



Ricerca di Sistema elettrico

“Modellazione dell’impianto Gessica per la produzione di SNG integrato con la tecnologia power to gas”

P. Deiana, C. Bassano, N. Verdone, R. Urbano

MODELLAZIONE DELL'IMPIANTO GESSICA PER LA PRODUZIONE DI SNG INTEGRATO CON LA TECNOLOGIA POWER TO GAS

P. Deiana (ENEA) , C. Bassano (ENEA), N. Verdone (DICMA), R. Urbano (DICMA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

Obiettivo c.3: Processi di cattura della CO2 in pre e post combustione e trattamento di syngas

Task3: Produzione e trattamento di syngas ed energia elettrica presso l'impianto GESSYCA - *Modellazione dell'impianto Gessica per la produzione di SNG integrato con la tecnologia Power To Gas*

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 L'IMPIANTO GESSYCA DI PRODUZIONE DI SNG	6
2.1 DESCRIZIONE DELLA FACILITY	6
2.1.1 <i>Il gassificatore</i>	6
2.1.2 <i>La sezione di cleanup</i>	8
2.1.3 <i>La sezione di metanazione</i>	9
2.1.4 <i>Sistema di acquisizione e controllo e analitica</i>	10
3 MODELLAZIONE DELL'IMPIANTO DI PRODUZIONE DI SNG INTEGRATO CON IL P2G.....	11
3.1 SEZIONE DI GASSIFICAZIONE E CLEANUP.....	11
3.2 SEZIONE DI METANAZIONE	13
3.3 UPGRADING A BIOMETANO	14
4 CONCLUSIONI.....	15
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	16

Sommario

Relativamente alle tecnologie di produzione di combustibili gassosi, riveste particolare interesse la produzione di "Substitute Natural Gas" (SNG) da syngas, mediante il processo di metanazione. La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da biomasse presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali, senza richiedere ulteriori sezioni di raffinazione o upgrading. Questa integrata con l'innovativa tecnologia Power to Gas (P2G) consente la conversione del surplus di energia elettrica in uno stoccaggio di tipo chimico.

Nel contesto italiano lo studio di una possibile applicazione di questa tecnologia consentirebbe di sfruttare una risorsa locale come la biomassa per produrre un combustibile gassoso che beneficerebbe di eventuali sistemi di incentivazione legati ai combustibili di origine bio.

Presso il C.R. Casaccia è stato allestito un impianto prova Gessyca di produzione di energia elettrica e di gas naturale sintetico da biomasse. L'intero impianto è alloggiato su uno skid mobile ed è composto da un reattore di gassificazione a letto fisso e da una sezione di conversione del syngas in SNG.

L'integrazione della tecnologia di produzione di SNG a partire dalle biomasse con la tecnologia P2G di produzione di H₂ dalle rinnovabili in eccesso, consente di incrementare le rese in metano andando a convertire anche la CO₂ prodotta dal processo in SNG. In tale configurazione l'impianto potrebbe essere esercito durante il periodo annuale nel quale è presente un eccesso di energia elettrica non assorbita dalla rete, per essere viceversa esercito nella configurazione standard nel restante periodo dell'anno.

Pertanto al fine di stimare le potenzialità dell'impianto Gessyca in questa duplice configurazione, si è effettuata un'analisi del processo con l'ausilio di un codice di simulazione impiantistica commerciale Aspen Plus, che ha consentito di valutare le rese energetiche dell'impianto di produzione di SNG a partire da biomassa nell'ipotesi di una sua integrazione con la tecnologia P2G.

L'impianto analizzato è stato suddiviso nelle sue principali sezioni costituite da un gassificatore del tipo updraft, da una sezione di clean-up, da una sezione di metanazione, da un elettrolizzatore che ha fornito l'idrogeno necessario a completare la conversione del CO e della CO₂ in CH₄ e infine da una sezione di upgrading finale che ha purificato il gas a specifiche di rete.

Il reattore di gassificazione del tipo updraft è stata simulato con il modello a quattro zone che ha consentito di suddividere il processo di gassificazione nei processi di essiccamento, pirolisi gassificazione e combustione.

La modellizzazione della sezione di metanazione è costituita da reattori isotermi e adiabatici in serie a letto fisso del tipo Plug Flow (PFR) con raffreddamenti intermedi nei quali sono state inserite le cinetiche, sia per il CO che per la CO₂, del tipo Langmuir-Hinshelwood, reperite in letteratura e validate da dati provenienti da attività sperimentali in scala sia di laboratorio che industriale. Questo tipo di analisi ha consentito di analizzare il profilo di temperatura e di composizione dei prodotti e dei reagenti all'interno dei tubi dei reattori per controllare che non si raggiungano temperature elevate.

Nello studio condotto si è considerato un elettrolizzatore di tipo alcalino con un consumo specifico pari a 4,7 kwhe/Nm³H₂. Infine, per pervenire alla produzione di un gas naturale sintetico che abbia la composizione adeguata all'immissione nella rete italiana del gas esistente, si è inserita una sezione di upgrading della corrente gassosa. Si è quindi pervenuti alla produzione di circa 10 Nm³/h di CH₄ al 96 % di purezza a partire da 10 kg/h di biomassa alimentata con buone efficienze complessive.

1 Introduzione

Negli scenari delineati dall'Energy Roadmap 2050 la quota di energia rinnovabile (FER) aumenta notevolmente, per attestarsi almeno al 55% del consumo finale lordo di energia nel 2050 rispetto ai valori del 1990. Questo implica la necessita di adottare soluzioni tecnologiche che consentano al sistema elettrico di adeguarsi ad una forte presenza di fonti rinnovabili non programmabili. Esistono più tipologie di sistemi di accumulo energetico tra queste il Power To Gas (P2G) prevede la conversione del surplus di energia elettrica in uno stoccaggio di tipo chimico costituito da idrogeno o metano.

Relativamente alle tecnologie di produzione di combustibili gassosi, riveste particolare interesse la produzione di "Substitute Natural Gas" (SNG) da syngas, mediante il processo di metanazione. La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da biomasse presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali, senza richiedere ulteriori sezioni di raffinazione o upgrading. Questa integrata con l'innovativa tecnologia Power to Gas (P2G) consente la conversione del surplus di energia elettrica in uno stoccaggio di tipo chimico.

Più in particolare l'eccesso di energia elettrica può essere utilizzata per produrre H₂ (mediante elettrolisi) che reagisce con CO e CO₂, contenute nel gas di sintesi provenienti dal processo di gassificazione, per produrre un gas sintetico (SNG) ad alto contenuto di metano. In tale configurazione impiantistica si ha un utilizzo della CO₂ che viene convertita in un combustibile.

Nel contesto italiano lo studio di una possibile applicazione di questo tecnologia consentirebbe di sfruttare una risorsa locale come la biomassa per produrre un combustibile gassoso che beneficerebbe di eventuali sistemi di incentivazione legati ai combustibili di origine bio.

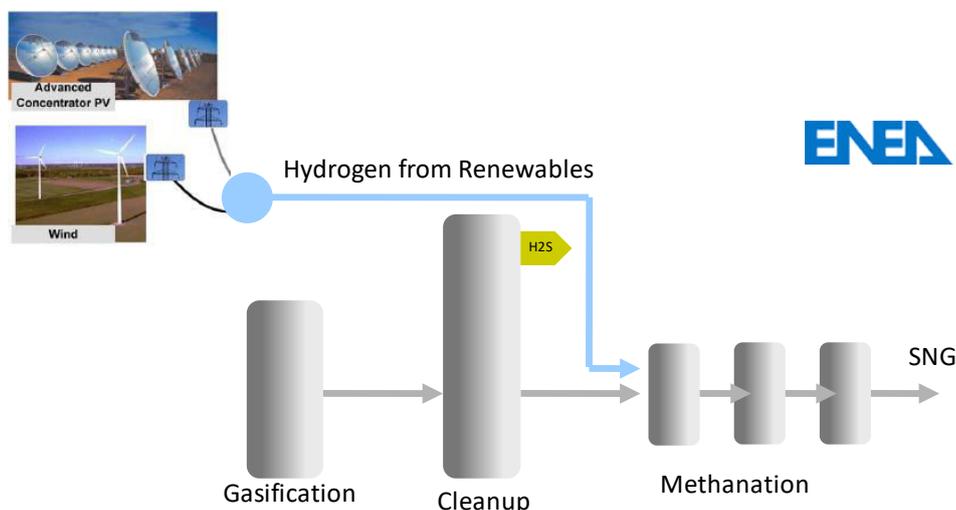


Figura 1. Schema dell'integrazione del P2G con la produzione di SNG da biomasse

2 L'impianto GESSYCA di produzione di SNG

L'impianto GESSYCA (GGeneratore Sperimentale di SYngas da CARbone) è una facility sperimentale realizzata per condurre prove di produzione e trattamento di gas di sintesi proveniente dalla gassificazione di carbone/biomasse e la sua implementazione fino alla produzione di un gas ad elevato tenore di metano di interesse in particolare nel settore del "Power to gas".

I potenziali utenti sono operatori del settore energetico; sviluppatori di tecnologie; costruttori di macchine e impianti; enti di ricerca pubblici e privati, interessati al settore della conversione termochimica del carbone e delle biomasse, della gassificazione, del trattamento del gas di sintesi e della cattura della CO₂ o impegnati nello sviluppo di tecnologie attinenti.

Diverse configurazioni impiantistiche sono state recentemente studiate come alternative favorevoli alle tecnologie convenzionali nel campo della conversione energetica del carbone e/o biomasse. Tale sviluppo sta portando anche a un grande interesse nei confronti dei cosiddetti combustibili alternativi (Alternative Fuels) tra i quali sono annoverabili anche quelli derivanti dalla gassificazione del carbone come il SNG (Substitute Natural Gas). Il gas sintetico naturale ha grandi possibilità di mercato sia nel mondo del refining (utilizzato come fuel gas) che nell'automotive, ma soprattutto può essere utilizzato localmente o immesso direttamente nei gasdotti per il potenziamento delle reti di distribuzione. Tale tecnologia consente di differenziare le fonti di approvvigionamento del gas naturale ed incrementare la sicurezza energetica.

L'impianto Gessyca è idoneo per sperimentare differenti processi e per condurre test quali:

1. Test dei processi di gassificazione con differenti tipologie di combustibili in configurazione sia updraft che downdraft
2. Test di differenti processi e tecnologie di abbattimento del tar
3. Test di differenti sorbenti per la desolforazione a caldo
4. Test di differenti catalizzatori per la metanazione
5. Test di differenti tecnologie di upgrading del SNG (p.es. membrane)

2.1 Descrizione della facility

L'impianto GESSYCA include un gassificatore a letto fisso del tipo updraft alimentato ad aria e/o O₂ con una potenza teorica di 70-80 kWth. La piattaforma pilota alloggiata sullo skid mobile risulta versatile nel suo utilizzo di fatti ogni sezione che la compone può essere testata singolarmente. Inoltre mediante opportune modifiche il gassificatore può essere esercito anche in modalità downdraft.

L'impianto è caratterizzato dal fatto di essere alloggiato su di uno skid mobile, il cui ingombro ricade all'interno della sagoma standard trasportabile su di un camion. Il sistema è equipaggiato di un gassificatore refrattariato a letto fisso, di uno scrubber per la pulizia del syngas, di un reattore di desolforazione, di un reattore di shift, di tre reattori di metanazione atti ad effettuare la conversione del syngas in gas naturale sintetico e di una torcia di smaltimento del gas prodotto.

2.1.1 Il gassificatore

Il gassificatore di tipo updraft è dotato di un sistema di carico e scarico che permette di operare in continuo.

Il combustibile, in pezzatura dell'ordine di qualche centimetro, è alimentato in continuo mediante un dosatore volumetrico costituito da un sistema a coclea motorizzata gestita da inverter. Un sistema a doppia ghigliottina permette di caricare il reattore isolando l'ambiente di reazione dall'ambiente di stoccaggio della carica. Un sistema ausiliario alimentato elettricamente provvede alla produzione del vapore necessario al processo



Figura 2: Impianto mobile di produzione di combustibili gassosi

L'estrazione delle ceneri è resa possibile da una griglia mobile posizionata sul fondo. La griglia costituisce un elemento fondamentale e critico per il funzionamento in continuo e stabile dei gassificatori in quanto il componente dedicato allo scarico ceneri si trova a lavorare con parti calde e con composti che a causa delle elevate temperature possono anche fondere per solidificare una volta entrati in contatto con le parti più fredde. La griglia è equipaggiata pertanto di un motore e inverter per il controllo bidirezionale della velocità di rotazione della griglia.

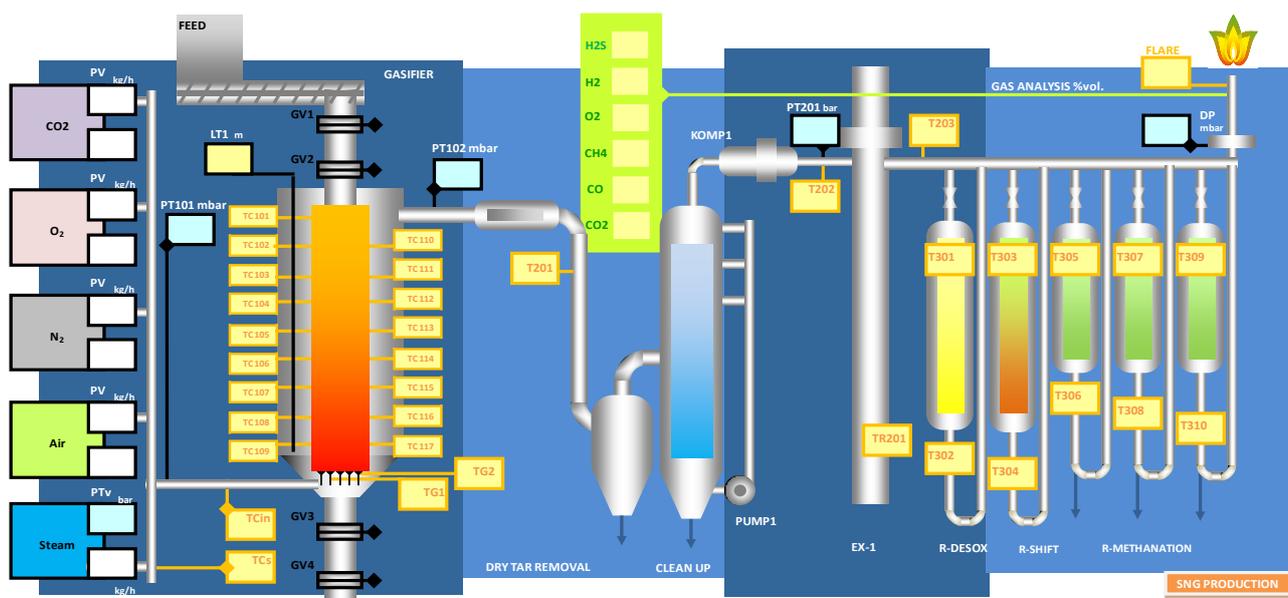


Figura 3: Impianto mobile schema di massima del complessivo della sezione di trattamento del syngas

L'alimentazione degli agenti gassificanti è garantita da diverse linee di adduzione dei gas di processo, collegate tramite riduttori di pressione ad opportune bombole e alla rete dell'aria compressa. Completa le

dotazioni di impianto una linea di allaccio dell'acqua che serve da alimentazione per la caldaia a vapore e per le previste necessità di raffreddatori e torri di lavaggio.

Tutte le linee (vapore, ossigeno, aria, CO₂ e azoto di purge) sono opportunamente strumentate al fine di monitorare in continuo pressione, temperatura e portata.

Al fine di controllare il profilo di temperatura lungo il letto del reattore, il gassificatore è stato equipaggiato con una doppia serie di termocoppie di tipo K alloggiate frontalmente e posteriormente sui due lati del mantello del reattore.

Il gassificatore è, altresì, dotato di un sensore di livello che, basandosi sul principio delle microonde guidate in barra metallica, misura ogni variazione dell'altezza del letto, monitorando in continuo l'andamento del processo di gassificazione. La finalità è quella di determinare istante per istante l'altezza del letto interno e quindi l'entità del materiale contenuto nel reattore sulla quale si può agire, con le operazioni di scarico ceneri e carico di nuovo combustibile, in modo da pervenire ad una situazione di processo stazionario.

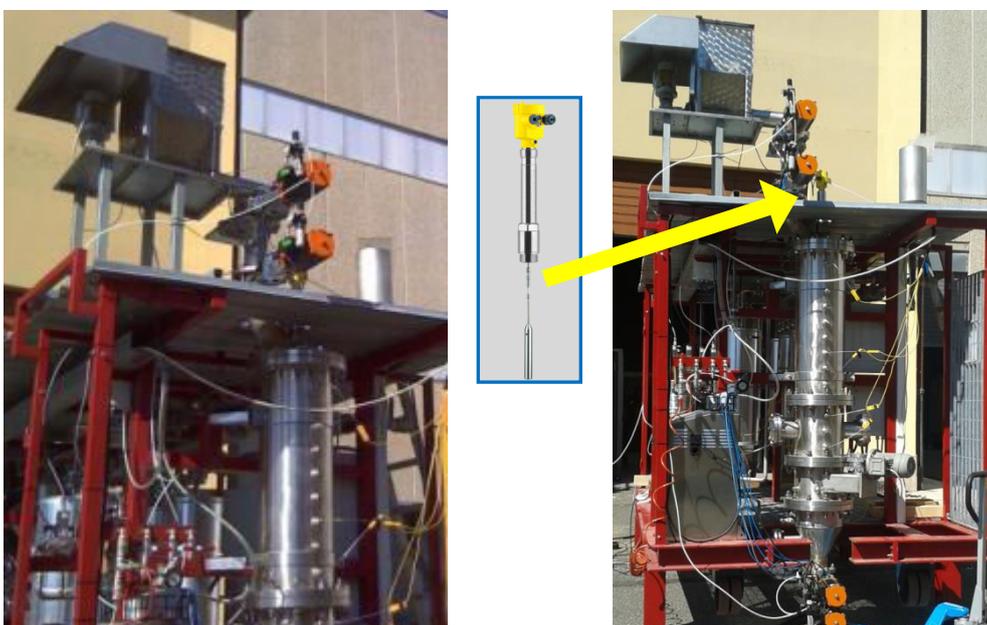


Figura 4: vista frontale con indicazione del sensore di livello

2.1.2 La sezione di cleanup

Tra le barriere di natura tecnologica caratteristiche della gassificazione di particolare importanza risulta il funzionamento in continuo del processo legato ad una appropriata pulizia del syngas dal suo contenuto in tar, l'impianto Gessyca è dotato pertanto di un reattore su cui testare il processo di reforming ossidativo dei tar.

La reazione di cracking del tar, ottenuta attraverso l'ossidazione parziale dei prodotti di pirolisi avviene in reattori riempiti con materiali inerti o composti di natura basica (olivina, allumina, ossidi di Ca e/o Mg ecc.) Il processo di conversione del tar in gas leggeri avviene ad alte temperature, essendo endotermico, pertanto un agente ossidante viene immesso nel reattore in quantità sottostechiometrica favorendo l'ossidazione parziale dei composti a CO e H₂ per fornire il calore alle reazioni endotermiche. Il reattore è installato a valle del reattore di gassificazione. La sezione di cleanup è dotata di uno scrubber che consente il lavaggio del syngas e la sua purificazione sia da eventuali tracce di tar che da polveri e ceneri trascinate. L'utilizzo di opportuni solventi consente inoltre anche la sua purificazione dall'H₂S



Figura 5: Particolare del reattore di reforming ossidativo del tar

A valle della sezione di clean up, l'impianto Gessyca è equipaggiato di una serie di reattori che consentono la trasformazione del syngas in un gas di maggiore qualità attraverso processi di natura catalitica.

2.1.3 La sezione di metanazione

Il reattore di desolfurazione è un reattore tubolare dotato di griglia di sostegno del letto di sorbente e dotato di sistemi compensazione delle dilatazioni dovute all'aumento non uniforme di temperatura.

Il reattore è altresì equipaggiato con un coibente atto a mantenere il sistema auto-termico, data l'endotermicità della reazione di desolfurazione che generalmente avviene su sorbenti commerciali a base di zinco. A valle, un reattore a letto fisso è sede della trasformazione di Water Gas Shift (WGS). Anche questo è provvisto di coibente utile ad evitare di disperdere il calore verso l'esterno. Sui fondelli superiore ed inferiore sono inserite una serie di bocchelli per l'immissione e l'uscita del gas e per il monitoraggio della temperatura interna.

Seguono tre reattori tubulari di metanazione con mantello esterno termostato, dotati di bocchelli idonei ad alloggiare le termocoppie per monitorare il processo dal punto di vista termico e di punti di prelievo del gas tra un reattore e l'altro, per seguire attraverso la misura della composizione come procede il processo di conversione in metano. Uno scaricatore di condensa è stato inserito a valle di ciascun reattore per eliminare l'acqua prodotta nella reazione.



Figura 6: Reattori di metanazione

2.1.4 Sistema di acquisizione e controllo e analitica

L'intero impianto pilota è dotato di un sistema di acquisizione e controllo dei principali parametri operativi che permette il monitoraggio del processo.

Come riportato nella Figura 3, la pagina principale del sinottico permette di avere sotto controllo tutti i dati strumentali in tempo reale e di controllare il processo nel suo complesso con semplicità e sicurezza in modalità automatica/manuale. Il sistema di regolazione e controllo è dotato anche di allarmi per il blocco del processo in caso di anomalie di funzionamento.

Al fine di monitorare la qualità del syngas prodotto e l'andamento delle concentrazioni dei principali componenti durante l'esercizio, l'impianto è dotato di un sistema di analisi online dei principali gas prodotti. I gas vengono prelevati mediante una linea di campionamento ed inviati ad un sistema di analisi gas di tipo modulare

In particolare la linea di campionamento è realizzata attraverso una serie di trappole fredde in modo da evitare che composti indesiderati quali tar, particolato e condense possano nuocere alla sensibilità dello strumento. Il gas viene prelevato prima del convogliamento alla torcia e avviato alla linea di campionamento come illustrato in Figura 7.

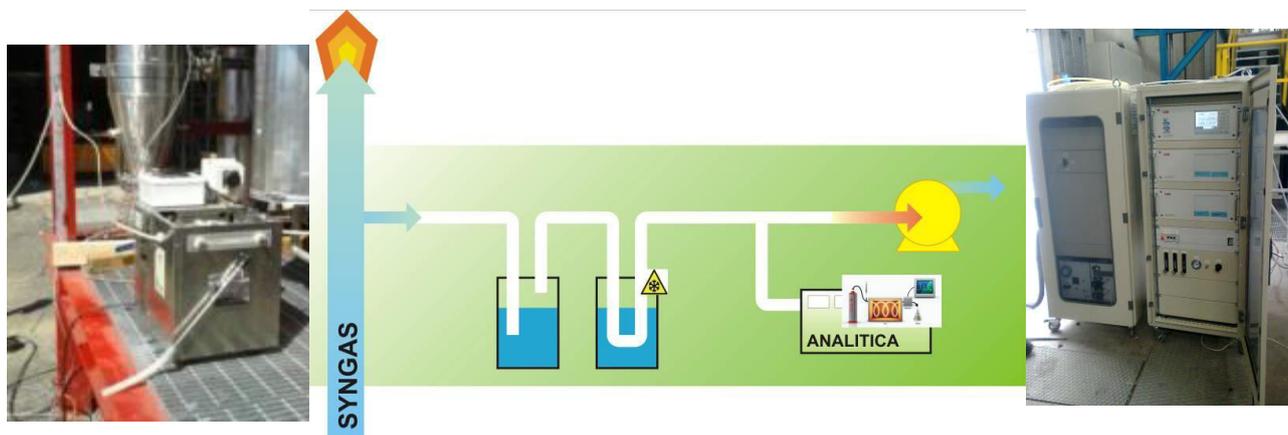


Figura 7: Schema della linea di campionamento e gruppo frigo

Le trappole fredde sono alloggiato all'interno di un gruppo frigo, così da assicurare la condensazione e cattura dei composti condensabili indesiderati di cui sopra. Una pompa di aspirazione assicura il flussaggio del gas nella linea.

L'analitica modulare è un sistema costituito da più moduli a cella che permette la misura in continuo dei principali composti costituenti il syngas (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2S , O_2) basandosi su differenti principi di misura a seconda del composto che si deve misurare.

Il gas prelevato ed avviato al sistema modulare di analisi dei gas prima di essere avviato agli strumenti viene riscaldato con un'apposita sonda riscaldante. L'acquisizione dei dati dell'analitica modulare avviene con rate di qualche secondo e la composizione è visibile all'operatore in un sinottico su PC, così da avere visione in tempo reale dell'andamento del processo e potere monitorare la conduzione dell'impianto.

3 Modellazione dell'impianto di produzione di SNG integrato con il P2G

L'integrazione della tecnologia di produzione di SNG a partire dalle biomasse con la tecnologia P2G di produzione di H_2 dalle rinnovabili in eccesso, consente di incrementare le rese in metano andando a convertire anche la CO_2 prodotta dal processo in SNG. In tale configurazione l'impianto potrebbe essere esercito durante il periodo annuale nel quale è presente un eccesso di energia elettrica non assorbita dalla rete, per essere viceversa esercito nella configurazione standard nel restante periodo dell'anno. Con l'obiettivo di stimare le potenzialità dell'impianto Gessyca in questa duplice configurazione, si è effettuata un'analisi del processo con l'ausilio di un codice di simulazione impiantistica commerciale Aspen Plus, che ha consentito di valutare le rese energetiche dell'impianto di produzione di SNG a partire da biomassa nell'ipotesi di una sua integrazione con la tecnologia P2G.

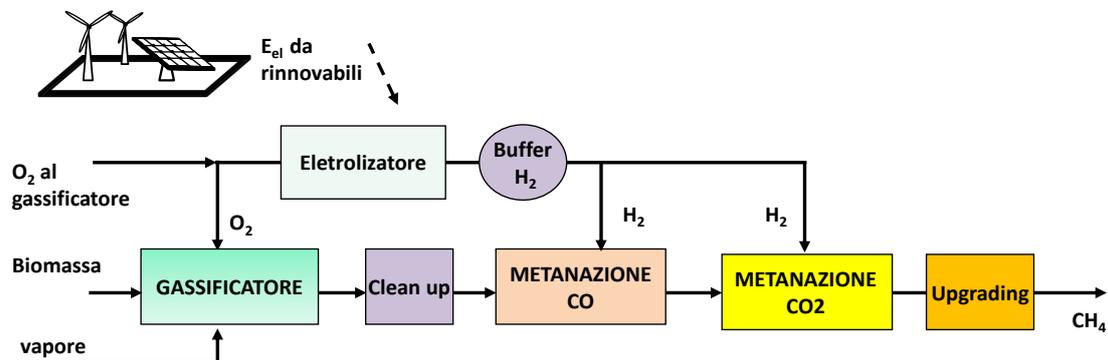


Figura 8: Schema dell'impianto analizzato

L'impianto analizzato è stato suddiviso nelle sue principali sezioni costituite da un gassificatore del tipo updraft, da una sezione di clean-up, da una sezione di metanazione, da un elettrolizzatore che ha fornito l'idrogeno necessario a completare la conversione del CO e della CO_2 in CH_4 e infine da una sezione di upgrading finale che ha purificato il gas a specifiche di rete.

L'analisi della configurazione impiantistica studiata in questo lavoro è stata condotta mediante Aspen Plus® un software di natura commerciale che consente di analizzare e progettare impianti grazie alla sua capacità di simulare una varietà di operazioni unitarie inserite in configurazioni impiantistiche complesse.

3.1 Sezione di gassificazione e clean-up

Il gassificatore dell'impianto Gessyca è del tipo updraft che opera con il flusso in controcorrente. Nell'analisi condotta si è ipotizzato di alimentare 10 kg/h di biomassa del tipo cippato con una composizione media espressa come analisi immediata ed elementare nella tabella 1.

La simulazione [1] del reattore di gassificazione è stata operata in modo da poter approssimare al meglio il comportamento dell'apparecchiatura reale. Lo studio della gassificazione è basato sull'individuazione all'interno del reattore delle quattro zone in cui avvengono le diverse reazioni: essiccamento, pirolisi, gassificazione e combustione, pertanto il processo di gassificazione è stato modellato secondo lo schema riportato in Figura 9, il modello considera tutti i processi che avvengono nel gassificatore.

Sono stati utilizzati a tal fine blocchi R-YIELD (pirolisi ed essiccazione), e reattori di tipo Gibbs (gassificazione e combustione) per simulare le reazioni di essiccamento, pirolisi, gassificazione e combustione che concorrono alla produzione del gas di sintesi.

Tabella 1. Analisi elementare ed immediata della biomassa alimentata all'impianto

Analisi elementare (ULTANAL)	% peso	Analisi immediata (PROXANAL)	% peso
Ceneri	1,33	Umidità	9,55
Carbonio	57,27	Residuo fisso	21,87
Idrogeno	6,148	Volatili	67,25
Azoto	0,4	Ceneri	1,33
Zolfo	0,09	Analisi dello zolfo (SULFANAL)	% peso
Ossigeno	34,672	In gruppi solfato	0,09

L'ossigeno si è ipotizzato venga prodotto da un sistema composto da PSA con un consumo di 0,53 kWh/Nm³ O₂ [2].

Le portate di ossigeno e vapore alimentate al gassificatore rispettavano i seguenti valori:

$$\alpha = \frac{\text{ossigeno}}{\text{combustibile}} = 0,62 \quad \mu = \frac{\text{vapore}}{\text{combustibile}} = 1,55$$

che rientrano nei range tipici per i gassificatori di tipologia updraft alimentati ad ossigeno.

La Cold Gas efficiency (CGE) è risultata pari a 0,77 e la resa in syngas espressa come la portata volumetrica di syngas prodotto rapportata alla portata massica della biomassa che viene gassificata è risultata pari a 2,11. La composizione in uscita presenta un rapporto H₂/CO pari a 1,7.

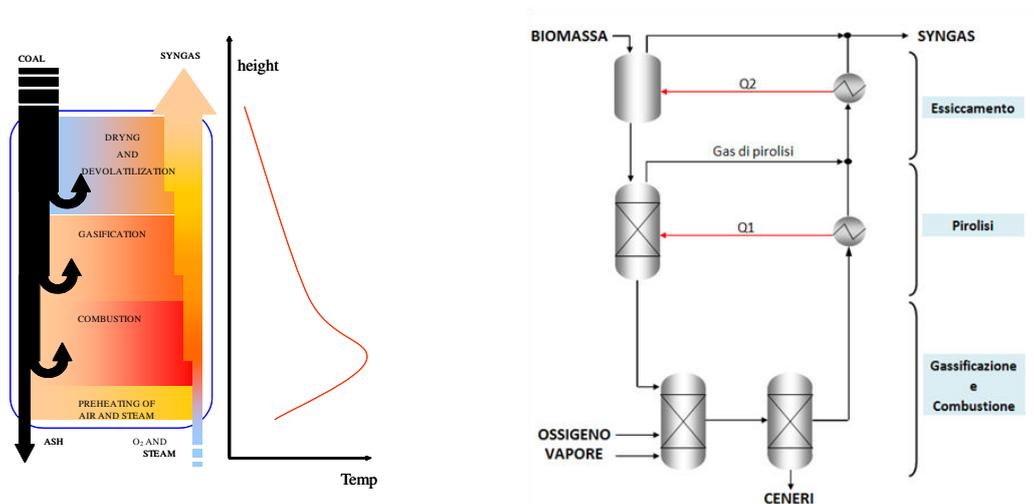


Figura 9: Lo schema di un gassificatore updraft, il profilo di temperatura e lo schema del modello in Aspen

Il gas di sintesi uscente dal gassificatore viene inviato ad una sezione di craking catalitico del tar e successivamente inviato ad una sezione di scrubbing dopo essere stato raffreddato fino alla temperatura di 30°C.

3.2 Sezione di metanazione

Nella sezione di metanazione avviene la conversione del CO e della CO₂ in CH₄ mediante la reazione con l'H₂ fornito da un elettrolizzatore. L'elettrolizzatore si è ipotizzato che sia di tipo alcalino con un consumo specifico pari a 4,7 kWh/Nm³H₂.

Il syngas purificato viene compresso a 5 bar e riscaldato a 300 °C per entrare nella sezione di metanazione. La modellizzazione della sezione di metanazione è costituita da 3 reattori adiabatici in serie a letto fisso del tipo Plug Flow Reactor (PFR) con raffreddamenti intermedi nei quali sono state inserite le cinetiche e le geometrie dei reattori presenti sull'impianto Gessyca.

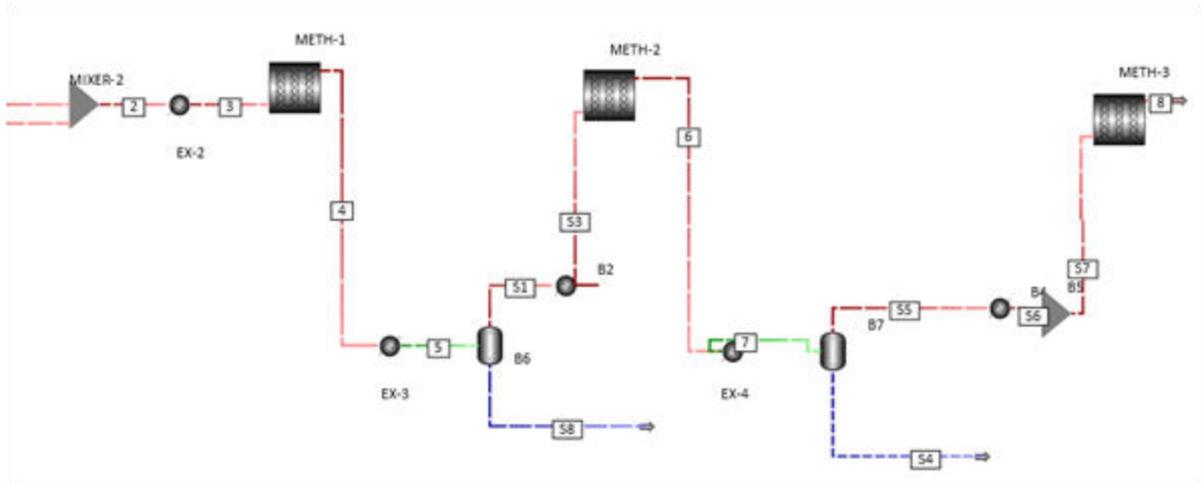
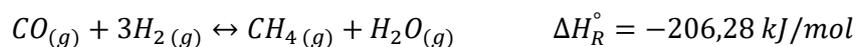


Figura 10: Modello in Aspen dei tre reattori adiabatici del tipo PFR

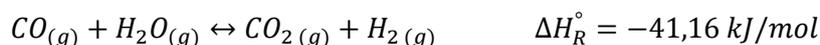
Le cinetiche si basano sul modello di Langmuir-Hinshelwood (L-H) e sono state reperite in letteratura e validate da dati provenienti da attività sperimentali in scala sia di laboratorio che industriale. Le perdite di carico all'interno dei reattori sono calcolate mediante l'equazione di Ergun.

Le principali reazioni coinvolte nel processo di metanazione del CO possono essere così espresse:

r1 metanazione del CO:



r2 water gas shift



La cinetica del sistema di reazioni è del tipo L-H ed è basata sul modello cinetico sviluppato da Kopyscinski [3] su un catalizzatore commerciale Ni/Al₂O₃ (50% in peso Ni/Al₂O₃, area superficiale BET: 183 m²/g).

Le cinetiche inserite nel reattore PFR sono state le seguenti, le cui costanti cinetiche sono state riarrangiate per poterle inserire nel modello in Aspen:

r1 metanazione del CO:

$$r_1 = \frac{k_1 (K_C p_{CO}^{0,5} p_{H_2}^{0,5})}{(1 + K_C p_{CO} + K_{OH} p_{H_2O} p_{H_2}^{-0,5})^2} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}} \right]$$

r2 water gas shift

$$r_2 = \frac{k_2 \left(K_\alpha p_{CO} p_{H_2O} p_{H_2}^{-0,5} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}^{0,5}}{K_{eq}} \right)}{\left(1 + K_C p_{CO} + K_{OH} p_{H_2O} p_{H_2}^{-0,5} \right)^2} \quad \left[\frac{mol}{kg_{cat} s} \right]$$

L'utilizzo del modello PFR ha consentito di analizzare il profilo di temperatura e di composizione dei prodotti e dei reagenti all'interno dei tubi dei reattori per controllare che non si raggiungano temperature elevate (Figura 11). Si è pertanto fissato il limite per i reattori funzionanti in condizioni adiabatiche di T=500°C.

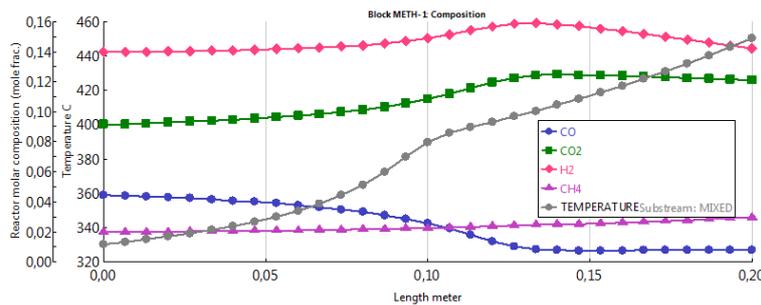


Figura 11: Andamento della composizione molare e della temperatura lungo la lunghezza del reattore

A valle dei reattori di metanazione del CO il gas è composto perlopiù da CH4 al 40 %, da CO2 al 55 % e da N2, H2 e CO in qualche punto percentuale

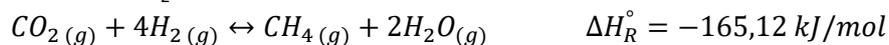
Tale gas così composto necessita di un'ulteriore trasformazione per corrispondere alle specifiche di rete (codice di rete SNAM) dove è richiesto un indice di Wobbe nell'intervallo 47,31-52,33 MJ/Sm³ (Norma UNI/TR 11537).

Pertanto si è inserita una seconda sezione di metanazione nella quale la CO2 presente nel gas reagisce con H2.

Questa sezione è stata modellizzata con reattori del tipo PRF nei quali sono state inserite le geometrie dei reattori presenti sull'impianto Gessyca e la cinetica della reazione di metanazione della CO2.

La reazione che consente la conversione della CO2 in CH4 è la seguente:

r3 metanazione della CO2



La cinetica della reazione r3 è stata presa in letteratura secondo quanto proposto da Lunde et al.[4]:

$$r_{CO_2} = k \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{(K_e(T))^n} \right\}$$

Dalla sezione di metanazione della CO2 esce una corrente gassosa al 90 % vol. di CH4.

3.3 Upgrading a biometano

L'upgrading del gas prodotto ha lo scopo di adempiere alle norme vigenti per l'iniezione di SNG nella rete gas. Pertanto a valle della sezione di metanazione della CO2, si è effettuato un'ultima raffinazione della miscela ottenuta con sistemi basati su membrane.

Nella modellazione la corrente uscente dalla sezione di metanazione è raffreddata fino alla temperatura di 40 °C e compressa per entrare nella sezione di upgrading. Nell'upgrading con le membrane, la CO2

passa attraverso la membrana dal lato del permeato, mentre il CH₄ è trattenuto sul lato del retentato. Il costo energetico della sezione a membrane è stato stimato pari a 0,29 kWhe/Nm³_{rawgas}. [5].

In conclusione questa prima analisi effettuata attraverso il codice Aspen ha consentito di stimare una produzione di circa 10 Nm³/h di CH₄ al 96 % di purezza a partire da 10 kg/h di biomassa alimentata. L'efficienze complessive sono risultate dell'ordine del 60 %, dove il consumo maggiore è imputabile all'elettrolizzatore.

4 Conclusioni

Relativamente alle tecnologie di produzione di combustibili gassosi, riveste particolare interesse la produzione di "Substitute Natural Gas" (SNG) da syngas, mediante il processo di metanazione. La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da biomasse presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali, senza richiedere ulteriori sezioni di raffinazione o upgrading. Questa integrata con l'innovativa tecnologia Power to Gas (P2G) consente la conversione del surplus di energia elettrica in uno stoccaggio di tipo chimico.

Nel contesto italiano lo studio di una possibile applicazione di questa tecnologia consentirebbe di sfruttare una risorsa locale come la biomassa per produrre un combustibile gassoso che beneficerebbe di eventuali sistemi di incentivazione legati ai combustibili di origine bio.

Presso il C.R. Casaccia è stato allestito un impianto prova Gessyca di produzione di energia elettrica e di gas naturale sintetico da biomasse. L'intero impianto è alloggiato su uno skid mobile ed è composto da un reattore di gassificazione a letto fisso e da una sezione di conversione del syngas in SNG.

L'impianto GESSYCA (GEnereatore Sperimentale di SYngas da CARbone) è una facility sperimentale realizzata per condurre prove di produzione e trattamento di gas di sintesi proveniente dalla gassificazione di carbone/biomasse e la sua implementazione fino alla produzione di un gas ad elevato tenore di metano di interesse in particolare nel settore del "Power to gas".

L'integrazione della tecnologia di produzione di SNG a partire dalle biomasse con la tecnologia P2G di produzione di H₂ dalle rinnovabili in eccesso, consente di incrementare le rese in metano andando a convertire anche la CO₂ prodotta dal processo in SNG. In tale configurazione l'impianto potrebbe essere esercito durante il periodo annuale nel quale è presente un eccesso di energia elettrica non assorbita dalla rete, per essere viceversa esercito nella configurazione standard nel restante periodo dell'anno.

Pertanto al fine di stimare le potenzialità dell'impianto Gessyca in questa duplice configurazione, si è effettuata un'analisi del processo con l'ausilio di un codice di simulazione impiantistica commerciale Aspen Plus, che ha consentito di valutare le rese energetiche dell'impianto di produzione di SNG a partire da biomassa nell'ipotesi di una sua integrazione con la tecnologia P2G.

Lo studio condotto ha consentito di stimare una produzione di circa 9 Nm³/h di CH₄ al 97 % di purezza a partire da 10 kg/h di biomassa alimentata. L'efficienze complessive sono risultate dell'ordine del 45 %, dove il consumo maggiore è imputabile all'elettrolizzatore.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] Claudia Bassano, Paolo Deiana, Lorenza Pacetti, Nicola Verdone. "Integration of SNG plants with Carbon Capture and Storage Technologies modeling " Fuel 161 (2015) 355–363
- [2] Tomasz Banaszkiwicz , Maciej Chorowski "Analysis of the applicability of adsorption oxygen generators in the field of industry and power engineering" Journal of Power Technologies 95 (Polish Energy Mix) (2015) 1–5
- [3] Kopyscinski J.: Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor. Understanding the hydrodynamic, mass transfer, and kinetic effects, Thesis for the degree of Doctor in Sciences, Paul Scherrer institute, Villigen, Svizzera, 2010

- [4] Lunde P. J., Kester F. L. "Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst". *Ind. Chem. Process. Dev.* 13 (1974), 27-33.
- [5] Qie Sun, Hailong Li, Jinying Yan, Longcheng Liu, Zhixin Yu, Xinhai Yu "Selection of appropriate biogas upgrading technology a review of biogas cleaning, upgrading and utilization", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015) 521–532

6 Abbreviazioni ed acronimi

CGE	Cold Gas efficiency
P2G	Power To Gas
PFR	Plug Flow Reactor
SNG	Syntethic Natural Gas
WGS	Water Gas Shift