storage of renewable energy in a gas distribution system", *Energy, Sustainability and Society*, 4 (2014), 2.
- [70] M. Hervy, J. Maistrello, L. Britto, M. Rizand, E. Basset, Y. Kara, M. Maheut, "Power-to-gas: CO₂ methanation in a catalytic fluidized bed reactor at demonstration scale, experimental results and simulation", *Journal of CO₂ Utilization*, 50 (2021), 101610.
- [71] W.J. Lee, C. Li, H. Prajtno, J. Yoo, J. Patel, Y. Yang, S. Lim, "Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review", *Catalysis Today*, 368 (2021), 2–19.

- [72] J. Lefevbre, M. Gotz, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, "Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation", *Fuel Processing Technology*, 132 (2015), 83-90.
- [73] M. Mureddu, S. Lai, L. Atzori, E. Rombi, F. Ferrara, A. Pettinau, M.G. Cutrufello, "Ex-LDH-Based Catalysts for CO₂ Conversion to Methanol and Dimethyl Ether", *Catalysts*, 11 (2021), 615.
- [74] L. Atzori, S. Lai, M.G. Cutrufello, F. Ferrara, A. Pettinau, M. Mureddu, E. Rombi, "Renewable methanol from CO₂ over Cu/Zn/Zr/Si oxide catalysts promoted with Mg, Ce, or La", *Journal of Porous Materials*, 31 (2024), 281-294.
- [75] E. Nascimbeni, A. Santomaso, "Studio sperimentale del processo di granulazione ad umido di polveri minerali e metalliche", *Tesi di Laurea - Università degli Studi di Padova*, (2010), 1-64
- [76] E. Hamed, D. Moe, R. Khankari, J. Hontz, "Binders and Solvents", *Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology*, 2 (2005), 109-115, J. Swarbrick ed., USA
- [77] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation II: Silicates", *Sol-gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (1990) 97-234, Academic Press, USA.
- [78] P. Kowalik, M. Konkol, M. Kondracka, W. Prochniak, R. Bicki, P. Wiercioch, "Memory effect of the CuZnAl-LDH Derived Catalysts Precursor-In situ XRD Studies", *Applied Catalysis A: General*, 464 (2013), 339-347.
- [79] M. Thommes, K. Kaneki, A.V. Neimark, J.P. Oliver, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, "Pysisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015), 1117.
- [80] S.-K. Kwon, D.H. Kim, "Effect of Process Parameters of UV-Assisted Gas-Phase Cleaning on the Removal of PEG (Polyethyleneglycol) from a Si Substrate", *Journal of the Korean Physical Society*, 49 (2006), 1421-1427.
- [81] H.A. Jakobsen, "Packed Bed Reactors", *Chemical Reactor Modeling - Multiphase Reactive Flows*, 2 (2014), 1057-1088, Springer Cham, Switzerland
- [82] D. Türks, H. Mena, U. Armbruster, A. Martin, "Methanation of CO₂ on Ni/Al₂O₃ in a structured Fixed-bed reactor-A Scale-up Study", *Catalysts*, 7 (2017), 152.
- [83] S. Das, N.K. Singh, "Catalysts filling in a fixed bed tubular reactor", *Digital Refining Processing, Operations & Maintenance*, (2017).
- [84] H. Ishaq, I. Dincer, C. Crawford, "A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (2022), 26238-26264.
- [85] M. Carmo, D. Stolten, "Chapter 4 - Energy Storage Using Hydrogen Produced From Excess Renewable Electricity: Power to Hydrogen", *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies - Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation*, (2019), 165-199, Academic Press, USA.
- [86] N. Ma, W. Zhao, W. Wang, X. Li, H. Zhou, "Large scale of green hydrogen storage: Opportunities and challenges", *International Journal of Hydrogen Energy*, 50 (2024), 379-396.
- [87] M. Genovese, A. Schlüter, E. Scionti, F. Piraino, O. Corigliano, P. Fragiaco, "Power-to-hydrogen and hydrogen-to-X energy systems for the industry of the future in Europe", *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (2023), 16545-16568.
- [88] V.A.M. Lopez, H. Ziar, J.W. Haverkort, M. Zeman, O. Isabella, "Dynamic operation of water electrolyzers: A review for applications in photovoltaic systems integration", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 182 (2023), 113407.
- [89] W. Li, H. Tian, L. Ma, Y. Wang, X. Liu, X. Gao, "Low-temperature water electrolysis: fundamentals, progress, and new strategies", *RSA Materials advanced Journal*, 3 (2022), 5598.
- [90] Redazione Snam, "H₂ ITALY 2050: Una filiera nazionale dell'idrogeno per crescita e la decarbonizzazione dell'Italia, The European House - Ambrosetti, 2020", Snam, (2020).

- [91] S. Shiva Kumar, V. Himabindu, "Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review", *Materials Science for Energy Technologies*, 2 (2019), 442-454.
- [92] Y. Sugawara, S. Sankar, S. Miyanishi, R. Illathvalappil, P.K. Gangadharan, H. Kuroki, G.M. Anilkumar, T. Yamaguchi, "Anion Exchange Membrane Water Electrolyzers: An Overview". *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 56 (2023).
- [93] H. Lange, A. Klose, W. Lippmann, L. Urbas, "Technical evaluation of the flexibility of water electrolysis systems to increase energy flexibility: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (2023), 15771-15783.
- [94] Q. Xu, L. Zhang, J. Zhang, J. Wang, Y. Hu, H. Jiang, C. Li, "Anion Exchange, Membrane Water Electrolyzer: Electrode Design, Lab-Scaled Testing System and Performance Evaluation", *EnergyChem*, 4 (2022), 100087.