



Ricerca di Sistema elettrico

Power-to-Methane: studi modellistici dei componenti

Claudia Bassano, Paolo Deiana

Report RdS/PTR2020/191

POWER-TO-METHANE: STUDI MODELLISTICI DEI COMPONENTI
Claudia Bassano, Paolo Deiana ENEA

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Tema 1.2 – Sistemi di accumulo, compresi power to gas, e relative interfacce con le reti

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II Annualità

Work Package 3: “Power to Gas” (P2G)

Linea di attività LA3.4 Power-to-Gas: progettazione, studi modellistici di componenti, avvio della realizzazione di un prototipo con metanazione catalitica e elettrolizzatore

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Eugenio Giacomazzi, ENEA

Indice

1 Sommario

SOMMARIO	4
2 INTRODUZIONE	5
3 STATO DELL'ARTE	5
3.1 LA METANAZIONE CATALITICA	7
3.2 I CATALIZZATORI UTILIZZATI.....	8
4 MODELLIZZAZIONE IN ASPEN DELL'IMPIANTO E DEI SUOI COMPONENTI.....	10
4.1 ANALISI TERMODINAMICA	11
4.2 VALIDAZIONE DEL MODELLO CINETICO IMPLEMENTATO NEL PFR	15
4.3 ANALISI DEL MODELLO IN ASPEN DEL REATTORE	17
4.4 ANALISI DEL FUNZIONAMENTO IN CONDIZIONI ADIABATICHE.....	19
4.5 ANALISI DEL FUNZIONAMENTO DI DUE REATTORI IN SERIE REFRIGERATI.....	20
4.6 ANALISI AL VARIARE DELLA GHSV	24
5 CONCLUSIONI.....	27
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	28

Sommario

L'attività svolta ha visto lo studio e l'analisi dei processi di produzione di metano da idrogeno elettrolitico, a supporto della realizzazione di un prototipo sperimentale che consente di studiare il processo di produzione del metano implementato nel Power To Gas.

Il processo di metanazione catalitica può essere composto da più configurazioni impiantistiche volte a realizzare un'efficace conversione dell'anidride carbonica e dell'idrogeno in metano di sintesi, con rese tali da rispettare le specifiche della rete gas. La principale problematica della reazione di metanazione è la rimozione del calore, che non sempre consente di realizzare la conversione in un singolo reattore.

Si è svolta in quest'ambito un'attività di studio della reazione di metanazione e delle tipologie adatte di reattori che ha consentito di individuare il reattore a letto fisso multitubolare sia adiabatico che refrigerato come la tipologia di reattore più idoneo per semplicità costruttiva, semplicità d'uso, bassi costi di realizzazione e buone performance di scambio termico.

Con l'obiettivo di analizzare le performance operative dell'impianto si è svolto uno studio modellistico mediante l'utilizzo del codice di simulazione impiantistica Aspen Plus. Si è inizialmente effettuato uno studio termodinamico che ha consentito di individuare i range di pressione e temperatura più idonei.

Un successivo studio cinetico ha consentito di valutare l'incremento di temperatura lungo il letto reattivo per le due tipologie di catalizzatori a base di Nichel e Rutenio, le rese in condizioni adiabatiche e isoterme e le rese nella configurazione con doppio letto catalitico.

2 Introduzione

Il processo di metanazione catalitica (con catalizzatori di tipo pellet e strutturati), implementato nell'applicazione PtG può essere composto da più configurazioni impiantistiche volte a realizzare un'efficace conversione della CO₂ e dell'H₂ in CH₄, con rese tali da rispettare le specifiche della rete gas.

La principale problematica della reazione di metanazione è la rimozione del calore, che non consente di realizzare la conversione in un singolo reattore, pertanto le configurazioni impiantistiche possono prevedere: serie di reattori adiabatici o serie di reattori raffreddati con o senza ricircolo e con o senza raffreddamenti intermedi.

Relativamente alla progettazione e alla scelta della tipologia di reattore, va considerato che, essendo il processo fortemente esotermico, la gestione del calore e la conseguente regolazione della temperatura è la condizione che maggiormente determina la scelta della configurazione (reattore adiabatico, reattore raffreddato, reattore fluidizzato o reattori trifase). In quest'ambito, utilizzando software e codistica avanzata, sono state sviluppate analisi di sistema (modellistica di impianto e di componente, bilanci di massa ed energia, ...) inerenti nuovi concetti di processo e nuove configurazioni di reattori.

3 Stato dell'arte

La conversione in metano Power to Methane (PtM), attraverso l'utilizzo di una fonte di anidride carbonica, permette il diretto contatto tra la rete elettrica e la rete gas.

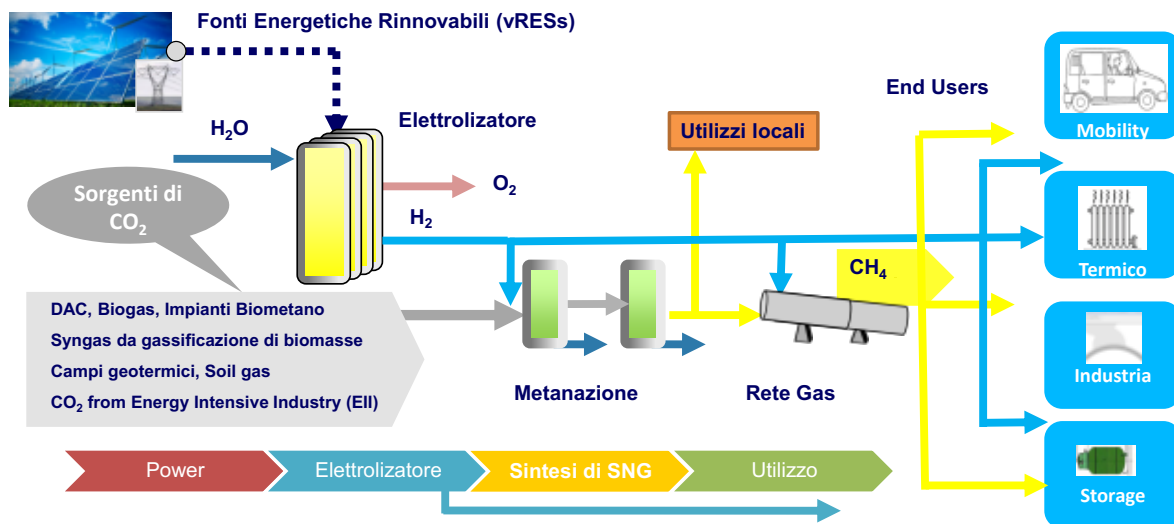


Figura 1: Integrazione della rete elettrica con la rete gas attraverso la tecnologia Power to Gas [1].

Testo alternativo: Lo schema illustra da sinistra verso destra la produzione di idrogeno, la fonte di CO₂ ad esempio da biogas, la sezione di conversione in metano, l'immissione nella rete gas del metano e i differenti utilizzi finali (mobilità, termico, industria, stoccaggio)

Il metano risultante, noto come gas naturale di sintesi o sostitutivo (SNG), può essere iniettato nella rete di distribuzione del gas o nei depositi di gas esistenti, utilizzato come carburante per motori a metano, oppure può essere facilmente utilizzato in tutti gli altri utilizzatori finali di gas naturale ben consolidati. Ovviamente

l'immissione in rete è possibile se il gas rispetta i requisiti di composizione secondo la normativa tecnica ed il codice di rete SNAM.

L'utilizzo della CO₂ per produrre metano consentirebbe di decarbonizzare il settore della mobilità, l'industria e le utenze termiche. L'efficienza in termini di potere calorifico inferiore di conversione dell'energia elettrica in prodotto finale delle differenti filiere varia in un range molto ampio, a seconda dei singoli step che la compongono e delle condizioni finali che possono prevedere la sezione di metanazione, e/o la compressione a specifiche

	Efficienza (%)	Condizioni finali
Elettricità → Idrogeno	54–72	Inclusa compressione a 200 bar
Elettricità → Metano	49–64	Inclusa compressione a 200 bar
Elettricità → Idrogeno	57–73	Inclusa compressione a 80 bar (per iniezione nella rete gas)
Elettricità → Metano	50–64	Inclusa compressione a 80 bar (per iniezione nella rete gas)
Elettricità → Idrogeno	64–77	Senza compressione
Elettricità → Metano	51–65	Senza compressione

Tabella 1: Efficienze nel processo Power to Gas [9]

Testo alternativo: la tabella riporta le efficienze del processo Power To Gas da elettricità a idrogeno, da elettricità a metano in condizioni finali diverse.

La metanazione dell'idrogeno avviene con una conversione compresa tra 70-85% in caso di catalisi chimica, mentre risulta superiore al 95% in caso di catalisi biologica. Quindi, la conversione dell'idrogeno in metano riduce l'efficienza globale del processo, ma la possibilità di trasportare il metano nella rete gas esistente offre la possibilità di disporre di energia elettrica anche in aree molto lontane rispetto alla fonte di energia rinnovabile. La figura successiva (diagramma di Sankey) [2] riassume globalmente il processo con le efficienze (valori medi) di ciascuno step e le perdite.

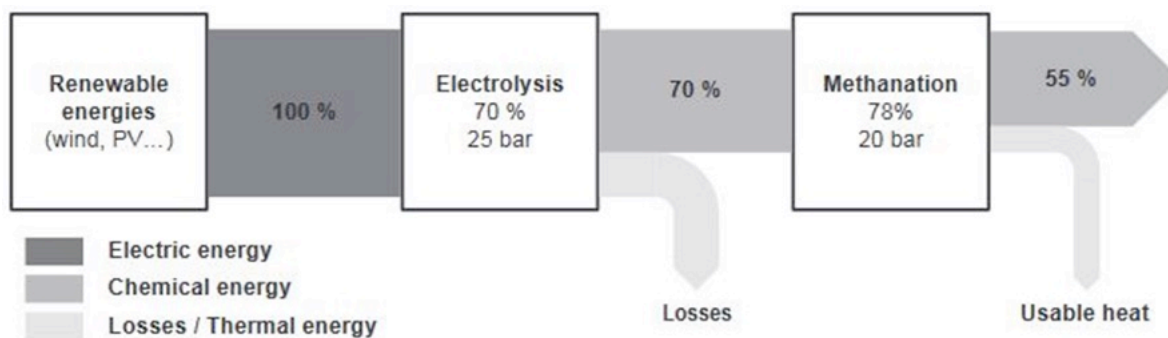


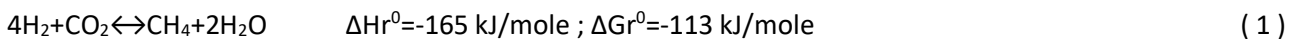
Figura 2 Diagramma di Sankey del PtM ove l'integrazione del calore non viene presa in considerazione

Testo alternativo: la figura illustra il diagramma di Sankey del PtM, a valle della fase di elettrolisi si ha un'efficienza del 70%, che diminuisce al 55% a valle dello stadio di metanazione, l'integrazione del calore non viene presa in considerazione.

La catena di processo PtG è stata proposta per la prima volta in Giappone negli anni '80 e '90. Il Tohoku Institute of Technology ha proposto un riciclo globale di CO₂ usando l'acqua di mare e ha costruito un impianto pilota nel 2003. Negli ultimi anni l'interesse dei broker per il Power to Gas ha iniziato a crescere (soprattutto in Europa), trainato dalla crescente quota di energia eolica e solare. Nel frattempo, esiste una notevole quantità di ricerca in diversi paesi, quali Svizzera, Danimarca, Francia, Italia, Giappone e Germania, dove impianti pilota sono in costruzione o addirittura in funzione [2]

3.1 La metanazione catalitica

La metanazione è la reazione che avviene tra H₂ e CO₂ in fase gassosa per produrre metano (SNG) venne scoperta nel 1902 da Sabatier e Senderens [3] (equazione 1).



Questa è spontanea a temperatura ambiente e l'energia libera di Gibbs aumenta rapidamente con la temperatura finché oltre i 500 °C diventa positiva (Figura 3), rendendo spontanea la reazione opposta, ovvero il reforming del metano.

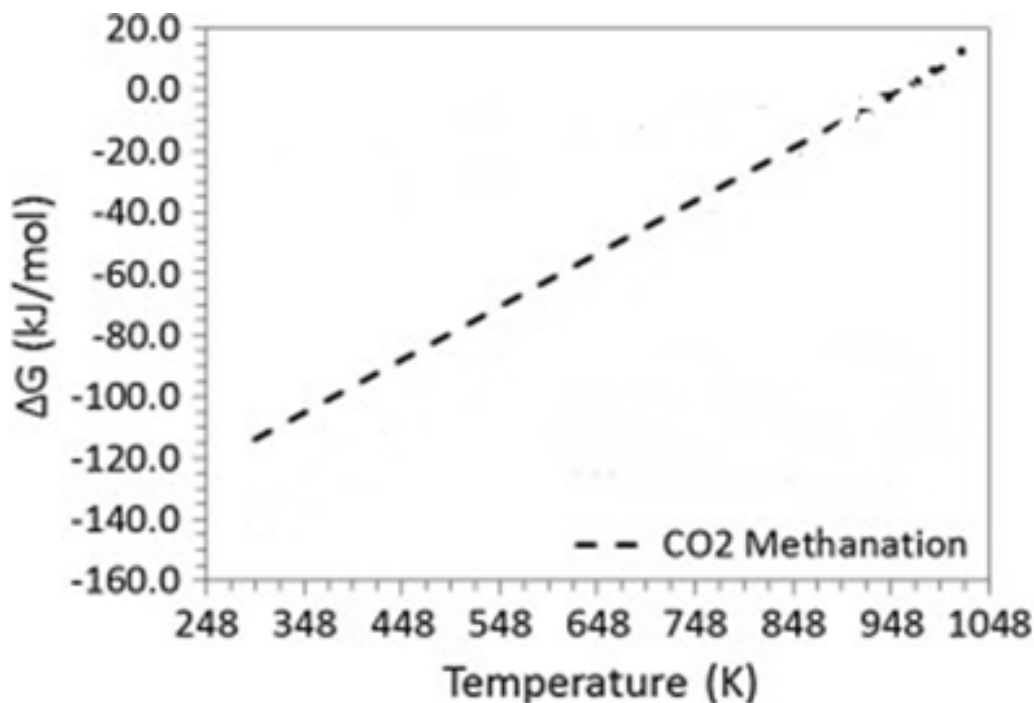


Figura 3: Variazione dell'energia libera di Gibbs in funzione della temperatura.

Testo alternativo: il grafico riporta la variazione dell'energia libera di Gibbs in funzione della temperatura, a 248 Kelvin si ha circa -120 KJ/kmol, il valore cresce linearmente fino a 0 per una temperatura di 1048 kelvin

La reazione, è fortemente esotermica quindi favorita alle basse temperature [1]. Tuttavia, basse temperature sfavoriscono la cinetica, il che implica la necessità di utilizzare dei catalizzatori: la metanazione può avvenire per via catalitica, con catalizzatori supportati, o per via biologica. Inoltre, la reazione procede con diminuzione del numero di moli ed è quindi favorita alle alte pressioni. Tipicamente si lavora in un range di 200-550 °C e 1-100 bar.

Catalizzatori supportati sono largamente utilizzati per le reazioni di metanazione. Di solito sono composti da una fase metallica attiva (Ni, Ru, Rh, Co), dispersi su un supporto di ossidi (Al₂O₃, CeO₂, SiO₂, ecc.).

In accordo con uno studio [4], l'attività e selettività dei possibili catalizzatori decresce con il seguente ordine:

Attività: Ru > Fe > Ni > Co > Mo

Selettività: Ni > Co > Fe > Ru

Non solo il metallo attivo influenza l'attività dei catalizzatori di metanazione, ma anche i supporti, i promotori e le condizioni di preparazione sono importanti per ottenere un catalizzatore che garantisca elevata selettività e attività. I supporti influenzano anche l'ordine di attività dei metalli catalitici menzionati sopra.

Oltre ai catalizzatori supportati, ci sono anche tipi non supportati, ma richiedono ampie superfici per raggiungere una sufficiente conversione dell'anidride carbonica: MoS₂ è usato come catalizzatore di metanazione in forma supportata e non supportata. In generale, il metallo attivo è supportato per allargare la superficie del catalizzatore: un'ampia superficie di un catalizzatore è ottenuta disperdendo piccole particelle di metalli attivi su supporti di grandi dimensioni.

A volte, i promotori vengono utilizzati per migliorare i catalizzatori supportati [4]:

- Il promotore MgO è in grado di aumentare la resistenza al carbonio e la stabilità termica dei catalizzatori Ni/Al₂O₃;
- La₂O₃ aumenta l'attività di un catalizzatore Ni/Al₂O₃ aumentando la dispersione di Ni e l'assorbimento di H₂;
- V₂O₃ migliora l'attività, stabilità termica e resistenza al coke di un catalizzatore al nichel;
- Un catalizzatore Ni/Al₂O₃ drogato con CoO₂ favorisce una maggiore riducibilità e stabilità a lungo termine rispetto a uno non promosso.

Tuttavia, gli effetti promozionali non sono sempre positivi: il potassio, ad esempio, può aumentare la selettività dei catalizzatori di Ni verso idrocarburi più elevati, il che sicuramente rappresenta un effetto indesiderato per gli impianti di produzione di metano.

Esistono numerosi meccanismi di reazione proposti per la metanazione dell'anidride carbonica sui catalizzatori: la conversione della CO₂ in CO attraverso la reazione di water gas shift seguita dalla metanazione del monossido di carbonio (3); diretta idrogenazione della CO₂ in metano (2) con un meccanismo distinto dalla metanazione di CO [5].



Questo implica che a seconda del catalizzatore utilizzato, sottoprodotti possono formarsi durante la reazione; non solo CO ma anche eventualmente carbonio e piccole quantità di idrocarburi.

Come tutti i sistemi catalitici, anche i catalizzatori per la metanazione devono essere attivi per tempi di marcia prolungati. Tuttavia, questi sono soggetti a disattivazione data da [5] :

- sinterizzazione;
- depositi carboniosi;
- avvelenamento, principalmente da zolfo.

3.2 I catalizzatori utilizzati

I catalizzatori a base di nichel supportati su allumina sono i più utilizzati a causa del loro elevato rapporto prestazioni/costo [6], avendo la selettività più alta e una buona attività. Tuttavia, sono necessarie elevate temperature di attivazione per ottenere la massima conversione di CO₂, il che si traduce in influenze indesiderate sulla stabilità/durata della vita del catalizzatore e in un aumento del consumo di energia.

Equazione cinetica	T [°C]	Pmax [ata]	Catalizzatore
$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO_2} P_{H_2}^4}{(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2})^5}$	280 - 400	30	60% Ni/SiO2
$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}}{\left(1 + K_1 \frac{P_{CO_2}^{0.5}}{P_{H_2}^{0.5}} + K_2 P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_3 P_{CO}\right)^2}$	227 - 327	1.6	3 wt.% Ni/SiO2
$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO_2} P_{H_2}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2})}$	275 - 320	17	58% Ni/SiO2
$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO_2}^{0.33} P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{CO_2} P_{CO_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})^2}$	240 - 320	1	17 wt% Ni/La2O3/Al2O3
$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \frac{\left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq,1}}\right)}{(DEN)^2}$ $r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \frac{\left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq,2}}\right)}{(DEN)^2}$ $r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \frac{\left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO}}{K_{eq,3}}\right)}{(DEN)^2}$ $DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	300 - 400	8	15 wt% Ni/MgAl2O4
$r_{CH_4} = k P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} \left(1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} P_{H_2}^4 K_{eq}}\right)$ $r_{CH_4} = \frac{k P_{CO_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} \left(1 - \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} P_{H_2}^4 K_{eq}}\right)}{\left(1 + K_{OH} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} + K_{H_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{mix} P_{CO_2}^{0.5}\right)^2}$	250 - 310	9	NiAl(O)x

Tabella 2: Principali modelli cinetici pubblicati derivati su catalizzatori a base Nickel.
Testo alternativo: equazioni dei modelli cinetici velocità di conversione del CH4 in funzione della temperatura e della pressione parziale per catalizzatori a base di Nichel

In letteratura sono riportati diversi modelli cinetici basati su approcci empirici e meccanicistici (LHHW) ricavati in diverse condizioni di pressione e temperatura. Il PoliMi (Politecnico di Milano), nell’ambito dell’accordo tra il Ministero dello Sviluppo Economico e l’ENEA, ha svolto un’analisi della letteratura scientifica al fine di individuare i principali modelli cinetici, sia per Ni che Ru, ottenuti in generale e in condizioni rappresentative del funzionamento dei reattori di metanazione, alta pressione (Tabella 1) [7].

I metalli nobili sono più attivi del nichel nell'idrogenazione dell’anidride carbonica. In particolare, il rutenio supportato su ossido di metallo come Al₂O₃, CeO₂, SiO₂ o TiO₂ mostra un'attività più elevata rispetto agli altri metalli nobili. Ad esempio, una resa di metano del 96% senza produzione di CO può essere ottenuta a 300 °C su 3% Ru/γ-Al₂O₃, mentre la resa massima di CH₄ per il 20% Ni/ γ-Al₂O₃ è dell'80% a 400 °C, con un po' di produzione di CO [8]. Inoltre, è stato segnalato che i metalli nobili sono più tolleranti rispetto al nichel all'avvelenamento dato da piccole quantità di zolfo.

La stessa analisi condotta dal Politecnico di Milano per il Ni è stata svolta per il rutenio, come riportato in Tabella 2.

I meccanismi di reazione che entrano in gioco con l’utilizzo del rutenio, non tengono conto di un’eventuale produzione di CO ma della sola conversione di CO₂ in CH₄.

Equazione cinetica	T [°C]	P _{max} [ata]	Catalizzatore
$r_{CH_4} = k P_{H_2}^{0.39}$	220 - 300	1	3% Ru/Al ₂ O ₃
$r_{CH_4} = k P_{CO_2}^{0.1} P_{H_2}^{0.3-0.5}$	240 - 300	1	0.5 - 5% Ru/Al ₂ O ₃
$r_{CH_4} = k P_{CO_2}^{0.34} P_{H_2}^{0.88} P_{CH_4}^{-0.11} P_{H_2O}^{-0.23}$	200 - 245	1	10% Ru/Al ₂ O ₃
$r_{CH_4} = k \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{[K_{eq}]^n} \right\}$	200 - 445	1	0.5% Ru/Al ₂ O ₃
$r_{CH_4} = \frac{k}{1 + 0.91 P_{H_2O}} \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{[K_{eq}]^n} \right\}$	250 - 410	7	0.5% Ru/Al ₂ O ₃

Tabella 3: Principali modelli cinetici empirici pubblicati derivati su catalizzatore a base di Ru.

Testo alternativo: la tabella riporta le equazioni dei modelli cinetici velocità di conversione del CH4 in funzione della temperatura e della pressione parziale per catalizzatori a base di rutenio

Tra i modelli riportati quello derivato da Lunde e Kester [9] è il più utilizzato e tra i primi ad essere stato ricavato quando ancora la cinetica su Ru era praticamente ignota. Data la validità di questo modello, è stato anche soggetto di un recente studio (2018) [8] che ha permesso di definire un nuovo set di parametri cinetici, al fine di renderlo più rappresentativo delle effettive condizioni di reazione.

4 Modellizzazione in Aspen dell’impianto e dei suoi componenti

Con l’obiettivo di raccogliere informazioni utili alla progettazione ed analizzare le performance operative dell’impianto che si andrà a realizzare presso il C.R. Casaccia si è svolto uno studio modellistico mediante l’utilizzo del codice di simulazione impiantistica Aspen Plus.

A valle dell'attività di studio sulla reazione di metanazione e delle sue problematiche relative all'implementazione del processo in ambito PtG, tra le tipologie di reattori si è individuato il reattore a letto fisso multitubolare come la tipologia di reattore più idonea con una semplicità costruttiva, semplicità d'uso, bassi costi di realizzazione e buone performance di scambio termico. Tale tipologia di reattore inoltre può operare sia in condizioni adiabatiche che refrigerate, con i vantaggi e svantaggi di ciascuna delle due configurazioni. La scelta del reattore da implementare nel impianto prototipale sarà pertanto un letto fisso composto da un reattore tubolare tubo/mantello. Attraverso tale scelta sarà possibile studiare il processo sia in condizioni adiabatiche che in condizioni refrigerate. Si studierà inoltre la possibilità di allestire due stadi di reazione per ottimizzare la resa in metano, mediante due zone reattive a due differenti valori di temperatura.

Si è inizialmente effettuato uno studio termodinamico che ha consentito di analizzare i range di pressione e temperatura più idonei. Un successivo studio cinetico ha consentito di valutare l'incremento di temperatura lungo il letto reattivo per le due tipologie di catalizzatori Nichel e Rutenio, le rese in condizioni adiabatiche e isoterme e le rese nella configurazione con doppio letto catalitico.

4.1 Analisi termodinamica

Il sistema termodinamico scelto implementato in Aspen è RKSMHV2, questo meglio descrive il comportamento delle miscele gas e acqua, sia in fase liquida che vapore, come individuato in letteratura per reattori di metanazione a letto fisso nell'ambito della tecnologia Power to Gas [10] [11]. RKSMHV2 si basa sull'equazione di stato di Redlich-Kwong-Soave modificata con le regole di mescolamento di Huron-Vidal. Questo modello viene utilizzato per miscele di composti non polari e polari, in combinazione con gas leggeri e tutti i valori dei parametri di interazione binaria necessari sono forniti dalla libreria del simulatore.

Al fine di verificare la validità del modello e determinare le condizioni ottimali, di pressione e temperatura, in ingresso ai reattori si svolge uno studio termodinamico nel simulatore Aspen Hysys.

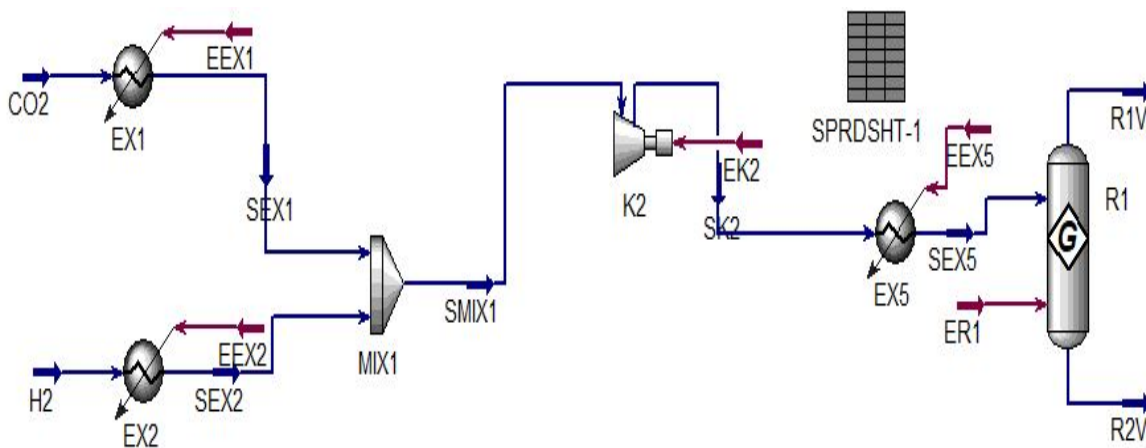


Figura 4: Flowsheet in Aspen Hysys® per lo studio termodinamico.

Testo alternativo: la figura riporta il flowsheet in aspenHysys con le due correnti di CO₂ e H₂ entranti, miscelate, inviate ad un compressore e ad uno scambiatore. La corrente miscelata così compressa e scaldata entra nel reattore dal quale escono i prodotti gassosi.

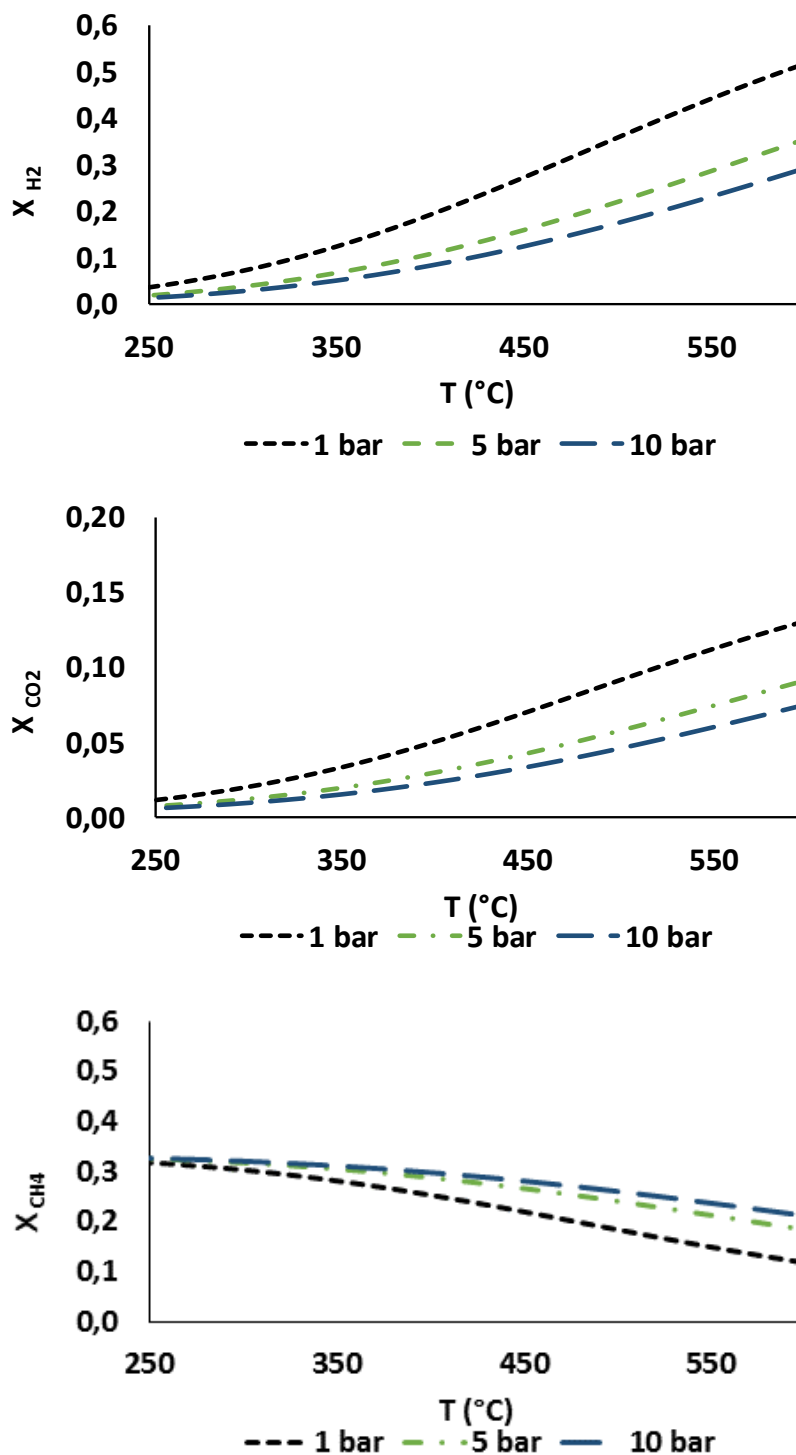


Figura 5: Frazione molare (x) all'equilibrio dei reagenti uscente dal reattore in funzione della temperatura a diverse pressioni.

Testo alternativo: i tre grafici riportano le frazioni molarie all'equilibrio in funzione della temperatura per tre differenti valori di pressione 1, 5 e 10 bar. La frazione molare di H₂ cresce da 0,05 a 250°C a 0,5 a 550°C. La frazione molare di CO₂ cresce da 0,01 a 250°C a 0,15 a 550°C. La frazione molare di CH₄ decresce da 0,3 a 250°C a 0,1 a 550°C.

Termodinamicamente, la conversione di CO₂ diminuisce con l'aumentare temperatura e aumenta con la pressione. A tal fine si è effettuato un'analisi della variazione della conversione della CO₂ in metano in funzione della pressione operativa. (Gao et al). L'analisi è stata sviluppata con l'ausilio di un reattore di Gibbs alimentato con portate in condizioni stechiometriche di H₂ e CO₂. In teoria l'idrogenazione della CO₂ è

favorita alle basse temperature, dove la conversione della CO₂ e la selettività in CH₄ possono arrivare quasi 100%. Al contrario, la cinetica e quindi la velocità di reazione aumentano con la temperatura.

Le assunzioni hanno visto l'alimentazione di una miscela di reagenti in rapporto stechiometrico (H₂/CO₂ = 4) ad un reattore di Gibbs¹ operante in condizioni isoterme determinando la composizione uscente.

È noto dal capitolo precedente che la reazione è favorita ad alte pressioni, motivo per cui si è deciso di fare 3 case studio a 3 pressioni differenti (da 1 a 10 bar) che permettessero di ottenere tutti i dati sulle composizioni uscenti in un range di temperatura dai 250 ai 600°C. Non vi è alcuno interesse nel testare temperature più basse in quanto, da dati sperimentali si evince che il catalizzatore possiede un'attività non significativa per temperature inferiori.

Nelle seguenti figure si riportano i valori all'equilibrio delle frazioni molari di tutti i componenti uscenti dal reattore e della conversione della CO₂.

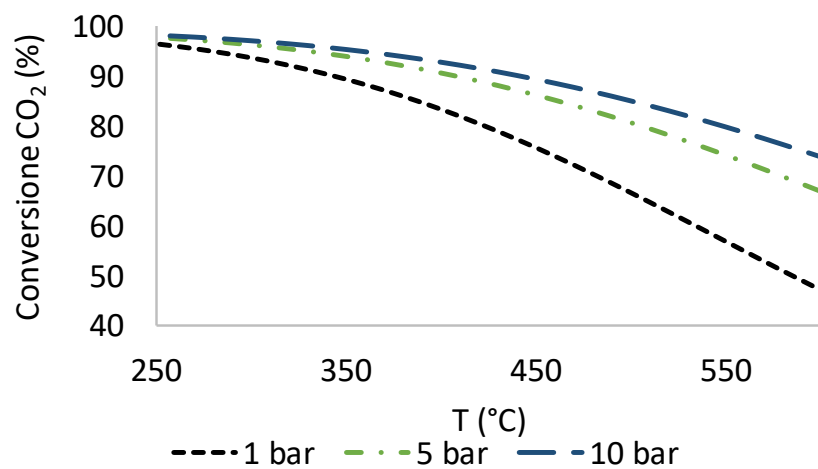


Figura 6: Conversione della CO₂ (%) all'equilibrio in funzione della temperatura a diverse pressioni.
Testo alternativo: il grafico riporta la conversione della CO₂ all'equilibrio in funzione della temperatura per tre differenti valori di pressione 1, 5 e 10 bar. La conversione della CO₂ decresce da 99 % a 250°C a 45% a 550°C.

Dove la conversione è stata calcolata come segue.

$$X_{CO_2} = \frac{\text{moli } CO_2 \text{ input} - \text{moli } CO_2 \text{ output}}{\text{moli } CO_2 \text{ input}} \quad (4)$$

Dai grafici ricavati, coerenti con gli studi termodinamici svolti e disponibili in letteratura [12] si conferma l'affidabilità del modello scelto nel campo di pressioni e temperature analizzato, risulta inoltre evidente, che la conversione più elevata e frazioni molari maggiori si ottengono per basse temperature e alte pressioni.

¹ Il reattore di GIBBS che calcola le condizioni di equilibrio minimizzando l'energia libera di Gibbs

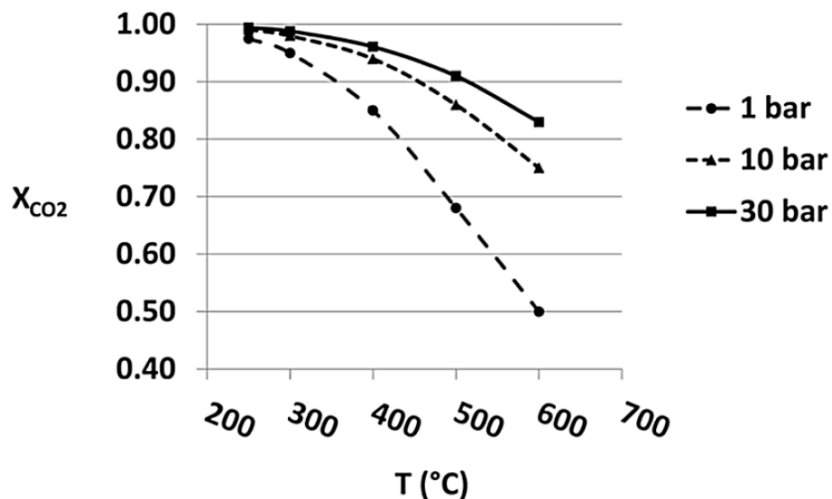


Figura 7: Effetti della pressione e della temperatura sulla conversione della CO₂, analisi di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs

Testo alternativo: il grafico riporta la conversione della CO₂ all'equilibrio in funzione della temperatura per tre differenti valori di pressione 1, 10 e 30 bar. La conversione della CO₂ decresce da 0,9 a 250°C a 0,5 a 550°C. per pressione =1 bar e decresce a 0,82 per pressione=30 bar

Relativamente alla pressione, a 250°C, la differenza tra 5 bar e pressioni superiori è minima. Tuttavia, lavorare a 5-10 bar comporterebbe la necessità di ricomprimere stadio per stadio i reagenti a causa delle perdite di carico nel letto catalitico e negli scambiatori.

Si è inoltre esteso il campo di pressione analizzato e i risultati sono stati rappresentati nel grafico successivo. Come risulta dal grafico che riassume i risultati nell'intervallo di temperatura tra i 200–600°C, l'aumento della pressione risulta efficace fino ad un valore asintotico oltre il quale ulteriori incrementi di pressione portano benefici sempre minori a spese di una spesa energivora ed impiantistica maggiore.

Si deduce che una pressione operativa nel range di 5- 10 atm può essere idonea anche in termini di un minore stress meccanico sul catalizzatore.

4.2 Validazione del modello cinetico implementato nel PFR

RPlug è un modello rigoroso per reattori a letto fisso del tipo Plug Flow, il modello assume una perfetta miscelazione in direzione radiale mentre in direzione assiale non vi è alcuna miscelazione. Il modello presente nel codice consente l'inserimento delle cinetiche delle reazioni chimiche incluse le reazioni gas-solido catalizzate, del grado di vuoto e dei principali parametri costituenti il reattore. Il modello del reattore inoltre consente di emulare il funzionamento in condizioni adiabatiche, in condizioni isoterme ed infine è possibile emulare lo scambio termico con un fluido refrigerante circolante nel reattore sia in co-corrente che in controcorrente.

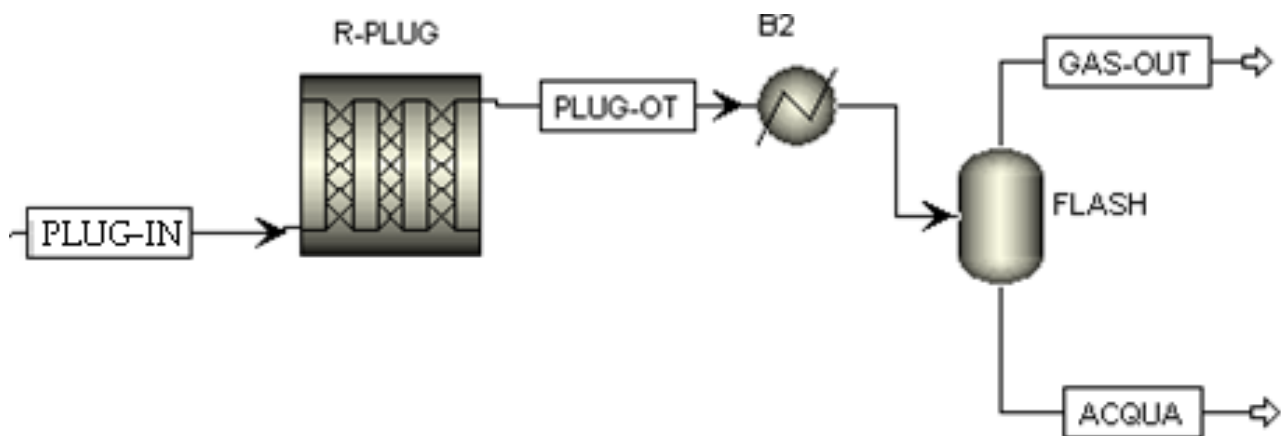


Figura 8: Schema in Aspen per l'analisi, l'implementazione e la validazione del modello cinetico
Testo alternativo: la figura mostra lo schema in aspen del reattore di conversione dello scambiatore del flash e delle correnti uscenti di gas prodotto e di acqua separata

Tra le diverse cinetiche che sono state raggruppate e identificate in letteratura si è scelta come iniziale assunzione di modello cinetico da implementare nel reattore PFR la cinetica sviluppata dal gruppo di ricerca "Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici" (LCCP) del Politecnico di Milano, basata su catalizzatori a base di rutenio.

Il modello cinetico è stato sviluppato mediante test su catalizzatore commerciale a base di rutenio al 0.5 wt.%, seguendo le condizioni operative sperimentali indicate nella tabella 4. Sulla base dei risultati sperimentali è stato sviluppato un modello cinetico di tipo empirico, utilizzando l'espressione cinetica di Lunde e Kester maggiormente diffusa in letteratura quella [8].

Inoltre, prima di procedere alla determinazione dei parametri cinetici, è stata verificata sperimentalmente ed empiricamente l'assenza di limitazioni diffusionali tra il bulk del gas e la superficie della particella di catalizzatore. Sperimentalmente si sono condotte due prove in regime fluidodinamico differente e si è verificato che la conversione rimanesse identica in entrambi i regimi. Mentre empiricamente si è verificato un criterio (di Mears) secondo cui un catalizzatore lavora in regime chimico se rispetta la legge successiva (5).

$$\frac{r^{eff} \rho_{cat} d_{cat}}{h C_{CO_2}} < 0, \quad (5)$$

Dove r^{eff} è la velocità di reazione effettiva, ρ_{cat} e d_{cat} sono rispettivamente la densità e il diametro delle particelle di catalizzatore, C_{CO_2} è la concentrazione di anidride carbonica in ingresso al reattore nel bulk e h il coefficiente di trasferimento di materia.

Condizione standard	
Catalizzatore	0,5%Ru/Al ₂ O ₃
Temperatura [°C]	310
Pressione [bar]	1
GHSV [Ncm ³ /h/g _{cat}]	5000
H ₂ /CO ₂ [mol/mol]	4
y ⁰ _{inerti (N₂+Ar) [mol]}	10

Tabella 4: Condizioni sperimentali di svolgimento dei test
Testo alternativo: la tabella riporta le condizioni sperimentali con cui è stato svolto il test, catalizzatore, temperatura, pressione, GHSV, rapporto H₂/CO₂.

Dove la GHSV Gas Hour Space Velocity e la velocità spaziale espressa come:

$$GHSV (h^{-1}) = \frac{\text{Portata volumetrica in condizioni normali} (Nm^3)}{\text{volume del letto catalitico} (m^3)} \quad (6)$$

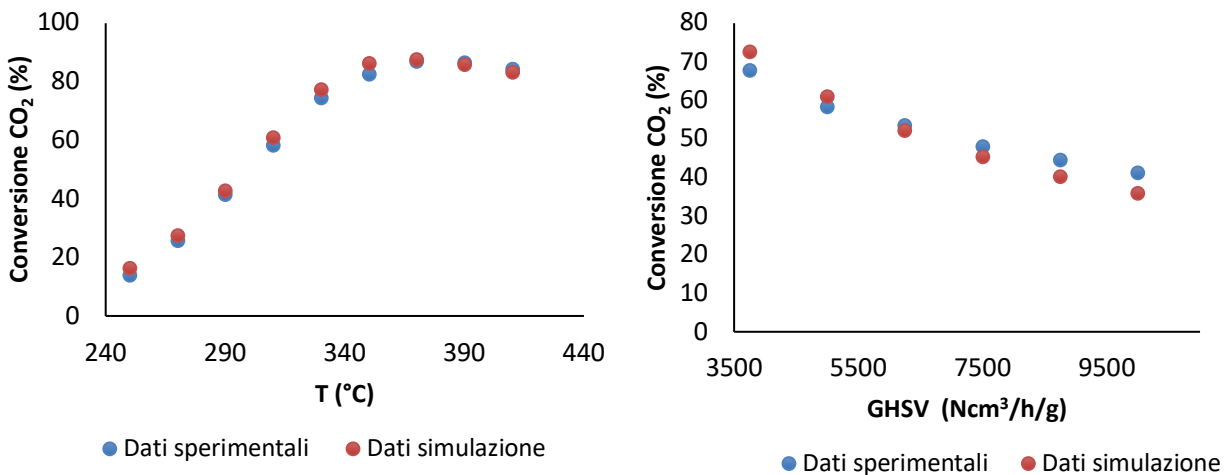


Figura 9: Validazione del modello cinetico implementato in Aspen con i dati sperimentali
Testo alternativo: i grafici riportano la conversione della CO₂ in funzione della temperatura e della GHSV, riportando i dati dell'attività sperimentale e i dati della simulazione. I dati dell'attività sperimentale e della simulazione si discostano di poco tra di loro.

La velocità di reazione espressa rispetto alla CO₂ è stata così elaborata:

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

La costante termodinamica Ke(T) di equilibrio della reazione di metanazione della CO₂ è stata presa da Wagman et al.

$$Ke(T) = \exp \left[\left(\frac{1}{1,987} \right) \cdot \left(\frac{56000}{T_k^2} + \frac{34633}{T_k} - 16,4 \cdot \ln(T_k) + 0,00557 \cdot T_k \right) + 33,615 \right]$$

mentre la costante cinetica k(T) quella cinetica segue la classica equazione di Arrhenius:

$$k(T) = k_0 \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Dove $n=0,149$

La validazione del modello cinetico si è eseguita simulando i test sperimentali mediante l'implementazione del modello del reattore RPlug e riproducendo le medesime condizioni sperimentali.

L'espressione cinetica precedente è stata riarrangiata per inserirla nel codice nel componente RPlug. Si è quindi rielaborata l'equazione precedente ed espressa nella forma cinetica del tipo LHHW (*Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson*), con termine di assorbimento unitario.

La figura precedente indica lo scostamento tra i dati sperimentali e i dati del modello presentando una buona corrispondenza con uno scostamento minimo.

4.3 Analisi del modello in Aspen del reattore

Al fine di definire il dimensionamento ed il funzionamento del reattore si è implementato in Aspen un modello che include un PFR modellizzato con il blocco Pflow, uno scambiatore ed un flash per separare l'acqua di reazione dal gas prodotto. Lo studio si è sviluppato sia per catalizzatori a base di nichel che per catalizzatori a base di rutenio.

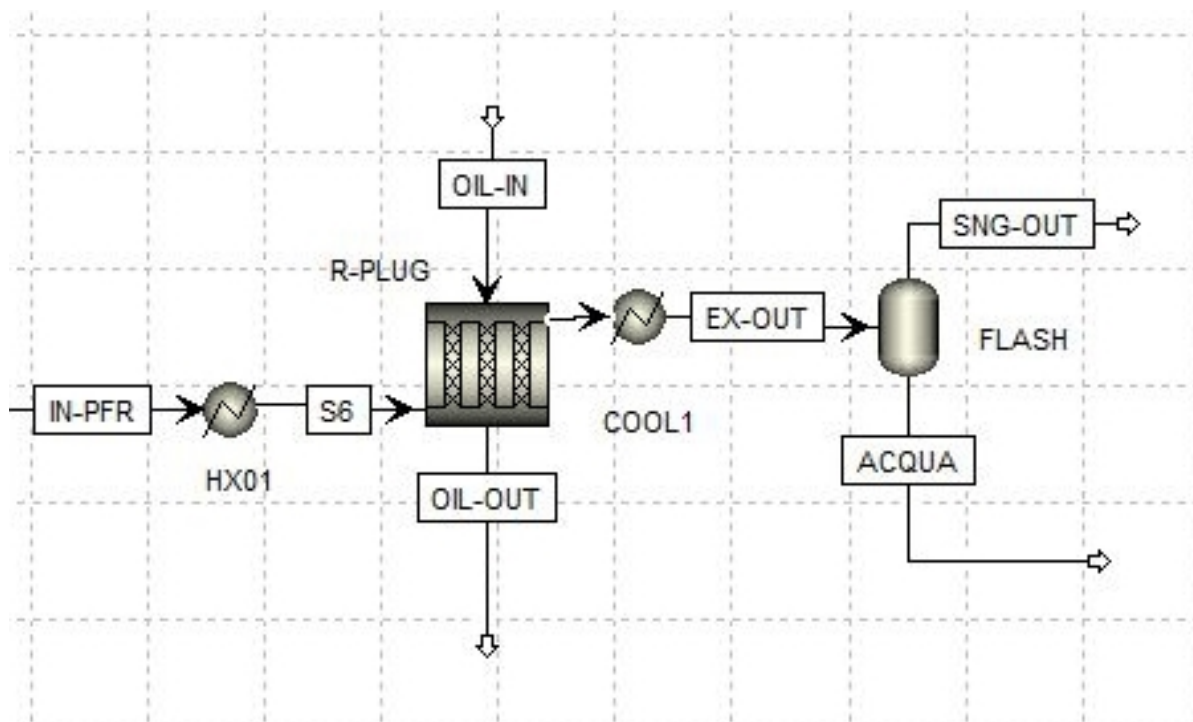


Figura 10: schema in Aspen del modello del reattore PFR

Testo alternativo: la figura mostra lo schema in aspen del reattore di conversione dello scambiatore del flash e delle correnti uscenti di gas prodotto e di acqua separata

Le assunzioni principali implementate nel modello sono di seguito riassunte.

Parametro	valore
Sistema termodinamico	RKSMHV2
Pressione di esercizio	10 bar
Tipologia di reattore	PFR
Modello del reattore in Aspen	RPlug adiabatico/ refrigerato
T ingresso reattore	250 °C
Rapporto operativo H ₂ /CO ₂	4
Range di portata complessiva	3-5 Nm ³ /h

Tabella 5: assunzioni del modello implementato in aspen

Testo alternativo: la tabella riporta le assunzioni del modello sistema termodinamico, pressione di esercizio, tipologia di reattore, modello del reattore, temperatura ingresso reattore, rapporto operativo H₂/CO₂, range di portata complessiva

Le assunzioni e le cinetiche inserite sono riportate nella tabella successiva.

	Rutenio [8]	Nichel [13]
Eq. Cinetica	$k \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{[K_{eq}]^n} \right\}$ (n = 0.149)	$\frac{k \cdot p_{H_2}^{0.5} \cdot p_{CO_2}^{0.5} \cdot \left(1 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^4 \cdot p_{CO_2} \cdot K_{eq}}\right)}{\left(1 + \frac{K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}} + K_{H_2} \cdot p_{H_2}^{0.5} + K_{mix} \cdot p_{CO_2}^{0.5}\right)^2}$
Ea	67.82 [kJ/mol]	77.7 [kJ/mol]
k	19.7 [mol/s · g _{cat} ⁻¹ · atm ⁵ⁿ]	3.46e ⁻⁴ [mol · bar ⁻¹ · s ⁻¹ · g _{cat} ⁻¹]

Tabella 6: parametri delle cinetiche inseriti nel modello in Aspen

Testo alternativo: la tabella riporta le assunzioni del modello cinetico le due equazioni cinetiche per il rutenio e per il nichel, con i valori dell'energia di attivazione Ea e della costante cinetica k

Si è alimentato il reattore con una miscela composta da 4 Nm³/h di H₂ e 1 Nm³/h di CO₂ alla pressione di 10 bar e preriscaldato alla temperatura di 250°C. Il reattore si è ipotizzato in equicorrente rispetto al flusso del fluido termovettore.

Come risulta dal grafico in figura la reazione si sviluppa nei primi 30 cm del letto catalitico, sia per il rutenio che per il nichel. L'adozione del catalizzatore al rutenio sviluppa un maggiore incremento termico data la selettività del catalizzatore al metano e consente di ottenere una miscela gassosa con un contenuto di metano maggiore.

Nello scegliere la lunghezza del tubo si sono pertanto analizzati i precedenti profili di temperatura considerando quindi di "tagliare" l'estensione nel punto in cui la temperatura si stabilizza, e quindi la reazione non procede più.

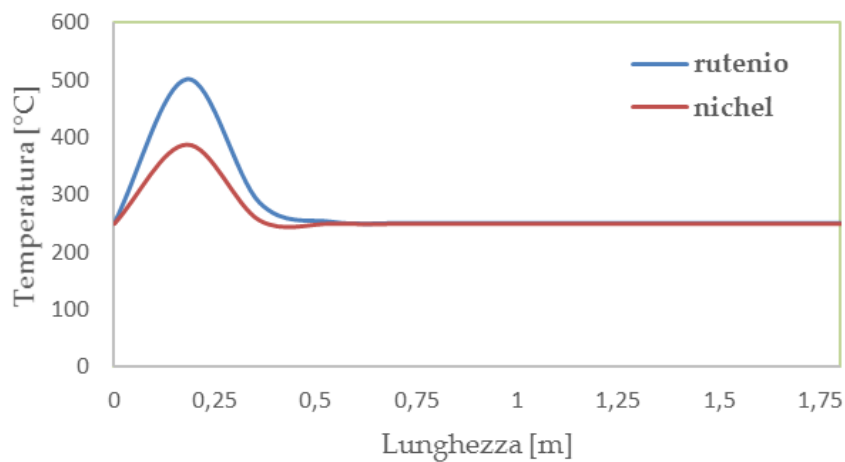


Figura 11: Profilo della temperatura in funzione della lunghezza per i due differenti catalizzatori ruthenio e nichel (GHSV 2700h⁻¹)

Testo alternativo: la figura riporta il profilo della temperatura in funzione della lunghezza per i due differenti catalizzatori ruthenio e nichel, con un andamento che riporta un picco di temperatura a 500°C maggiore per il ruthenio che per il nichel a 25 cm dall'ingresso.

4.4 Analisi del funzionamento in condizioni adiabatiche

Si è quindi proceduto allo studio del sistema reattoristico in condizioni adiabatiche. Data la forte esotermicità del processo per controllare l'incremento delle temperature si è alimentato il reattore con del vapore. L'aggiunta del vapore oltre a limitare a reazione opera da volano termico.

Le condizioni operative sono state: alimentazione di 5 Nm³/h di una miscela in composizione volumetrica 4:1 di H₂:CO₂, pressione di esercizio di 10 bar e temperatura in ingresso di 250 °C e GHSV 5000 h⁻¹. Si è fissata la temperatura di uscita del reattore pari a 500°C e mediante un blocco di calcolo si sono calcolati i kg/h di vapore necessari. Il profilo di temperatura ottenuto in una delle condizioni operative studiate è riportato nella figura successiva. Tale profilo si riferisce ad un'alimentazione di vapore pari a 4 kg/h.

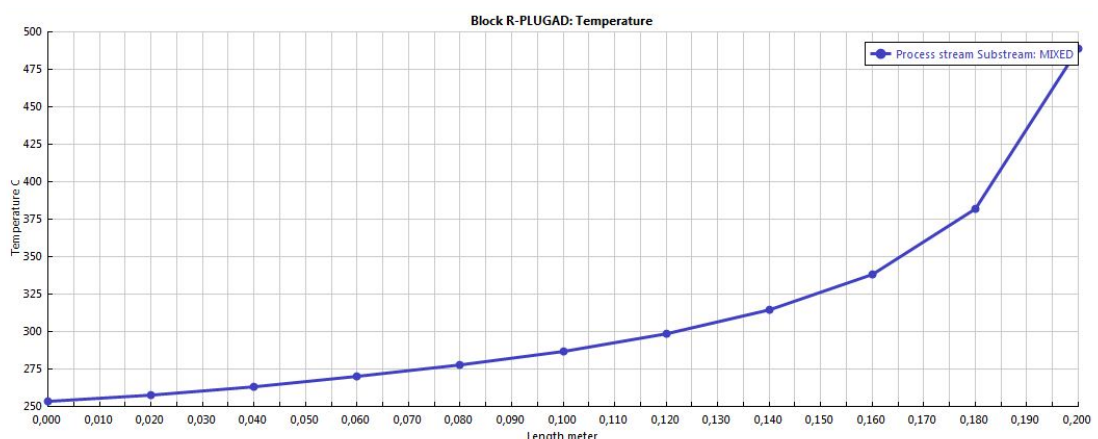


Figura 12: Profilo termico nel reattore PFR adiabatico

Testo alternativo: la figura riporta il profilo della temperatura in funzione della lunghezza del reattore adiabatico con un profilo che parte 250°C all'ingresso e arriva a 500°C in uscita.

Il grafico successivo riporta i risultati dell'analisi condotta su un reattore PFlow con catalizzatore a base di rutenio e implementando la cinetica come nel paragrafo precedente, in condizioni adiabatiche.

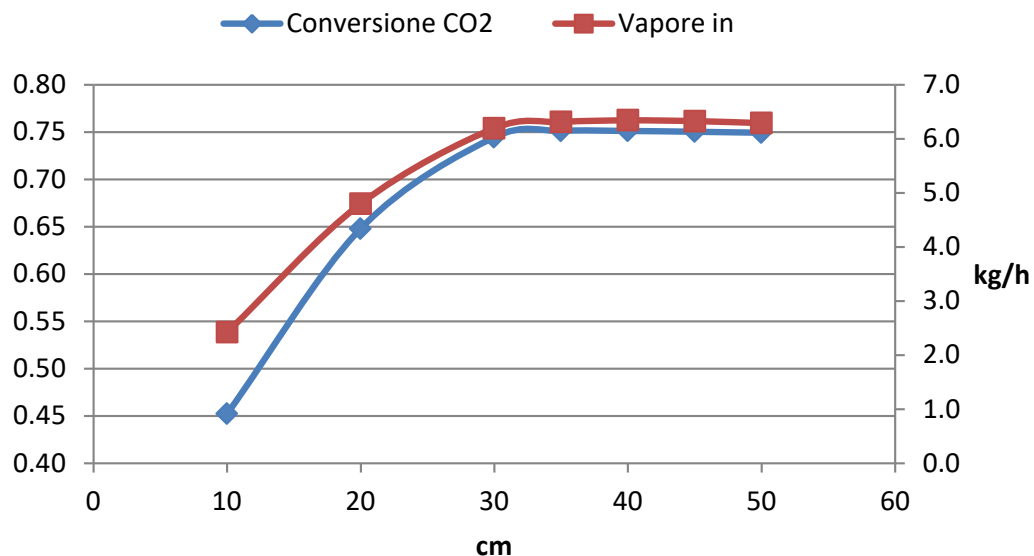


Figura 13: Risultati dell'analisi dell'esercizio in condizioni adiabatiche in funzione della resa in CO₂ e del vapore

Testo alternativo: la figura riporta la conversione della CO₂ e il vapore immesso in funzione della lunghezza del reattore adiabatico. I valori partono da una conversione di 0,45 e vapore 2 kg/h a 10 cm per arrivare a conversioni di 0,75 e vapore 6 kg/h a 55 cm

Come risulta evidente dal grafico l'incremento della conversione della CO₂, ovvero della resa in metano, si ottiene per valori del letto crescenti e per valori di quantità di vapore inviata parallelamente crescente fino ad un valore di 30 cm. Per lunghezze successive si raggiungono valori asintotici.

4.5 Analisi del funzionamento di due reattori in serie refrigerati

L'impianto pilota di metanazione oggetto di questo studio sarà realizzato con l'obiettivo di operare e tesare il processo sia in condizioni adiabatiche che refrigerate.

Pertanto per dimensionare correttamente l'impianto e verificarne le prestazioni si è svolto uno studio mediante il codice Aspen.

Il reattore tubolare nella parte costituita dal mantello sarà composto da due differenti zone di scambio così da studiare il processo su due livelli di temperatura. In pratica il prototipo emulerà due reattori in serie senza interrefrigerazione e senza eliminare l'acqua dai prodotti uscenti dal primo reattore. Tale configurazione non permette di sfruttare il vantaggio derivante dall'eliminazione dell'acqua a valle di ogni stadio reattivo ma presenta una configurazione più compatta.

L'obiettivo è quello di individuare due zone reattive la prima (primo reattore PFR) dove verrà favorita la cinetica del processo e la seconda (secondo reattore PFR) dove la presenza di un circuito refrigerante separato consentirà di operare a temperature più basse favorendo la termodinamica.

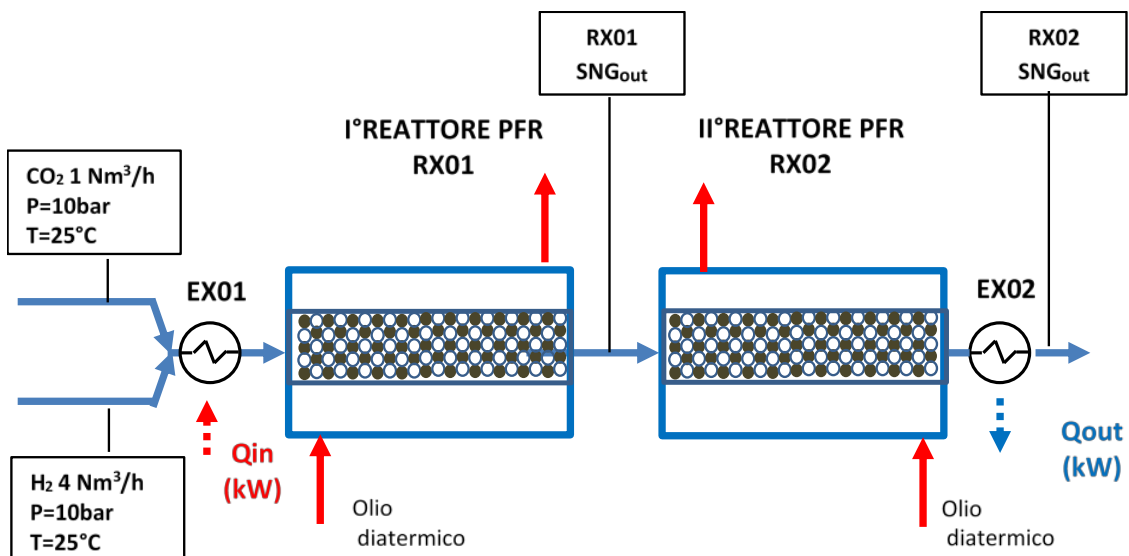


Figura 14: Schema della configurazione del reattore con due stadi catalitici modellizzata in Aspen
Testo alternativo: la figura riporta lo schema del sistema: la CO2 e l'idrogeno vengono alimentati ad uno scambiatore EX01 ed entrano in un primo blocco che è il primo reattore PFR RX01, il reattore viene raffreddato da olio diatermico circolante nel mantello, il gas prodotto entra nel secondo reattore PFR RX02 e esce per essere avviato ad uno scambiatore dove viene raffreddato. Anche il secondo reattore ha un circuito ad olio diatermico nel mantello.

Si è utilizzato, per entrambi i reattori in serie, il modello PFlow nel quale è stata implementata la cinetica per catalizzatori a base di rutenio. Condizioni di alimentazione e operative sono state quelle indicate nella tabella successiva. Il liquido termovettore utilizzato è stato un olio diatermico, emulato come $C_{12}H_{12}O$. Il flusso è stato ipotizzato in equicorrente nel primo reattore ed in controcorrente nel secondo reattore. La tabella successiva riporta le condizioni operative e costruttive dei due reattori emulati con il codice.

I° reattore RX01		
Flusso in ingresso	Nm ³ /h	5
T ingresso	°C	250
Pressione operativa	bar	10
Lunghezza	cm	50
Diametro	mm	50
D particelle catalizzatore	mm	3
GHSV	h ⁻¹	5000
II° reattore RX02		
Flusso in ingresso	Nm ³ /h	5
T ingresso	°C	400
Pressione operativa	bar	10
Lunghezza	cm	30
Diametro	mm	50
D particelle catalizzatore	mm	3
GHSV	h ⁻¹	8400

Tabella 7: condizioni operative dei due reattori in serie
Testo alternativo: la tabella riporta i valori delle condizioni operative dei due reattori in serie prima il reattore RX01 e poi il reattore RX02

I grafici successivi riportano i risultati come andamento delle temperature sia del fluido di processo che dell'olio diatermico e la composizione, in funzione della lunghezza del reattore.

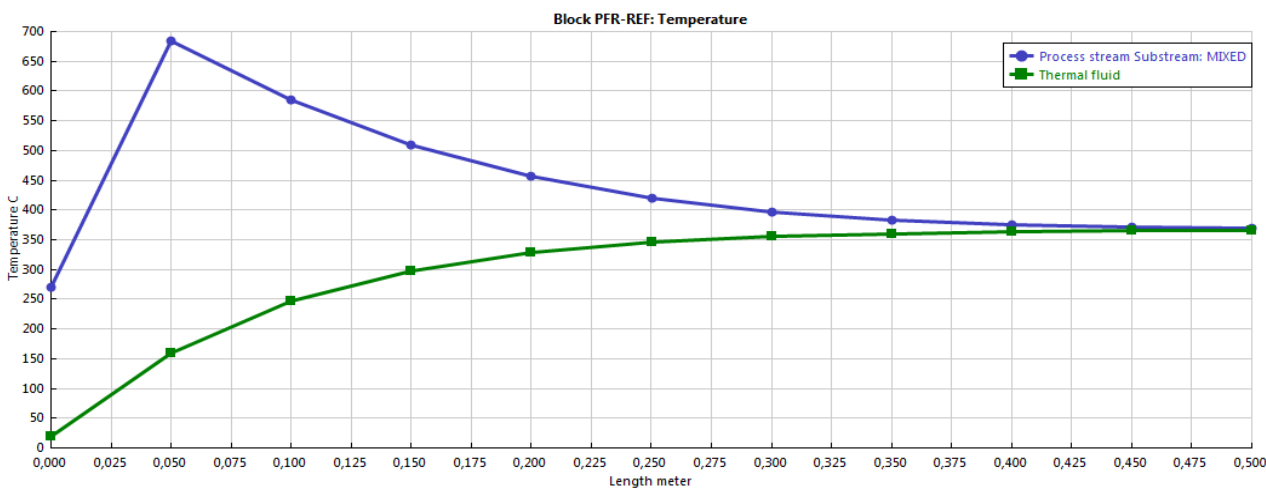


Figura 15: Profilo termico nel primo reattore PFR del fluido di processo e del fluido termovettore
Testo alternativo: la figura riporta il profilo della temperatura in funzione della lunghezza per il fluido di processo e per l'olio diatermico, l'andamento riporta un picco di temperatura a 650°C a circa 5 cm dall'ingresso. L'olio diatermico entra a 50 °C e si scalda fino a 250°C.

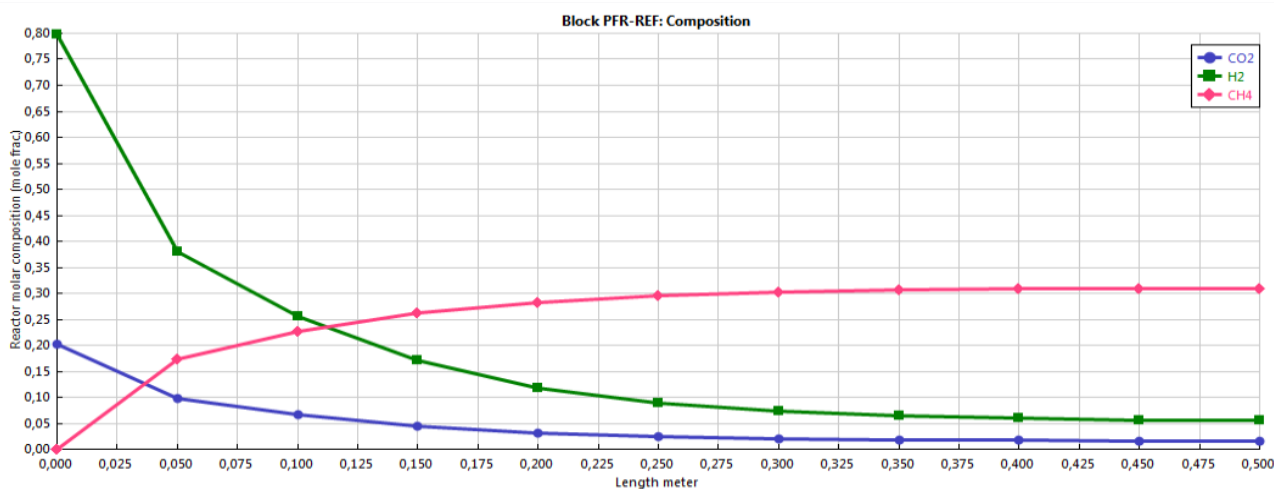


Figura 16: Andamento della composizione nel primo reattore PFR
Testo alternativo: la figura riporta il profilo delle composizioni del CH4, dell'H2 e della CO2 in funzione della lunghezza, l'andamento riporta un andamento decrescente per l'H2 da 0,8 a 0,05 e per la CO2 da 0,2 a 0,02 e crescente per il CH4 da 0 a 0,3.

Come si evince dai grafici precedenti la reazione si sviluppa principalmente nei primi 15 cm del reattore per poi procedere più lentamente. A valle del primo reattore si ottiene una resa come CO₂ reagita pari a circa il 97 % con una composizione su base secca di 78 % vol. CH₄, 3 % vol. CO₂, 19 % vol. H₂.

Nel secondo reattore i profili di temperatura indicano un incremento minore della temperatura. L'andamento delle composizioni lungo il letto del reattore rivela come la conversione della CO₂ proceda in percentuali di resa notevolmente minori, come conseguenza di condizioni reattive non favorevoli, essendo presente il vapore tra i reagenti e una pressione parziale della CO₂ e dell'idrogeno notevolmente minore rispetto alle condizioni del primo reattore.

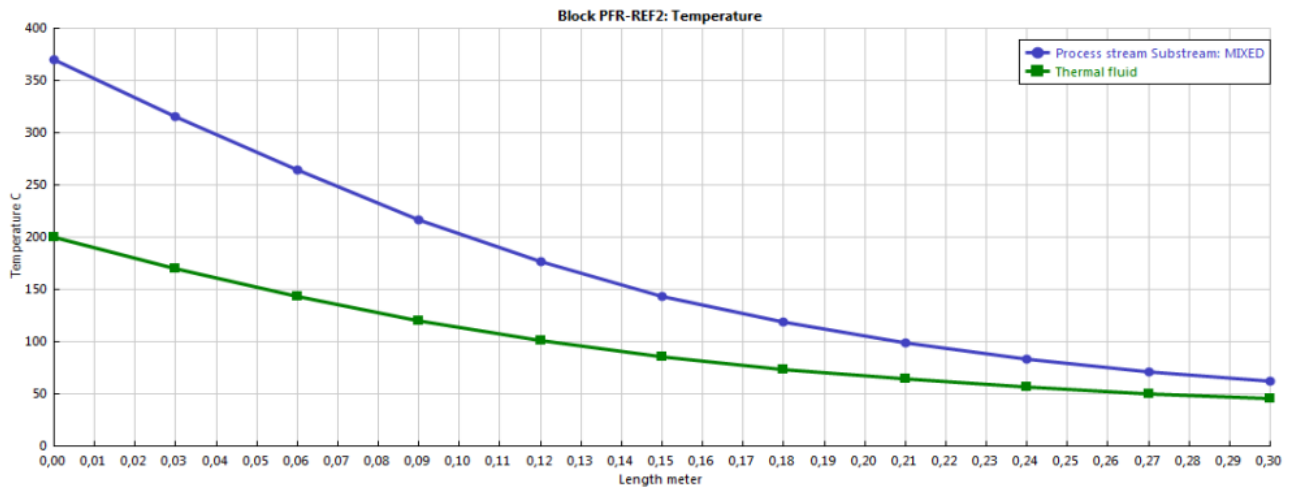


Figura 17: Profilo termico nel secondo reattore PFR del fluido di processo e del fluido termovettore

Testo alternativo: la figura riporta il profilo della temperatura in funzione della lunghezza per il fluido di processo e per l'olio diatermico, l'andamento riporta valori decrescenti per entrambi i fluidi da 360°C all'ingresso a 75°C all'uscita per il fluido di processo. L'olio diatermico presenta un andamento uguale ma con valori minori.

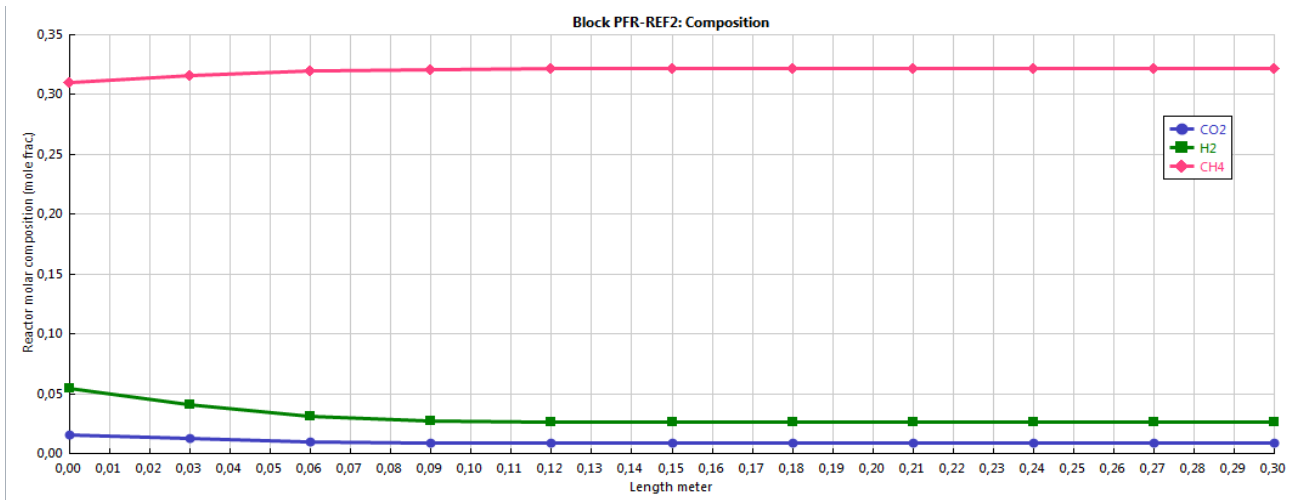


Figura 18: andamento della composizione nel secondo reattore PFR

Testo alternativo: la figura riporta il profilo delle composizioni del CH₄, dell'H₂ e della CO₂ in funzione della lunghezza, l'andamento riporta un andamento decrescente per l'H₂ da 0,05 a 0,025 e per la CO₂ da 0,025 a 0,01 e crescente per il CH₄ da 0,31 a 0,32.

Tuttavia l'utilizzo del fluido termovettore consente di esercire il processo nelle condizioni termodinamiche favorevoli e questo determina una resa in CO₂ quasi del 57 % con una composizione finale su base secca di 89% vol. CH₄, 2,5% vol. CO₂, 8,5 % vol. H₂.

Andando ad analizzare il profilo del flusso di calore in funzione della lunghezza del reattore come indicato nelle figure successive si ottiene un valore massimo di circa 5 kW, che si sviluppa nei primi 10 cm del primo reattore.

Nelle condizioni assunte la quantità di acqua separata dal condensatore è stata pari a 1,8 kg/h. Il calore da fornire allo scambiatore EX01 per portare la miscela di reagenti da 25°C alle condizioni di ingresso al reattore è stato stimato in 0,5 kW termici.

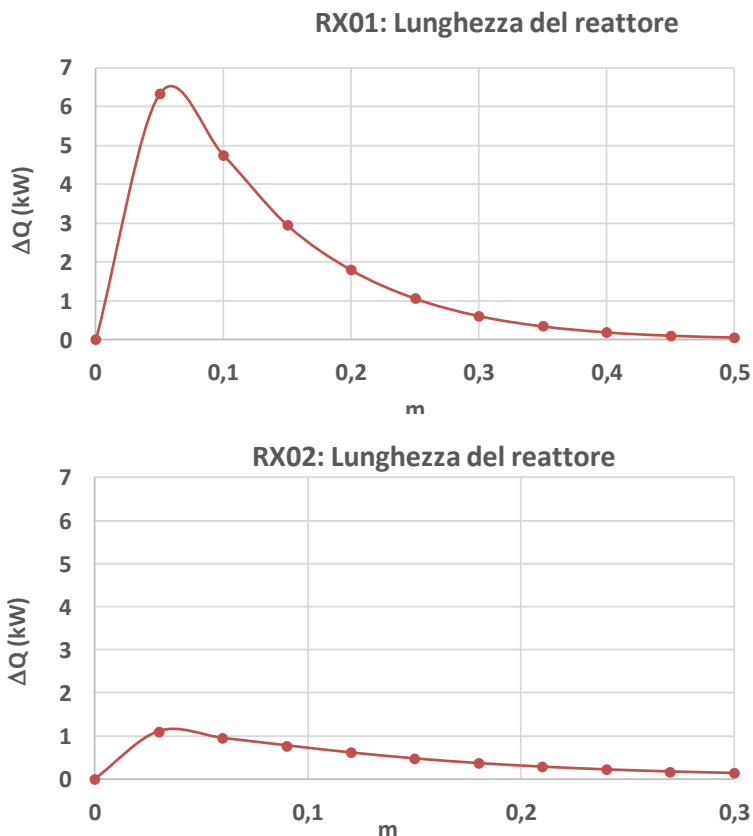


Figura 19: andamento del flusso di calore in funzione della lunghezza del reattore per il primo e secondo reattore

Testo alternativo: i grafici riportano l'andamento del flusso di calore in funzione della lunghezza del reattore per il primo e secondo reattore, l'andamento presenta un picco. Per il primo reattore si ha un valore massimo di circa 5 kW, che si sviluppa nei primi 20 cm del primo reattore.

4.6 Analisi al variare della GHSV

Al fine di analizzare il funzionamento del pilota in differenti condizioni operative si è variata la GHSV mantenendo identiche le dimensioni dei due reattori. Pertanto si è alimentato il primo reattore con una miscela composta da 0,5 Nm³/h di CO₂ e 2,5 Nm³/h di H₂ con una GHSV di 3000 h⁻¹

I grafici riportano i risultati come variazione di temperatura e composizione lungo l'asse dei due reattori. Come risulta evidente dal grafico la reazione si sviluppa principalmente nei primi 5 cm del reattore. A valle del primo reattore si perviene ad un gas con un contenuto di CH₄ su base secca di quasi l'86% vol. Il secondo reattore affina la conversione con un incremento di temperatura molto basso essendo minima la quantità di idrogeno e CO₂ da convertire.

Block PFR-REF:Temperature

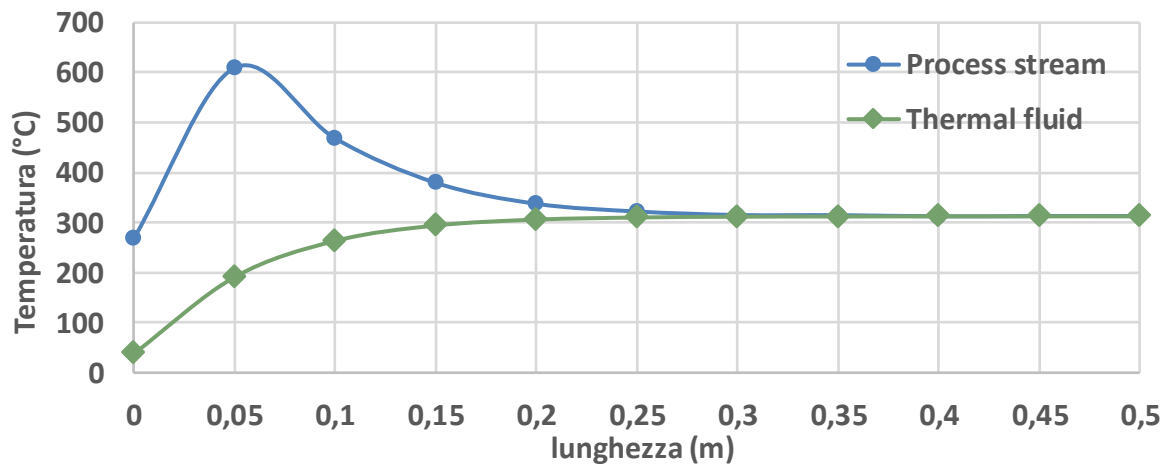


Figura 20: Profilo termico nel primo reattore PFR del fluido di processo e termovettore GHSV 3000 h⁻¹
Testo alternativo: la figura riporta il profilo della temperatura in funzione della lunghezza per il fluido di processo e per l'olio diatermico, l'andamento riporta un picco di temperatura a 600°C a circa 5 cm dall'ingresso per il fluido di processo, l'olio diatermico entra a 50 °C e si scalda fino a 250°C.

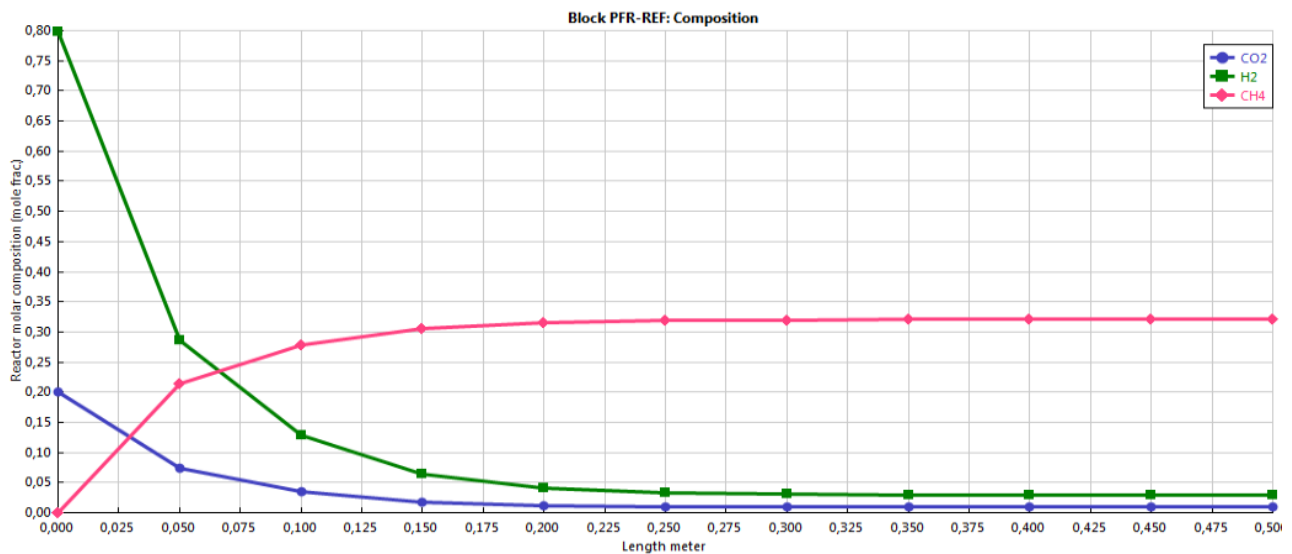


Figura 21: Andamento della composizione nel primo reattore PFR

Testo alternativo: la figura riporta il profilo delle composizioni del CH4, dell'H2 e della CO2 in funzione della lunghezza, l'andamento riporta un andamento decrescente per l'H2 da 0,8 a 0,03 e per la CO2 da 0,2 a 0,015 e crescente per il CH4 da 0 a 0,32.

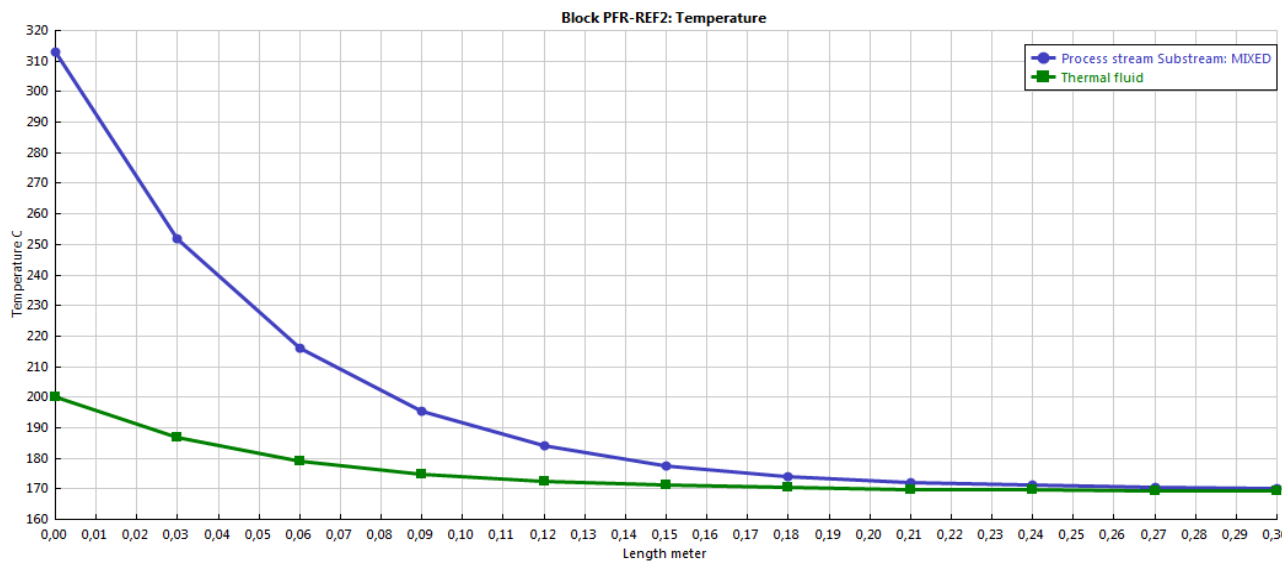


Figura 22: Profilo termico nel secondo reattore PFR del fluido di processo e termovettore GHSV 3000 h⁻¹
Testo alternativo: la figura riporta il profilo della temperatura in funzione della lunghezza per il fluido di processo e per l’olio diatermico, l’andamento riporta valori decrescenti per entrambi i fluidi da 312°C all’ingresso a 170°C all’uscita per il fluido di processo. L’olio diatermico presenta un andamento uguale ma con valori minori.

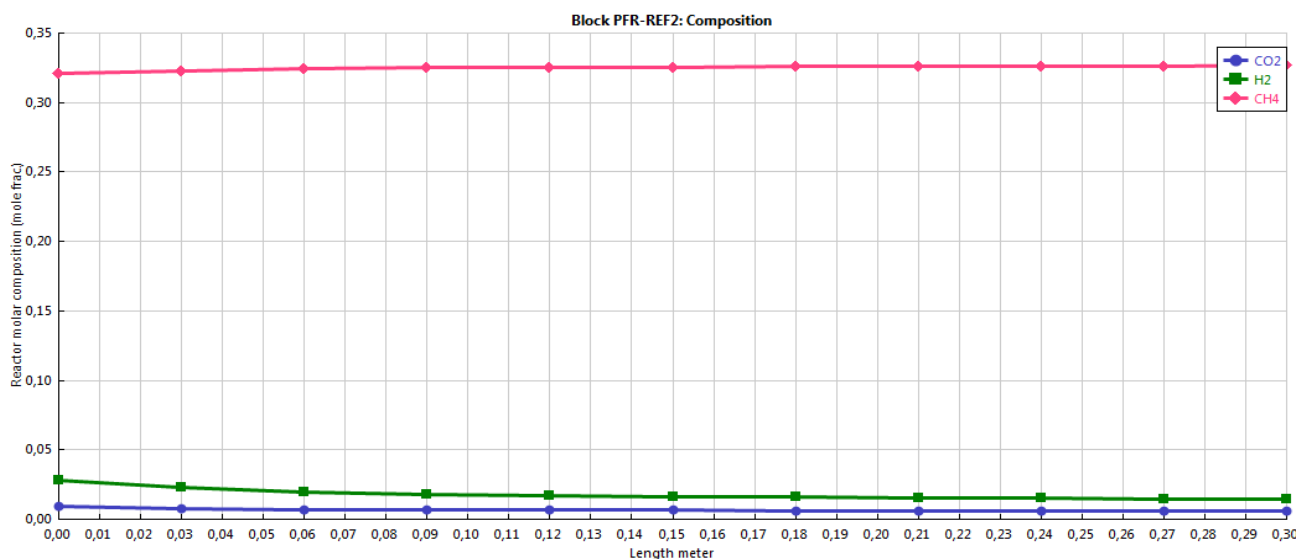


Figura 23: Andamento della composizione nel primo reattore PFR
Testo alternativo: la figura riporta il profilo delle composizioni del CH₄, dell’H₂ e della CO₂ in funzione della lunghezza, l’andamento riporta un andamento decrescente per l’H₂ da 0,25 a 0,015 e per la CO₂ da 0,01 a 0,008 e crescente per il CH₄ da 0,32 a 0,33

La tabella successiva riporta i risultati delle simulazioni condotte nelle differenti condizioni di GHSV. I risultati sono in linea con quanto riportato in letteratura [14] dove viene indicato che con il crescere della GHSV la conversione della CO₂ in metano diminuisce.

GHSV		5000 h ⁻¹	3000 h ⁻¹
Composizione su base secca uscita RX01			
CH ₄	% vol.	0,78	0,86
H ₂	% vol.	0,19	0,12
CO ₂	% vol.	0,03	0,02
Conversione X _{CO2}		0,97	0,98
Composizione su base secca uscita RX02			
CH ₄	% vol.	0,88	0,92
H ₂	% vol.	0,09	0,01
CO ₂	% vol.	0,03	0,07
Conversione X _{CO2}		0,57	0,40

Tabella 8: Risultati delle simulazioni dei due stadi di reazioni con differenti GHSV

Testo alternativo: la tabella riporta i risultati delle simulazioni per i due differenti valori di GHSV 5000h⁻¹ e 3000 h⁻¹. Per valori di GHSV di 5000h⁻¹ si ottiene una conversione della CO₂ di 0,97 a valle di RX01 una composizione finale di 0,88 % vol. di CH₄. Per valori di GHSV di 3000 h⁻¹ si ottiene una conversione della CO₂ di 0,98 a valle di RX01 una composizione finale di 0,92 % vol. di CH₄.

5 Conclusioni

Il presente rapporto tecnico riporta i risultati dello studio modellistico sviluppato con il codice di simulazione impiantistica Aspen Plus al fine di raccogliere informazioni utili alla progettazione del prototipo di produzione di metano (PtM) che si allestirà presso il C.R. Casaccia ed ad analizzare le performance operative dell'impianto.

Il reattore individuato da implementare nell'impianto PtM è stato della tipologia letto fisso (PFR), composto da un reattore tubolare tubo/mantello. Tale tipologia reattoristica si è scelta come la tipologia di reattore più idonea avendo una semplicità costruttiva, una semplicità d'uso, bassi costi di realizzazione e buone performance di scambio termico. Il reattore tubolare inoltre può operare sia in condizioni adiabatiche, che refrigerate e sarà possibile pertanto studiare il processo di metanazione in entrambe le condizioni operative, per valutarne i vantaggi e svantaggi di ciascuna delle due configurazioni. Infine mediante l'utilizzo del codice si è studiata la configurazione impiantistica composta da due stadi distinti di reazione, ipotizzando di allestire, all'interno del medesimo reattore, due zone reattive a due differenti valori di temperatura. Tale configurazione, operando nelle condizioni che favoriscono prima la cinetica e successivamente la termodinamica della reazione, permetterà di migliorare la resa in metano.

I risultati dell'attività di modellistica hanno consentito di valutare le condizioni operative più idonee, dal punto di vista termodinamico, del processo. Un successivo studio cinetico ha consentito di valutare l'incremento di temperatura lungo il letto reattivo per due tipologie di catalizzatori Nichel e Rutenio, dei quali le cinetiche reattive sono state implementate e validate nel modello del reattore a letto fisso tubolare del codice. Utilizzando tale implementazione e modello del codice, sono state analizzate le rese in condizioni adiabatiche, in condizioni refrigerate e le rese nella configurazione con doppio letto catalitico.

Lo studio del processo in condizioni adiabatiche ha fornito indicazioni sul quantitativo di vapore da inviare per evitare l'incremento di temperatura al di sopra dei 500°C. Lo studio in condizioni refrigerate ha consentito di analizzare il profilo di temperatura all'interno del letto e modulare mediante l'utilizzo dell'olio diatermico il picco che si verifica nei primi centimetri del letto.

Lo studio delle rese del doppio letto catalitico indicano una % vol. su base secca di CH₄ a valle del primo stadio pari al 78 % vol. e pari a 86 % vol. a valle del secondo stadio per una GHSV di 5000h⁻¹, percentuale che si incrementa nel caso di una GHSV di 3000h⁻¹ al 92 % vol. a valle del secondo stadio. I risultati dell'attività ed il codice messo a punto saranno utilizzati come supporto all'interpretazione dei dati provenienti dall'attività sperimentale effettuata successivamente sul prototipo PtG.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] Bassano C, Deiana P, Lietti L, Visconti CG. P2G movable modular plant operation on synthetic methane production from CO₂ and hydrogen from renewables sources. *Fuel* 2019;253:1071–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.074>.
- [2] Götz M, Lefebvre J, Mörs F, McDaniel Koch A, Graf F, Bajohr S, et al. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renew Energy* 2016;85:1371–90. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>.
- [3] Giovanna Bianchi. Confronto delle differenti tipologie di reattori di metanazione in condizioni di carico variabile tipiche del Power to Gas. Sapienza, 2020.
- [4] Mills GA, Steffgen FW. Catalytic Methanation. *Catal Rev* 1974;8:159–210. <https://doi.org/10.1080/01614947408071860>.
- [5] Rönsch S, Schneider J, Matthischke S, Schlüter M, Götz M, Lefebvre J, et al. Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel* 2016;166:276–96. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- [6] Champon I, Bengaouer A, Chaise A, Thomas S, Roger A-C. Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst. *J CO₂ Util* 2019;34:256–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.030>.
- [7] Porta A, Falbo L, Visconti CG, Lietti L, Deiana P BC. Analisi dello stato dell’arte delle cinetiche disponibili in letteratura per la reazione di metanazione in pressione. *Ric Di Sist Elettr* 2018.
- [8] Falbo L, Martinelli M, Visconti CG, Lietti L, Bassano C, Deiana P. Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Appl Catal B Environ* 2018;225:354–63. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.066>.
- [9] Lunde PJ, Kester FL. Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 1974;13:27–33. <https://doi.org/10.1021/i260049a005>.
- [10] Er-Rbib H. BC. Modeling and simulation of methanation catalytic reactor for renewable electricity storage,. *Chem Eng Trans* 2013;35:541–6. <https://doi.org/10.3303/CET1335090>.
- [11] Er-rbib H, Bouallou C. Modeling and simulation of CO methanation process for renewable electricity storage. *Energy* 2014;75:81–8. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.115>.
- [12] Gao J, Wang Y, Ping Y, Hu D, Xu G, Gu F, et al. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv* 2012;2:2358. <https://doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
- [13] Koschany F, Schlereth D, Hinrichsen O. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O). *Appl Catal B Environ* 2016;181:504–16. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.026>.
- [14] Lange F, Armbruster U, Martin A. Heterogeneously-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane using RuNi Bimetallic Catalysts. *Energy Technol* 2015;3:55–62. <https://doi.org/10.1002/ente.201402113>.

7 Abbreviazioni ed acronimi

CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor
GHSV	Gas Hour Space Velocity
PFR	Plug Flow Reactor
PtG	Power To Gas
SNG	Synthetic Natural Gas
PtM	Power to Methane