



Ricerca di Sistema elettrico

Progettazione e avvio della realizzazione di un prototipo con metanazione catalitica e elettrolizzatore

Paolo Deiana, Claudia Bassano

Report RdS/PTR2020/192

PROGETTAZIONE E AVVIO DELLA REALIZZAZIONE DI UN PROTOTIPO CON METANAZIONE CATALITICA E ELETTROLIZZATORE

Paolo Deiana, Claudia Bassano 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” (PTG)

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	5
2 INTRODUZIONE	7
3 STATO DELL'ARTE	8
3.1 L'ELETTROLISI	8
3.1.1 <i>Elettrolizzatore alcalino con membrana a scambio protonico (AEL)</i>	10
3.1.2 <i>L'elettrolizzatore a membrana (PEM)</i>	10
3.1.3 <i>Celle elettrolitiche a ossido sodico (SOEC)</i>	10
3.2 LA METANAZIONE	11
3.2.1 <i>Le principali tipologie dei reattori di metanazione</i>	12
3.3 LA METANAZIONE BIOLOGICA	17
4 INDIVIDUAZIONE DELLA TIPOLOGIA DI REATTORE E DELLA CONFIGURAZIONE IMPIANTISTICA	18
5 L'IMPIANTO PROTOTIPALE PTG	20
5.1 SEZIONE DI GENERAZIONE DELL'IDROGENO	20
5.2 SEZIONE DI METANAZIONE.....	26
5.3 INTEGRAZIONI DEL POWER TO METHANE CON ALTRI PROCESSI	27
6 CONCLUSIONI.....	28
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	29
8 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	29

Sommario

Vengono nel presente rapporto descritte le attività relative allo studio e all'analisi dei processi di produzione di metano sintetico da idrogeno elettrolitico e anidride carbonica, svolte per dare avvio alla progettazione ed iniziale realizzazione di un impianto prototipale che consentirà di studiare sperimentalmente, in taglia significativa, il processo di sintesi di metano green in una configurazione Power To Gas.

Diverse sono le configurazioni impiantistiche utilizzabili per realizzare un'efficace conversione dell'anidride carbonica e dell'idrogeno in metano sintetico nel processo di metanazione catalitica con rese tali da rispettare le specifiche della rete gas. La principale problematica del processo di metanazione è spesso derivata dalla criticità relativa alla rimozione del calore, che non sempre consente di realizzare la conversione in un singolo reattore.

Focalizzandosi sulla reazione di metanazione e sulle differenti tipologie di reattori è stata svolta un'attività di studio che ha consentito di individuare tra gli altri il reattore a letto fisso multi-tubolare (sia adiabatico che refrigerato) come la tipologia di reattore più idoneo alla realizzazione del processo stante la sua intrinseca semplicità costruttiva, economicità realizzativa, ottima usabilità accompagnata da buone performance di scambio termico.

È stata in quest'ambito avviata la progettazione e la realizzazione di un impianto prototipale composto da una sezione di produzione dell'idrogeno costituita da un elettrolizzatore della tipologia alcalina di taglia 24 kWe e da una sezione di metanazione da 1 Nm³/h di metano prodotto.

Una volta completato, il prototipo opportunamente strumentato e collaudato, consentirà il testing di diverse configurazioni impiantistiche del processo Power to Gas nelle diverse fasi di avviamento, shut-down, stand-by e idle e fornirà dati sperimentali utili alla validazione ed al tuning dei modelli di simulazione.

Il processo di metanazione catalitica implementato all'interno dell'applicazione Power to Gas (PtG) 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 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.

L'attività è stata finalizzata all'individuazione delle prestazioni e all'integrazione delle tecnologie PtG con processi potenzialmente sinergici (recupero dell'acqua di condensa, utilizzo del calore/vapore, dell'ossigeno...) e altre tecnologie di accumulo energetico.

La metanazione di CO₂ è una reazione fortemente esotermica di conseguenza un aspetto importante nella progettazione del reattore di metanazione è quello di realizzare un buon controllo della temperatura per evitare un aumento della temperatura all'interno del letto del catalizzatore che limita la conversione termodinamica della CO₂ e può danneggiare localmente sia il catalizzatore che il reattore. Per questo motivo

gli approcci possibili alla configurazione di questo tipo di processo si differenziano principalmente per la gestione dello smaltimento del calore prodotto. Nella fattispecie le soluzioni più praticate prevedono: serie di reattori a letto fisso adiabatici con raffreddamenti intermedi con eventualmente la presenza del ricircolo dei prodotti, serie di reattori a letto fisso raffreddati, reattori a letto fluidizzato, reattori strutturati e reattori trifase.

I reattori a letto fisso (del tipo plug flow) sono i più diffusi per questo tipo di applicazione per la loro semplicità di funzionamento ed economicità, questi possono essere del tipo adiabatico o raffreddati. Ciascuna di queste due tipologie di reattori presenta vantaggi e svantaggi sia di tipo tecnico che di tipo economico. In questo contesto è stato fatto un progetto di massima ed è stata avviata la realizzazione di un prototipo che consentirà di testare le diverse configurazioni per indagare gli aspetti caratterizzanti il processo nella sua applicazione Power To Gas.

L'impianto è equipaggiato con un elettrolizzatore in modo da poter verificare il funzionamento dell'intero processo. Altresì è composto da un reattore metanatore mono-tubolare con più stadi di letti catalitici e possibilità di operare a temperature del letto differenti, verrà progettato in dettaglio e realizzato nella prossima annualità con l'ottica della replicabilità su scala industriale. L'impianto risultante dall'insieme di due container ISO20 è del tipo mobile con la possibilità di essere collocato anche presso siti industriali potenziali utilizzatori della tecnologia.

2 Introduzione

Nell'ambito delle tecnologie di energy storage, il Power to Gas (PtG) prevede la conversione del surplus di energia elettrica in idrogeno o metano, consentendo uno stoccaggio di tipo chimico operando una trasformazione del vettore energetico. Una possibilità è quella di utilizzare l'energia elettrica in eccesso per alimentare un elettrolizzatore per produrre dall'acqua idrogeno che può essere stoccato e/o utilizzato in utenze di diverso tipo.

Un'altra possibilità è quella di proseguire nel processo e far reagire l'idrogeno prodotto con un gas ad elevata concentrazione di CO₂ (e/o CO) mediante la reazione di metanazione, per dar luogo alla produzione di gas naturale sintetico (SNG), che può essere a sua volta stoccato e/o utilizzato in vario modo (processo Power To Methane PtM).

Il processo di accumulo chimico è composto da più fasi. A queste corrispondono diverse tecnologie e prodotti con differenti mercati di destinazione e differenti utilizzatori finali (usi termici, mobilità, iniezione in rete...). I singoli componenti di un impianto risultano in generale caratterizzati da una maturità tecnologica di tipo commerciale (essendo tecnologie ampiamente diffuse in ambito industriale). Non si può dire la stessa cosa per l'insieme che costituisce l'applicazione Power to Gas a causa della forte variabilità temporale della disponibilità dell'energia elettrica di alimento. È, infatti, essenziale che ciascuno di questi componenti (elettrolizzatori, buffer, reattori di metanazione...) possa operare in condizioni di forte dinamicità con una ridotta diminuzione delle efficienze. Questo richiede degli adeguamenti della tecnologia che può essere considerata ad un livello tecnologico con differenti valori di TRL, a seconda della tecnologia.

Tra i vari componenti della filiera, il funzionamento in dinamico e l'accoppiamento tra le singole sezioni impiantistiche risultano di certo aspetti da indagare. In generale per consentire di migliorare le prestazioni dell'impianto e rispettare le specifiche della rete gas si possono ipotizzare nuovi concetti di processo e nuove configurazioni di reattori che ottimizzino anche il funzionamento nelle diverse fasi di avviamento, shut-down, stand-by e idle.

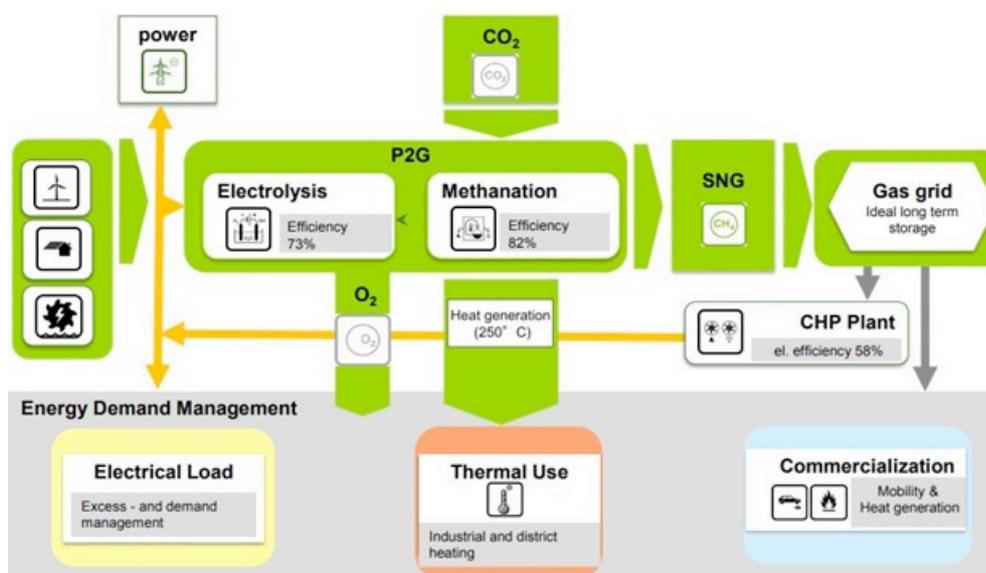


Figura 1: Integrazione della rete elettrica con la rete gas attraverso la tecnologia Power to Methane

3 Stato dell'arte

Il PtM ovvero la conversione in metano della CO₂ e dell'idrogeno prevede più step come indicato nella figura successiva. Pertanto il processo PtM è composto dall'integrazione di più tecnologie. L'SNG prodotto 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 impianti di gas naturale. Il rispetto delle specifiche di rete è un prerequisito necessario per l'immissione nella rete gas.

Attraverso tale impianti come si evince dalla precedente Figura 1 si integrano la rete elettrica e la rete gas in un'ottica di sector coupling.

Le tecnologie più utilizzate per l'elettrolisi sono quella alcalina e quella PEM. Entrambe operano a temperature minori di 80°C e pressioni dell'ordine dei 25 bar con efficienze dell'ordine del 60%. La direzione dello sviluppo prevede migliorate efficienze e pressioni operative. Nel caso poi si operi ad alta temperatura è possibile utilizzare in parte anche energia termica in alimento (SOEC).

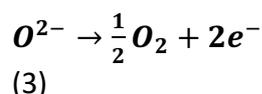
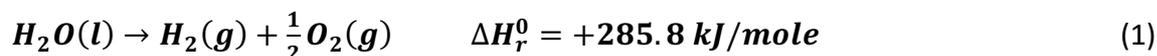
La metanazione chimica, conosciuta a partire dai primi del 900, è una tecnologia matura e commercialmente disponibile. I reattori operano tipicamente a temperature comprese nel range 200-550°C e a pressioni fino a 30 bar. La reazione richiede catalizzatori a base di nichel, cobalto, rutenio e rodio, supportati principalmente da ossidi.

Un'ulteriore possibilità è data dall'utilizzo del processo biologico. Nella metanazione biologica microorganismi di tipo archea sintetizzano il metano. Il processo avviene in soluzione acquosa a temperature comprese tra 40°C e 70°C. I reattori più comunemente impiegati sono del tipo a miscelamento. In questa tipologia di processo la fase limitante è il trasferimento dei gas reagenti nella fase liquida; pertanto generalmente il processo avviene a pressioni maggiori di quell'atmosferica. Attualmente lo stato di sviluppo della metanazione biologica è a livello di laboratorio, anche se esiste però qualche applicazione in impianti dimostrativi (BioCat – Elettroachea, taglia 1 MWe).

Le rese del processo, in termini di contenuto energetico del prodotto, sono dell'ordine del 60-70% nel caso ci si fermi alla produzione di idrogeno elettrolitico e arrivano al 45-50% nel caso si arrivi fino alla produzione di metano di sintesi.

3.1 L'elettrolisi

L'elettrolisi dell'H₂O al fine di ottenere H₂ e O₂ (1), è una reazione elettrochimica che può essere suddivisa in due step. Al catodo carico negativamente avviene la reazione di riduzione (2), mentre l'ossidazione avviene all'anodo carico positivamente (3).



Per il calcolo dell'equilibrio, l'energia libera di Gibbs ΔG_r^0 è espressa dalla tensione della cella di equilibrio (4), dove n è il numero di elettroni trasferiti (espresso in moli) e F è la costante di Faraday.

$$\Delta G_r^0 = nFE_v^0 \quad \Delta G_r^0 = +237.1 \text{ kJ/mole} \quad (4)$$

A causa della sua non spontaneità, questo processo richiede un grande apporto energetico esterno e l'effettivo consumo di energia dipende dalla temperatura e dalla pressione a cui è effettuato il processo: la temperatura favorisce la reazione di elettrolisi. In un elettrolizzatore ideale, la produzione di idrogeno è proporzionale alla corrente che fluisce nel dispositivo (legge di Faraday): per questo motivo, si preferirebbe un'alta densità di corrente, in modo da raggiungere valori di corrente elevati per le piccole superfici cellulari. Il costo d'investimento, operativo e consumi energetici più elevati sono associati a questo step (circa 70-80% del costo di investimento totale).

Le tecnologie di elettrolisi attualmente più diffuse con valori di maturità commerciale differenti sono: elettrolizzatore alcalino (AEL), membrana elettrolita polimerica (PEM) e l'elettrolizzatore ad ossido solido (SOEC) (Figura 2).

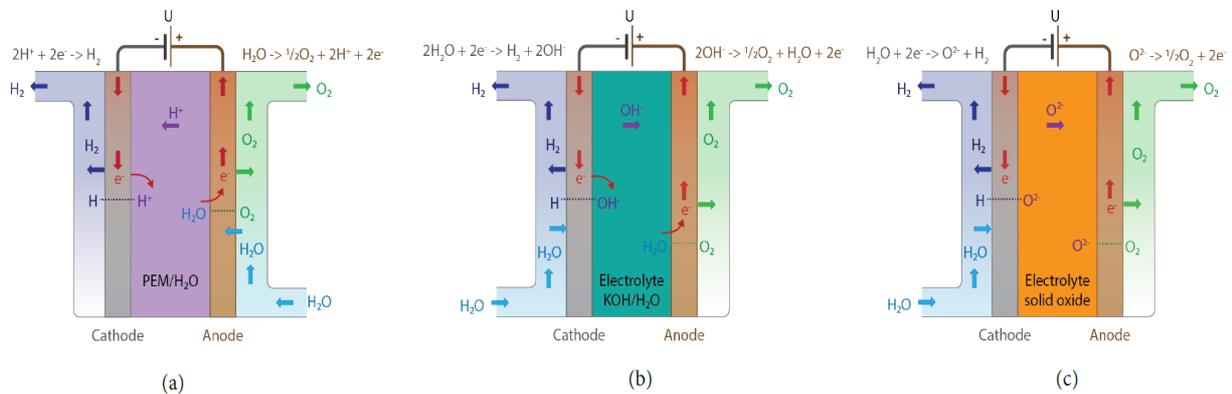


Figura 2: Schema funzionale delle tre tipologie di elettrolizzatori a) PEM; b) AEL; c) SOEC [1]

I principali aspetti da indagare per le tecnologie di elettrolisi sono in generale: l'efficienza, la vita utile e la capacità di flessibilità in funzione del carico elettrico transiente. I parametri operativi chiave dei tre elettrolizzatori sono riassunti nella seguente tabella [2] [3]

Parametro/Tipologia elettrolizzatore	Alcalino	PEM	SOEC
Stato di sviluppo	Commerciale	Commerciale	Commerciale
Produzione di H ₂ Sm ³ /h	<1400	< 400	40 (150 kWe)
Elettrolita	Soluzione alcalina	Membrana polimerica (Nafion)	ZrO ₂ ceramica dopata con Y ₂ O ₃
Ione	OH ⁻	H ₃ O ⁺ /H ⁺	O ²⁻
Temperatura della cella ° C	60-90	20-80	700-900
Consumi specifici nominali kWh/m ³ H ₂	5-5.9	5-6.5	3.7-3.9
Tempi di avviamento a freddo	< 60 minuti	< 10 minuti	ore
Flessibilità di carico (% sul carico nominale)	20-100	0-100	-100-100
Pressione (bar)	< 30	<60	<15
Vita dello Stack (h)	55000-120000	60000-100000	<20000

Tabella 1: Elenco dei parametri caratteristici dei principali elettrolizzatori con maturità commerciale.

3.1.1 Elettrolizzatore alcalino con membrana a scambio protonico (AEL)

L'elettrolisi alcalina (Figura 2 b) è la tecnologia più matura e ben compresa, nonché disponibile in commercio da decenni. In AEL come elettrolita viene utilizzata una soluzione alcalina acquosa (KOH o NaOH), che funziona in atmosfera o sotto pressione elevata. Gli elettrolizzatori alcalini pressurizzati hanno un'efficienza inferiore e producono un prodotto di purezza inferiore rispetto a quelli atmosferici. Tuttavia, il vantaggio principale di AEL pressurizzato rispetto ad AEL atmosferico è che produce idrogeno compresso (sia per l'iniezione di rete che per un ulteriore utilizzo) con un apporto energetico aggiuntivo [2]. Questo è il risultato del fatto che la riduzione dell'efficienza elettrica dell'elettrolisi con aumento della pressione è inferiore all'energia necessaria per comprimere l'idrogeno prodotto.

Inoltre, gli elettrolizzatori AEL possono funzionare tra il 20 e il 100% della capacità di progettazione, fino ad un funzionamento in sovraccarico del 150%, e questa finestra operativa li rende una buona scelta per sistemi come PTG che sono accoppiati con alimentatori intermittenti e fluttuanti.

Tuttavia, il più grande svantaggio è che gli elettroliti utilizzati sono altamente corrosivi, quindi richiedono alti costi di manutenzione, richiedendo una revisione generale del sistema ogni 7-12 anni. La durata prevista per un elettrolizzatore alcalino è attualmente di circa 30 anni, che è elevata se comparata con gli altri tipi, e il costo si aggira attorno a 1000 €/kWh.

3.1.2 L'elettrolizzatore a membrana (PEM)

PEM rappresenta una tecnologia relativamente nuova, dato che nel 1978 è apparso il primo elettrolizzatore commerciale disponibile. La tecnologia si basa su membrane polimeriche solide a scambio protonico che fungono da elettrolita e permettono il passaggio di protoni H⁺ dall'anodo al catodo. A causa del regime acido fornito dalla membrana di scambio protonico, i materiali nobili (sostanzialmente metalli del gruppo del platino) sono stati adottati con successo come catalizzatori.

I principali vantaggi dell'elettrolizzatore a membrana includono avvio a freddo più rapido, maggiore flessibilità, permettendo di lavorare con capacità tra lo 0-100% di quelle nominali, e migliore accoppiamento con sistemi dinamici e intermittenti. Inoltre, consentono di produrre un idrogeno purissimo (> 99,99%), senza la necessità di ulteriori apparecchiature di depurazione.

Tuttavia, questa tecnologia è attualmente più costosa degli altri sistemi, a causa dei costi per la membrana e l'uso di un catalizzatore nobile-metallo. Inoltre, è una soluzione che ha basse aspettative di vita (tra i 5 e i 20 anni).

3.1.3 Celle elettrolitiche a ossido sodico (SOEC)

L'elettrolisi dell'ossido solido (nota anche come elettrolisi ad alta temperatura) è la tecnologia di elettrolisi sviluppata più di recente e ancora in fase di laboratorio. Nel SOEC (figura 2.6 c), ZrO₂ drogato con l'8% molare Y₂O₃ è usato come elettrolita, che ad alte temperature è altamente conduttivo per gli ioni ossigeno (vettore di carica) e ha una buona stabilità termica e chimica [4]. L'alta temperatura riduce la tensione della cella di equilibrio e quindi la domanda di elettricità, ma la richiesta di calore aumenta all'aumentare della temperatura. La bassa domanda di elettricità è il vantaggio significativo dei sistemi SOEC.

Le maggiori sfide per questo elettrolizzatore sono la rapida degradazione del materiale e la stabilità limitata a lungo termine, entrambe dovute al funzionamento ad alta temperatura [4]. Inoltre, il livello di temperatura elevata indica che il prodotto uscente dall'elettrolizzatore è una miscela di idrogeno e vapore e richiede un ulteriore trattamento, aumentando così ulteriormente i costi. In più, i sistemi SOEC non sono stabili rispetto a fonti di energia fluttuanti e intermittenti, essendo stati sviluppati per lavorare in continuo.

3.2 La metanazione

La rimozione del calore è la principale problematica della reazione di metanazione poiché l'innalzamento di temperatura non consente di realizzare la conversione a specifiche di rete gas in un singolo reattore.

Di conseguenza le configurazioni impiantistiche possono essere composte da: 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.

La metanazione può essere effettuata sia in reattori biologici che catalitici (Figura 2).

I reattori di metanazione catalitici lavorano generalmente a temperature comprese tra 200°C e 550°C e con pressioni tra 1 e 60 bar [2].

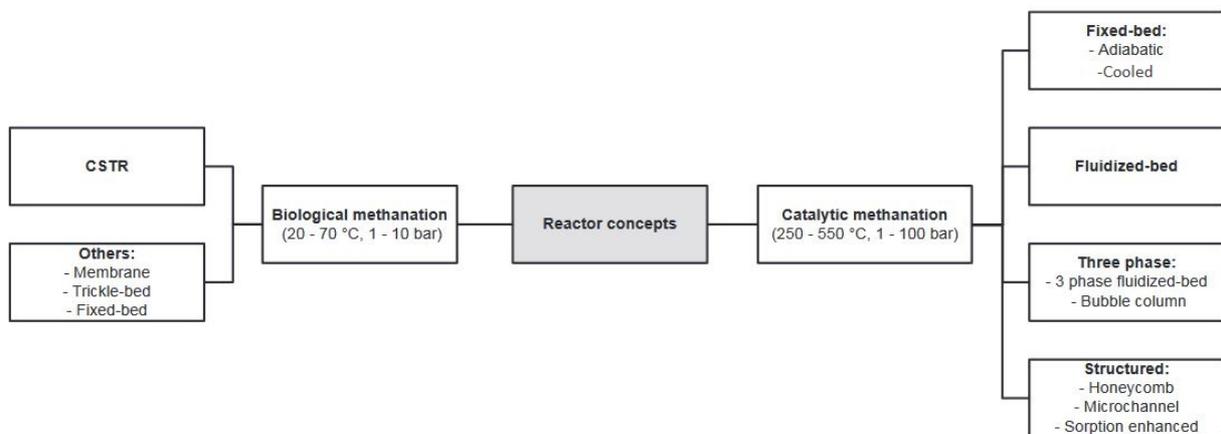


Figura 3: Tipologia di reattori per metanazione catalitica o biologica [2]

Poiché la reazione di metanazione è un processo fortemente esotermica risulta necessario realizzare un accurato controllo della temperatura all'interno del reattore per evitare limitazioni termodinamiche e la sinterizzazione del catalizzatore.

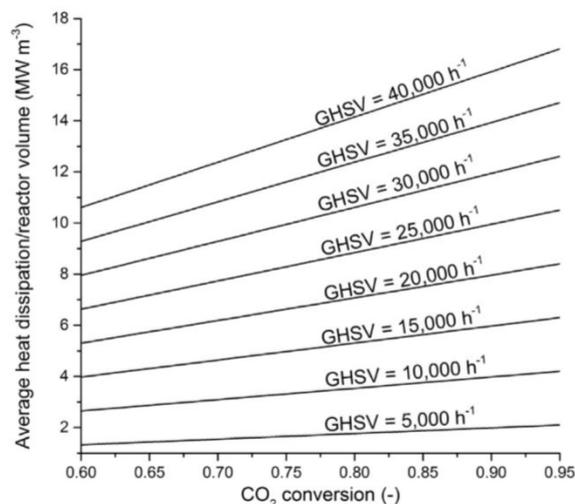


Figura 4: flusso di calore medio dissipato sul volume del reattore in funzione della conversione di CO₂ a diverse GHSV con composizione iniziale dell'80% di H₂ e 20% di CO₂, a 300 ° C.

La Figura 4 mostra il flusso di calore medio dissipato sul volume del reattore nel processo in funzione della conversione di CO₂ a diverse velocità spaziali orarie del gas (GHSV), con composizione iniziale dell'80% di H₂ e 20% di CO₂, a 300 °C [5]. Se ne deduce che il controllo della temperatura e la dissipazione del calore sono fattori fondamentali per la progettazione di un reattore

3.2.1 Le principali tipologie dei reattori di metanazione

Diverse configurazioni reattoristiche sono state adottate per la metanazione suddivise in base a come il catalizzatore è inserito all'interno del reattore: reattori a letto fisso, a letto fluidizzato, trifase e strutturati: reattori monoliti, con micro-canali, a membrana e potenziati dall'assorbimento [5] (la Figura 4 ne rappresenta alcuni).

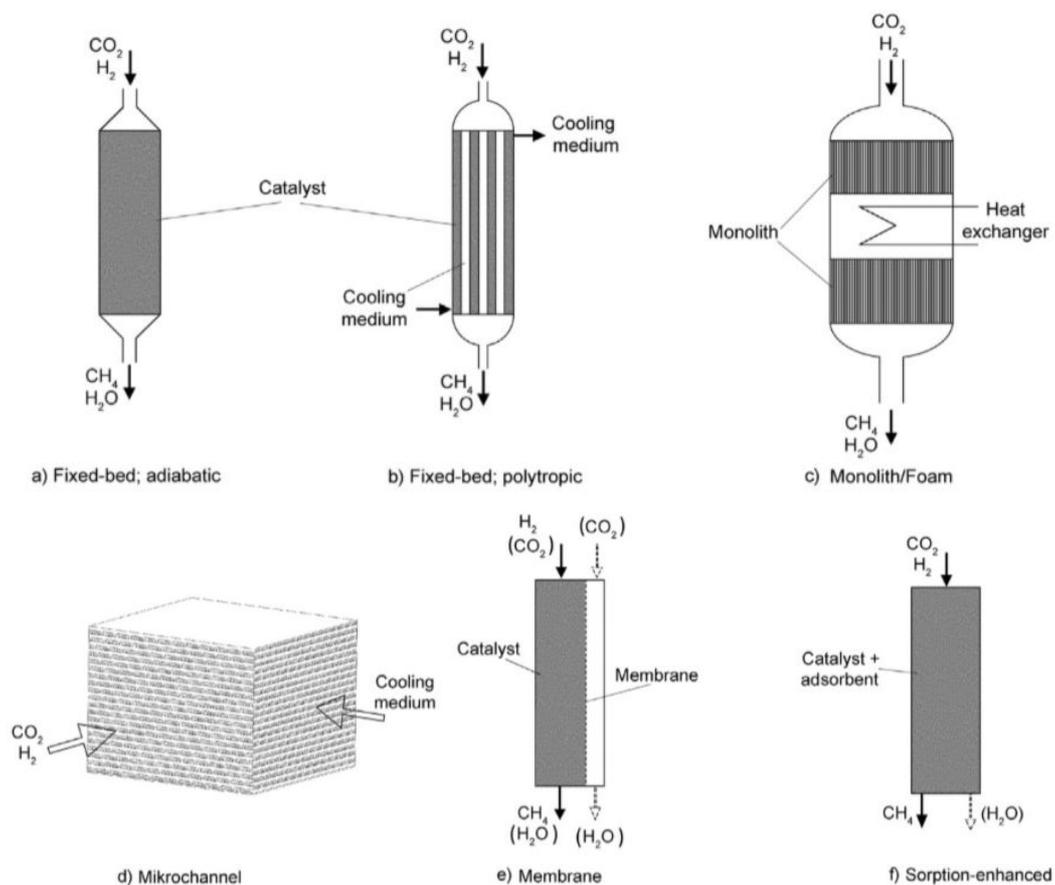


Figura 5: Rattori di metanazione a) adiabatico a letto fisso; b) politropico a letto fisso; c) monolita; d) a microcanali; e) a membrana; f) potenziato dall'assorbimento [5].

I reattori a letto fisso sono costituiti da un insieme di tubi, posti in parallelo, nei quali il catalizzatore è imballato in letti statici attraverso cui il gas passa. Questa configurazione è quella maggiormente utilizzata per la metanazione in quanto garantisce un contatto abbastanza uniforme tra le particelle di catalizzatore ed il gas e sono possibili lunghi tempi di permanenza. Questi possono lavorare in condizioni adiabatiche o essere raffreddati (politropici).

Reattori adiabatici

Gli adiabatici sono tipicamente costituiti da più reattori (2-5) posti in serie con raffreddamenti intermedi per riportare i gas di processo alla temperatura di ingresso desiderata al fine di ottenere un'elevata conversione di CO₂ (Figura 6 a). Utilizzando un solo reattore, la conversione massima sarebbe quella di equilibrio alle condizioni di uscita del reattore (pressione e temperatura), l'adozione di più stadi inter refrigerati permettono di ottenere l'effetto mostrato nella Figura successiva.

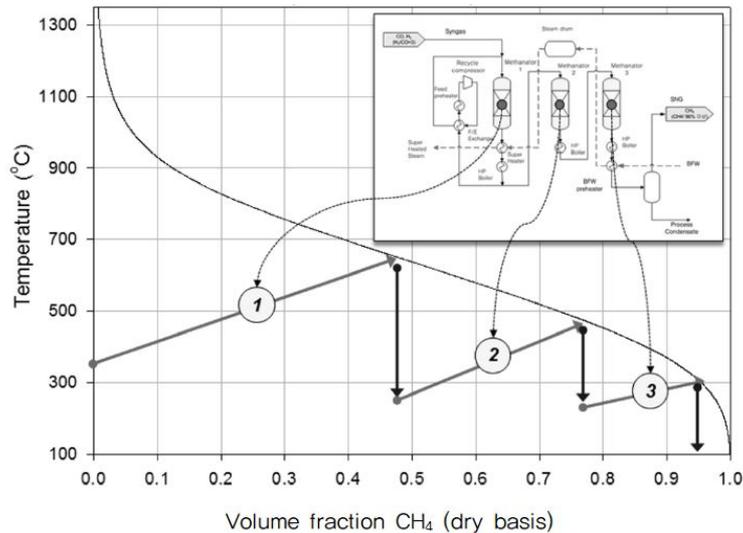


Figura 6: Frazione di metano all'equilibrio in funzione della temperatura per una configurazione di reattori a letto fisso adiabatici con raffreddamenti intermedi.

I raffreddamenti intermedi sono solitamente seguiti da un separatore per togliere l'acqua prodotta prima di reimmettere i reagenti nel successivo reattore. Questi sono sistemi relativamente semplici ed economici, dove il processo di metanazione può essere eseguito con GHSV elevate con produzione di vapore a media pressione attraverso i raffreddamenti intermedi.

Tuttavia, questa configurazione presenta una scarsa flessibilità rispetto ad un'alimentazione variabile e il rischio di avere *hot spot* all'interno che implicano le problematiche sopracitate, legate al controllo della temperatura.

Reattori raffreddati

Nel design politropico o raffreddati vengono utilizzati dei reattori Shell&Tube composti da tubi posti in parallelo all'interno dei quali vengono inseriti i pellet di catalizzatori. Lato mantello viene inviato un fluido per il raffreddamento, acqua (con produzione di vapore) o olio termico (Figura 5 b). Mentre il numero di tubi paralleli è determinato dalla velocità di produzione richiesta, il diametro dei tubi viene scelto in modo che corrisponda all'area di scambio termico richiesta. Anche in questa configurazione possiamo avere più reattori (meno della soluzione adiabatica) con separazione e allontanamento dell'acqua tra l'uno e l'altro. Rispetto ai reattori adiabatici, presentano gradienti di temperatura più bassi, pseudo isotermi, che portano ad un aumento della durata del sistema e ad un certo grado di flessibilità. I reattori raffreddati hanno invece un design più complesso, quindi maggiori costi capitali, ma consentono un controllo della temperatura più

efficace e una configurazione impiantistica più semplice (massimo due reattori). Tuttavia, i reattori politropici sono più costosi e relativamente complessi.

Per ottimizzare i sistemi a letto fisso in termini di numero di reattori e gestione del calore, possono essere adottate diverse misure tecniche:

- ricircolo di una parte del gas prodotto in testa al reattore o diluendo i reagenti con vapore acqueo;
- alimentazione parziale dei reagenti in diversi punti lungo il reattore;
- diluizione del letto del catalizzatore con particelle inerti.

Reattori a letto fluidizzato

I reattori a letto fluidizzato sono costituiti da particelle fini di catalizzatore tenute in sospensione dal gas. Queste assicurano un'efficace rimozione del calore per cui è possibile utilizzare un solo reattore al posto di una cascata. Tuttavia, questa configurazione presenta lo svantaggio che la fluidizzazione delle particelle di catalizzatore provoca un elevato stress meccanico delle particelle e delle pareti del reattore, portando alla perdita di catalizzatore e a una durata del reattore breve.

Reattori trifase

Il trifase sono generalmente reattori in sospensione riempiti con una fase liquida (ad esempio oli per trasferimento di calore come il dibenziltoluene) in cui particelle di catalizzatore fine vengono sospese a causa del flusso di gas. La presenza della fase liquida con elevata capacità termica consente un controllo della temperatura efficace e accurato: il calore della reazione può essere completamente rimosso e il reattore può funzionare quasi in condizioni isoterme, portando a una semplice progettazione del processo [2].

Reattori monolitici

I reattori monolitici (Figura 4.c) sono realizzati con materiali ceramici o metallici. La ceramica è fragile, mentre il metallo presenta problemi nel rivestirlo con il catalizzatore. Questi reattori presentano i vantaggi di un'elevata superficie specifica del catalizzatore, una piccola caduta di pressione e un breve tempo di risposta. Tuttavia, sono caratterizzati da una potenziale distribuzione del gas non uniforme e quindi minore efficacia, e difficoltà nell'installazione su larga scala industriale.

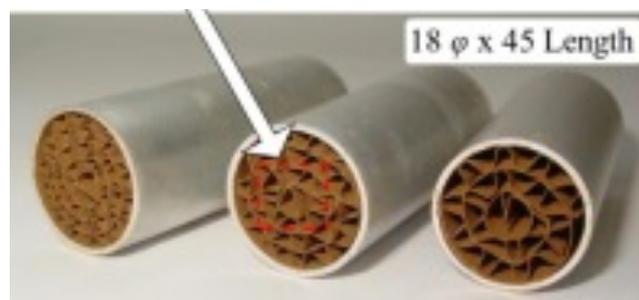


Figura 7: Reattore monolita del tipo honeycomb Ni/CeO₂ [6]

Reattori a membrana

I reattori a membrana (Figura 4 e) combinano la reazione con la separazione, per aumentare la conversione dell'anidride carbonica, o la reazione con l'alimentazione laterale, per migliorare il controllo della temperatura. È stata testata sperimentalmente sia una membrana permselectiva all'acqua per aumentare la conversione di CO₂, sia un'alimentazione laterale della CO₂ attraverso una membrana per migliorare il

controllo della temperatura [5]. La rimozione dell' H_2O durante il processo sposta l'equilibrio verso i prodotti, in modo da produrre una maggiore quantità di metano. Mentre, l'aggiunta di anidride carbonica in diversi punti nel reattore porta alla distribuzione del calore di reazione lungo il reattore e quindi un miglior controllo della temperatura. Il principale svantaggio di questi reattori riguarda il costo delle membrane e la loro necessità di essere sostituite a intervalli regolari.

Reattori a micro-canali

I reattori a microcanali (Figura 4.d) hanno il vantaggio di una migliore idrodinamica che sopprime la formazione di punti caldi e quindi la disattivazione dei catalizzatori. Inoltre, il loro elevato rapporto tra superficie catalizzatore e volume del reattore offre un volume del reattore relativamente piccolo. Tuttavia, questi sono sistemi monouso; in altre parole, se il catalizzatore viene disattivato irreversibilmente, l'intero reattore deve essere sostituito poiché il catalizzatore viene fissato sulla superficie interna del reattore.

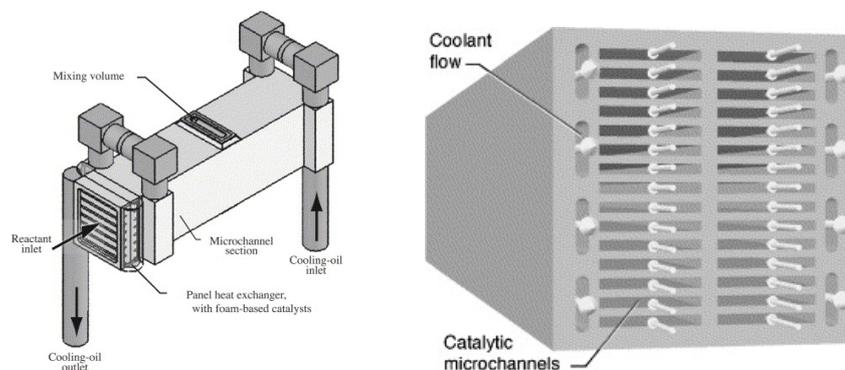


Figura 8: Esempio di un reattore a microcanali [7]

Reattori membrana e assorbimento

I reattori potenziati dall'assorbimento (Figura 6.f) si basano sullo stesso principio di quelli a membrana, ovvero la rimozione dei prodotti attraverso l'utilizzo di un adsorbente e un catalizzatore. Difatti attraverso la selettività dell'adsorbente si arriva a ottenere una conversione della CO_2 anche del 100% [5]. L'adsorbente caricato viene quindi periodicamente rigenerato in situ sfruttando variazioni pressione o oscillazioni termiche, in modo che possa essere riutilizzato. Sebbene questa soluzione offra vantaggi interessanti come un'efficienza relativamente elevata e nessuna necessità di condensazione dell'acqua dopo la metanazione, è un concetto complicato e potrebbe avere una vita breve a causa dei cicli di rigenerazione. Questa soluzione, insieme ai microcanali, rappresentano uno sviluppo dei reattori a letto fisso.

Le soluzioni reattoristiche devono essere operativamente flessibili al fine di consentire il funzionamento a diversi livelli di carico. Di seguito si riportano i maggiori vantaggi e svantaggi delle configurazioni analizzate.

Oltre alla classificazione, i reattori possono essere suddivisi in base al profilo di temperatura che si ottiene al loro interno. Questo tipo di classificazione risulta estremamente utile dal momento che il controllo della temperatura è il fattore chiave nella progettazione. Si possono suddividere i profili di temperatura come in adiabatico, isoterma e politropico.

Tabella 2: Vantaggi e svantaggi delle diverse configurazioni di reattori.

Reattore	Benefici	Svantaggi
Letto fisso adiabatico	Sistema semplice, bassi CAPEX	Hot spots; idoneità minore nei transitori
Letto fisso refrigerato	Sistema più complesso	Gestione del calore
Monoliti	Alta superficie specifica di catalizzatore, basse perdite di carico	Limiti nello scale up, maggiore fragilità per i monoliti ceramici
Microcanali	Buon trasferimento di calore	Utilizzo singolo, limiti nello scale-up
Membrana	Controllo della temperatura buono, alta conversione della CO ₂	Alti costi e sostituzione delle membrane.
Reattori membrana e assorbimento	Quasi una conversione della CO ₂ del 100 %, relativamente bassa pressione operativa	Processo discontinuo, necessità di rigenerare

Tra le tipologie elencate sopra gli adiabatici sono principalmente reattori a letto fisso, caratterizzati da un distinto punto caldo nel retore e temperature di uscita abbastanza elevate.

Dal momento che il catalizzatore sopporta una temperatura massima di 700°C, ricircoli o immissioni di vapore si rendono necessari in questa configurazione; idealmente i reattori isotermi sono i trifase e quelli a letto fluidizzato, dove il processo avviene a una temperatura tale da assicurare la conversione completa dell'anidride carbonica. I vantaggi dell'isotermo consistono nel richiedere un minor numero di stadi, rispetto all'adiabatico, gli effetti termici sul catalizzatore si riducono e la progettazione del reattore è piuttosto semplice.

Tuttavia, gli inconvenienti sono rappresentati dal limite sulla velocità di reazione, dato dalle condizioni isoterme, e un significativo consumo di catalizzatore per attrito, soprattutto nella configurazione fluidizzata;

I reattori politropici sono generalmente a letto fisso e strutturati raffreddati (ad esempio microcanali o monolitici) e presentano un punto caldo vicino all'ingresso del reattore. Rispetto ai reattori adiabatici, la temperatura del punto caldo è significativamente inferiore e il gas prodotto lascia il reattore a temperature moderate (generalmente dell'ordine dei 300 °C).

Per questi motivi, i politropici combinano i vantaggi dei reattori isotermici e adiabatici: il punto caldo moderato porta a un aumento dei tassi di reazione, mentre la temperatura di uscita più bassa consente velocità di conversione elevate rispetto alle limitazioni termodinamiche. In generale, i reattori politropici sono i più costosi.

3.3 La metanazione biologica

La metanazione biologica è un'ulteriore tecnologia che si basa su processi biologici che operano la conversione di idrogenazione della CO₂ in metano.

Questa consiste nell'utilizzo di microrganismi metanogeni che fungono da biocatalizzatori.

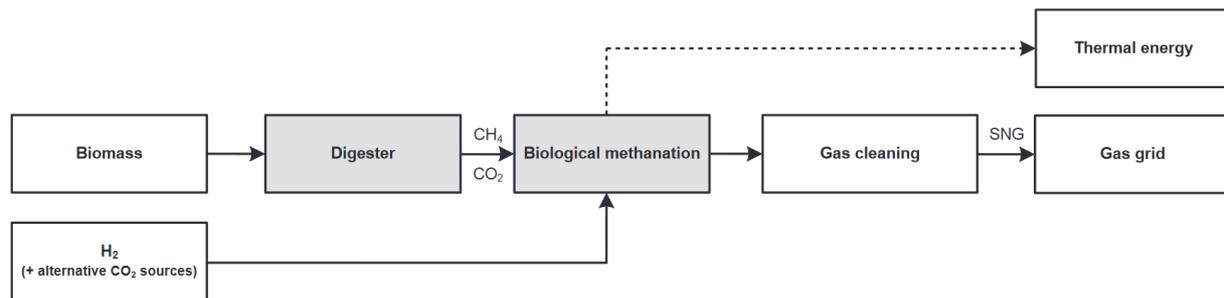


Figura 9: Diagramma a blocchi di processo della metanazione biologica a valle della produzione di biogas.

In un tipico impianto di biogas i processi di conversione del substrato carbonioso in biogas avvengono in più stadi. Il primo stadio è l'idrolisi di un substrato organico (biomassa) in monomeri semplici (mono-saccaride, aminoacidi e acidi grassi). Successivamente, questi monomeri vengono convertiti in acetato, anidride carbonica e idrogeno (acidogenesi, acetogenesi). Infine, il metano è prodotto dalla metanogenesi acetoclastica (impoverimento dell'acetato) e dalla metanogenesi idrogenotrofica (riduzione di CO₂ con H₂).

La produzione di metano direttamente da CO₂ e H₂ è effettuata da microrganismi (tipo di cellula: archea), che ottengono l'energia per la crescita metabolizzando anaerobicamente idrogeno e anidride carbonica.

La metanazione biologica procede in condizioni anaerobiche a temperature comprese tra 20°C e 70°C (mesofilo e termofilo) e principalmente a pressione ambiente. I parametri importanti per la valutazione dell'efficienza del reattore sono il tasso di formazione del metano, la GHSV (gas hourly space velocity) e il contenuto di metano nel gas prodotto. L'efficienza dipende, tra l'altro, dal tipo di microrganismo, concentrazione cellulare, concetto di reattore, pressione, valore pH e temperatura.

Due concetti di processo principali sono possibili per la metanazione biologica: i microbi generatori di metano possono essere collocati all'interno del reattore di biogas (in situ) o in un reattore di metanazione biologico separato (ex-situ). Entrambi i concetti di processo sono al centro della ricerca accademica e al centro delle aziende che lavorano su questo campo [2]. Tipicamente i reattori di metanazione biologica sono assimilabili a dei CSTR (continuous stirred tank reactor).

4 Individuazione della tipologia di reattore e della configurazione impiantistica

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).

Si è pertanto individuato il reattore a letto fisso multitubolare sia adiabatico che refrigerato esternamente come la tipologia di reattore con una semplicità costruttiva, semplicità d'uso, bassi costi di realizzazione e performance di scambio termico.

Si tratta di reattori del tipo plug flow ovvero di reattori tubulari con flusso a pistone composti da più tubi e da un mantello nel quale circola un fluido che opera come vettore termico.

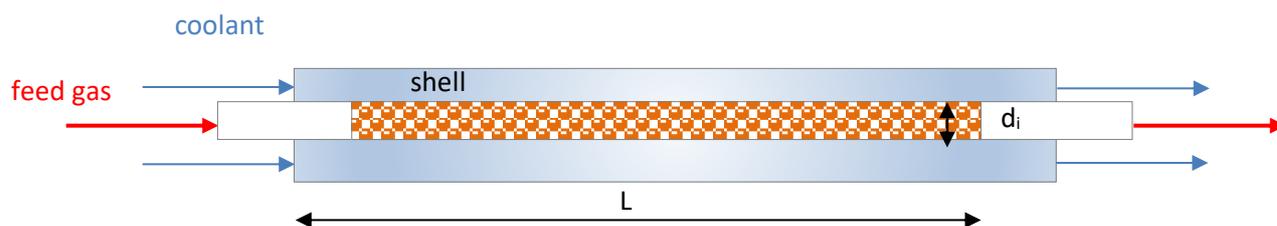


Figura 10 : schema di un reattore plug flow

La scelta del reattore Plug Flow consente di operare sia in condizione adiabatiche che in condizioni raffreddate. In quest'ultimo caso un fluido termovettore circolerà nel mantello per sottrarre il calore della reazione. Il medesimo fluido potrà fornire il calore al reattore nella fase di avvio al fine di portare il sistema reagente nelle condizioni idonee allo sviluppo della reazione, ossia temperature maggiori di 250°C.

L'adozione di questa tipologia di reattore inoltre consentirà di svolgere attività di studio nelle fasi di avvio, idle e spegnimento che potrebbero essere presenti nell'esercizio normale del processo, data la disponibilità non sempre costante di idrogeno di origine rinnovabile.

Nello specifico il reattore sarà composto da un singolo tubo alloggiato in un mantello con un diametro che sia di taglia significativa e rappresentativo dei reattori multitubo utilizzati su scala industriale.

Ulteriore aspetto nella progettazione del reattore è stata la possibilità di impiegare reattori strutturati ad elevata conducibilità al fine di ottenere elevate conversioni in un solo step reattoristico.

Il reattore sarà suddiviso in due letti reattivi in serie, con due circuiti del fluido termovettore, al fine di operare il processo su due livelli termici. I due livelli di temperatura gestibili indipendentemente consentiranno di

favorire nel primo stadio la conversione cinetica e nel secondo stadio la conversione termodinamica ed affinare la resa.

Potranno inoltre essere usati due tipologie di catalizzatori: ad esempio nel primo stadio operante ad alta temperatura catalizzatori a base di Ni e nel secondo stadio di bassa temperatura, catalizzatore a base di Ru, che consentono una conversione più selettiva verso il metano.

Per il dimensionamento del reattore si è utilizzata la GHSV ("gas hourly space velocity"), definita come:

$$GHSV = \frac{Fv_{in}[Sm^3/h]}{Vr [m^3]} \quad (5)$$

Si è ipotizzato di individuare un range dimensionale tra 3000-10000 di GHSV considerando che la conversione peggiora all'aumentare della GHSV in quanto diminuisce il tempo di residenza del gas all'interno del reattore [8]. In tale intervallo operativo si è assunto un diametro standard del tubo pari a 2". Si sono inoltre utilizzati i seguenti parametri tipici dei reattori PFR

Ulteriore parametro di dimensionamento è stato $d_{reattore}/d_{particelle\ catalizzatore} > 10$

5 L'impianto prototipale PtG

Con l'obiettivo di realizzare un'infrastruttura di test del processo PtG è stato progettato un impianto prototipale composto da una sezione di produzione dell'idrogeno e da una sezione di metanazione. Il prototipo consentirà di testare le diverse configurazioni impiantistiche per indagare gli aspetti caratterizzanti il processo di metanazione nella sua applicazione Power To Gas.

L'impianto sarà alloggiato in un'infrastruttura modulare, mobile ed alloggiata su due container come descritto dallo schema nella figura successiva.

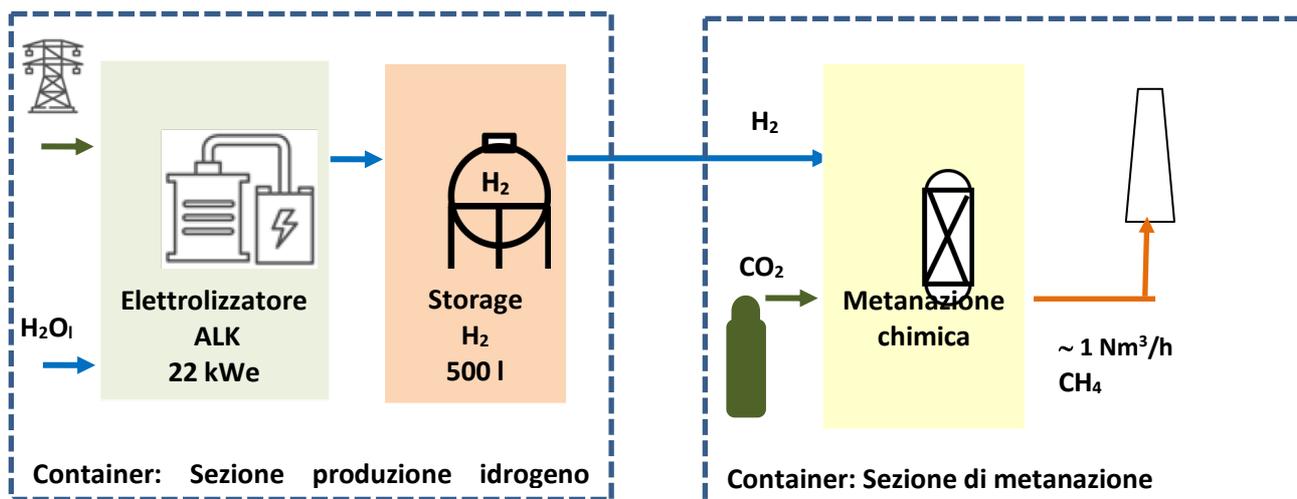


Figura 11: schema semplificato dell'impianto composto dalle due sezioni: produzione dell'idrogeno e conversione in metano sintetico

L'impianto è composto da un elettrolizzatore e un'unità di metanazione. L'elettrolizzatore di tipo alcalino è in grado di produrre idrogeno fino a 4 Nm³/h (22 kWe), con pressioni di esercizio di 12 bar.

5.1 Sezione di generazione dell'idrogeno

L'elettrolizzatore in un impianto PtG è un componente essenziale sia per il suo interfacciamento con la rete elettrica che per la funzione di produzione dell'idrogeno. Il generatore in oggetto, produce gas idrogeno ed ossigeno realizzando un processo elettrolitico di dissociazione dell'acqua. La molecola dell'acqua (H₂O), si scinde in idrogeno (H₂) ed ossigeno (O₂) gassosi secondo la seguente reazione stechiometrica:



La suddetta reazione si svolge in soluzione acquosa fortemente basica KOH o NaOH (preferita nel nostro caso), e produce sempre due volumi di idrogeno ed un volume di ossigeno. Il processo ha inizio da una o più celle elettrolitiche 'multicelle' 'A' (formate ciascuna da un elevato numero di celle elementari), dove si sviluppano i due gas menzionati, successivamente abbiamo dei serbatoi di separazione 'B', contenenti un fluido bifasico (liquido+gas), quindi il circuito del processo continua passando in altri serbatoi 'C' (recupero condensato) per una ulteriore separazione dei fluidi. Per essiccare al meglio il gas prodotto, viene fatto passare in uno scambiatore di calore 'D' che lo raffredda facendo condensare altra umidità contenuta e rendendo così il gas più secco. Dopo questa fase troviamo dei sistemi di bilanciamento delle pressioni interne 'E', necessari in

quanto essendo i due gas prodotti in volumi diversi, avremmo immediatamente uno squilibrio di pressioni nei serbatoi dei due lati gas.

Uno scambiatore di calore 'F' si rende necessario anche per raffreddare la soluzione elettrolitica, in quanto il processo di elettrolisi descritto libera una notevole quantità di calore che dovrà essere dissipato (per mantenere la temperatura dell'elettrolita al di sotto di certi valori).

Altri dispositivi a valle 'G', realizzano una sorta di sproporzionamento automatico di gas, che permette l'utilizzo anche parziale o nullo di uno dei due gas prodotti, convogliandone la parte non utilizzata all'atmosfera. Il processo brevemente descritto sopra (che fa riferimento al diagramma di flusso seguente), è totalmente controllato da un controllore 'PLC', che rende il funzionamento completamente automatico.

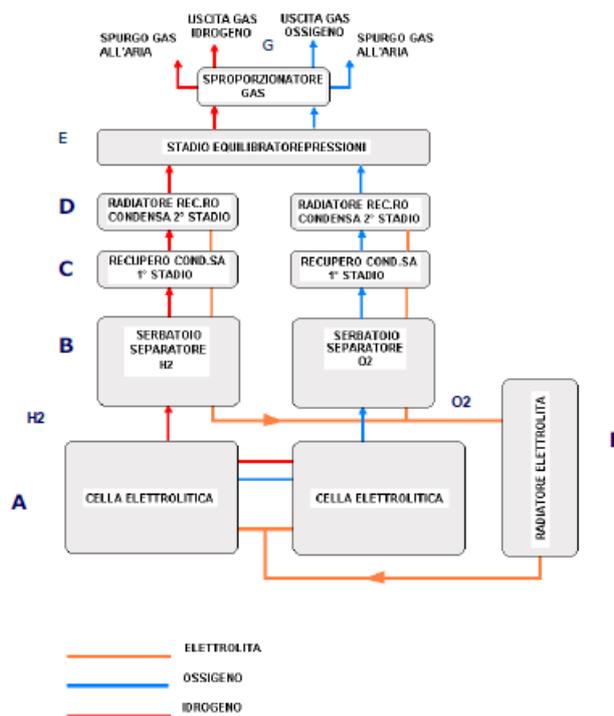


Figura 12: diagramma a blocchi dei circuiti fluidi interni all'elettrolizzatore

La sezione di generazione dell'idrogeno è composta da un elettrolizzatore di tipologia alcalina e dai suoi ausiliari assemblati in un container prefabbricato ISO20 così costituito:

- N° 1 Generatore on-site per la produzione di IDROGENO mod. Mercury Advance G-6 H01
- N° 1 Depuratore/purificatore per idrogeno mod. DPH6 - 12,5 bar
- N° 1 Demineralizzatore acqua mod. OSMODEMI
- N° 1 Serbatoio accumulo idrogeno da litri 500
- N° 1 Back pressure

Le caratteristiche tecnico/costruttive principali dell'elettrolizzatore (generatore di idrogeno) sono date da:

- Trasformatore di isolamento
- Equilibratore gas H₂/O₂ in acciaio INOX
- Piping interno e raccorderia, in acciaio INOX
- Sistema di controllo e interfaccia basato su PLC ABB
- Vasca di contenimento liquido elettrolitico
- Cella elettrolitica ATEX
- Quadri di controllo dell'impianto conformi alla Direttiva Industria 4.0
- Connessione ethernet industriale per il data logging delle variabili di processo dell'intero sistema
- Connessione ethernet industriale per l'invio di messaggi e-mail indicanti Warning e Shutdown
- Box prefabbricato ISO20 con Gas detector per la rivelazione fughe di gas idrogeno.



Figura 13: generatore di idrogeno Mercury Expert G6 22kWe

Tabella 3: Condizioni di esercizio, produzione e consumi dell'elettrolizzatore

CONDIZIONI D'ESERCIZIO, PRODUZIONE E CONSUMI ELETTROLIZZATORE	
Modello Generatore Mercury Expert G-6	
Caratteristiche fornitura energia elettrica	c.a. 3x400 V+N / 50 Hz
Installazione:	
	ambiente: protetto da intemperie e radiazioni solari
	temperatura ambientale: da -5 a +40°C
	conducibilità acqua distillata 10mS
Produzione idrogeno:	fino a 4 Nm ³ /h
Produzione ossigeno:	fino a 2 Nm ³ /h
Potenza nominale alla massima erogazione:	22,3 kW
Pressione uscita idrogeno:	fino a 12,5 bar
Acqua demineralizzata totale:	3,4 litri/h

L'elettrolizzatore di taglia nominale 22 kWe ha una produzione di picco di 4 Nm³/h. Può essere esercito fino alla pressione di 12 bar ed è equipaggiato con un sistema demineralizzazione dell'acqua.

L'elettrolizzatore è inoltre dotato di un'unità aggiuntiva di purificazione ed essiccazione dell'idrogeno e dell'ossigeno per soddisfare i requisiti di purezza dell'idrogeno del 99,9999%. Con le seguenti specifiche di purezza: contenuto di O₂ nell'H₂ < = 5.0 ppm e un dew point del gas H₂ < = - 65°C. Un serbatoio di accumulo da 500 litri farà da buffer all'intero sistema. La portata di O₂ sarà nell'ordine di 1,4-2 Nm³/h.

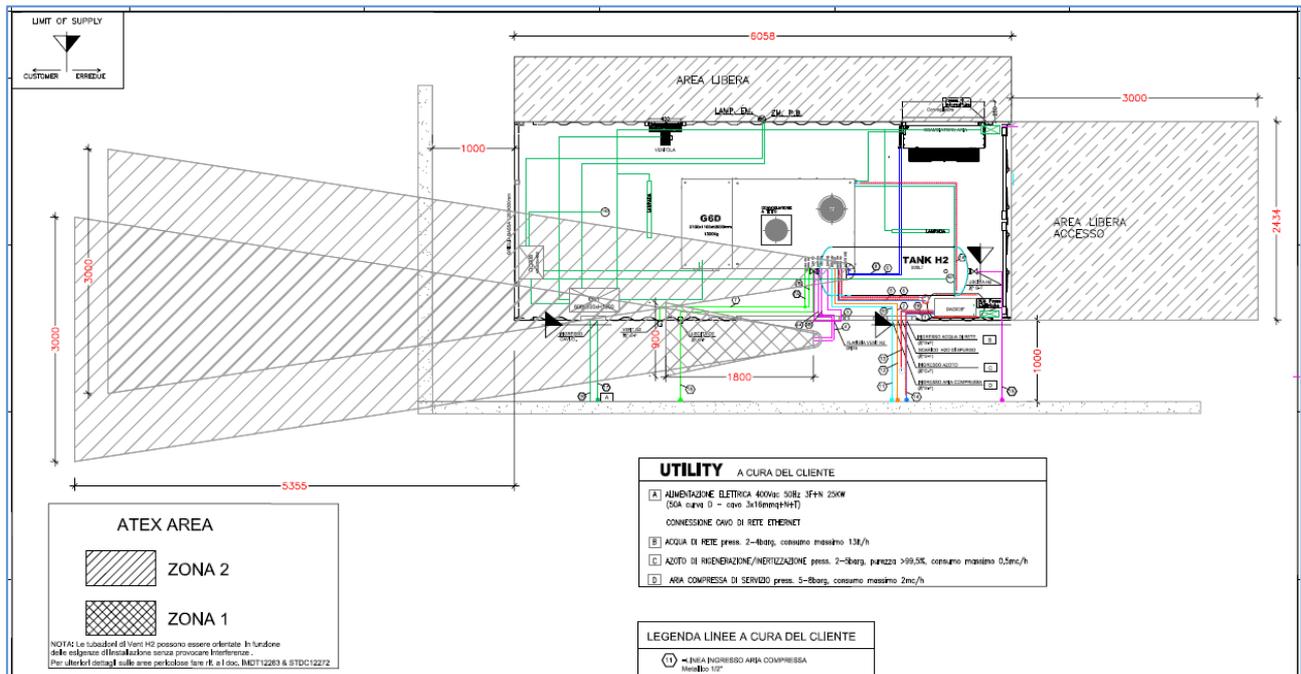


Figura 14: Layout di installazione del box elettrolizzatore e ausiliari

Il sistema di trattamento gas "purificatore per idrogeno", consente di ottenere un idrogeno con un contenuto di O₂ < 5.0 ppm e un dew point con T < - 65°C.

Il dispositivo di trattamento è un dispositivo che deve provvedere a tre funzioni essenziali:

- Purificazione da trascinamenti di tracce di soluzione elettrolitica o altre impurità.
- Deossigenazione, eliminare l'ossigeno residuo contenuto fino a valori infinitesimi (frazioni di ppm).
- Essiccazione, eliminare l'umidità residua contenuta a livello di vapore fino a valori infinitesimi (frazioni di ppm)

La sezione si compone di un reattore di assorbimento a carboni attivi per l'assorbimento di sostanze organiche e la neutralizzazione di eventuali tracce di soluzione caustica trascinata. A valle il flusso è inviato ad un reattore catalitico per la de-ossidazione dell'idrogeno costituito da una torre catalitica "DEOXY" formata da un letto di materiale attivo a base di platino supportato su pellets di allumina.

In questa sede l'ossigeno viene selettivamente fatto reagire con la stechiometrica quantità di idrogeno necessaria a convertirlo in acqua. Infine un terzo trattamento prevede l'attraversamento di un doppio sistema di essiccazione del gas mediante adsorbimento dell'umidità mediante su materiali adsorbenti impaccati (zeoliti).

CONDIZIONI D'ESERCIZIO, PRODUZIONE E CONSUMI PURIFICATORE	
Modello Depuratore/Purificatore DPH6	
Caratteristiche fornitura energia elettrica	230 VAC - 50/60 Hz
Installazione:	
	ambiente: protetto da intemperie e radiazioni solari
	temperatura ambientale: da -5 a +40°C
Portata idrogeno:	fino a 6 Nm ³ /h
Potenza assorbita:	650 Watt
Pressione uscita idrogeno:	fino a 12,5 bar
Portata massima azoto rigenerazione:	1,2 Nm ³ /h

Tabella 4: Condizioni di esercizio, produzione e consumi del purificatore idrogeno



Figura 15: Dispositivo DPH di trattamento e purificazione del gas

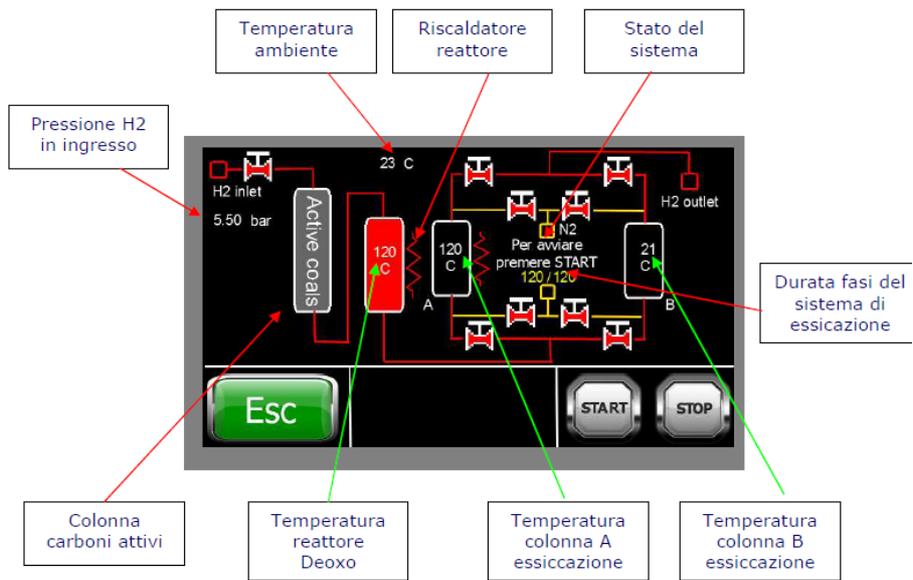


Figura 16: Pannello di controllo del sistema purificazione del gas



Figura 17: Dettaglio del buffer idrogeno da 500 litri alloggiato sul tetto del container

5.2 Sezione di metanazione

La sezione di metanazione sarà equipaggiata con un reattore di metanazione della tipologia “raffreddato”, completato da tutti gli ausiliari, la sensoristica e il sistema di acquisizione e controllo necessari a emulare il comportamento a carichi parziali e tempo varianti, caratteristici dell’operatività in regime dinamico.

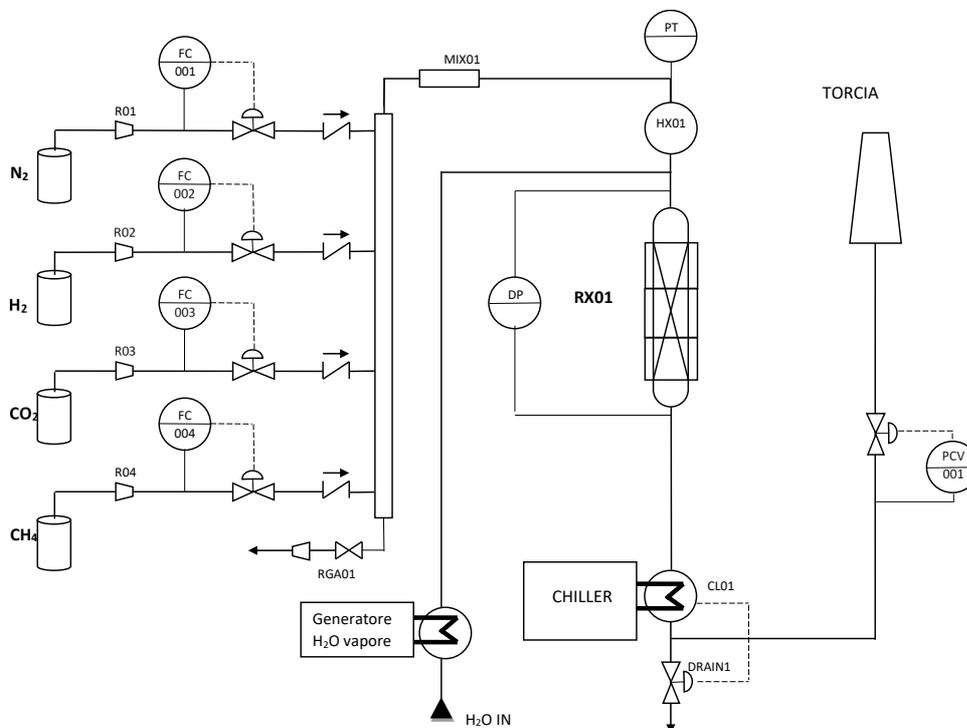


Figura 18: schema semplificato della sezione di conversione in metano sintetico

Il reattore di metanazione potrà essere esercito ad una pressione di 8-10 bar con una produzione di picco di 1-2 Nm³/h di metano a differenti valori di purezza. Il reattore di metanazione della tipologia refrigerato sarà un tubo alloggiato in un mantello con la possibilità di esercire due differenti zone reattive a due livelli differenti di temperatura. L’intero sistema sarà strumentato con termocoppie, misuratori di portata, di pressione, di perdite di carico ed ogni altro parametro necessario al controllo del processo. Il prototipo sarà altresì equipaggiato di bocchelli di accesso per il collegamento con l’analitica che consentirà di monitorare in continuo il contenuto della miscela dei prodotti ed analizzare in tempo reale il processo. I quattro misuratori di portata permetteranno di alimentare il reattore di metanazione con differenti valori sia in portata che in composizione della miscela reagente.

Un condensatore posizionato a valle del reattore consentirà la separazione dell’acqua di processo e la sua misura, mentre un generatore di vapore avrà la funzione di produrre il vapore necessario al funzionamento in adiabatico al fine di evitare hot spot e innalzamenti repentini della temperatura sul letto catalitico. Il sistema sarà opportunamente equipaggiato di sensoristica al fine di emulare il comportamento nelle condizioni di avviamento, shut-down, stand-by e idle.

5.3 Integrazioni del Power To Methane con altri processi

La filiera che compone il processo Power To Methane può trovare beneficio dall'integrazione con altri processi che se implementati, ne consentono un incremento dell'efficienza.

La reazione di metanazione, come precedentemente descritto è un processo notevolmente esotermico, che necessita, pertanto, di una corretta implementazione, come scelta dei reattori e gestione ed esercizio degli stessi, per evitare fenomeni di innalzamento delle temperature. In reattori su taglia industriale della tipologia a letto fisso è possibile scegliere la tipologia adiabatica o refrigerata, per entrambi i casi si produce vapore a media pressione surriscaldato con livelli termici pari a circa 250°C. Allorché si trovasse un utilizzo di tale calore di processo si potrebbe aumentare la resa energetica, come rendimento in funzione del potere calorifico del metano prodotto, fino a valori del 60-70%.

Una prima applicazione che prevede l'utilizzo del calore proveniente dalla reazione di metanazione è l'integrazione con sistemi di elettrolisi ad alta temperatura nei quali si potrebbe fornire il calore per surriscaldare il vapore in ingresso alla SOEC, che operano in un intervallo di temperatura tra i 700-800 °C.

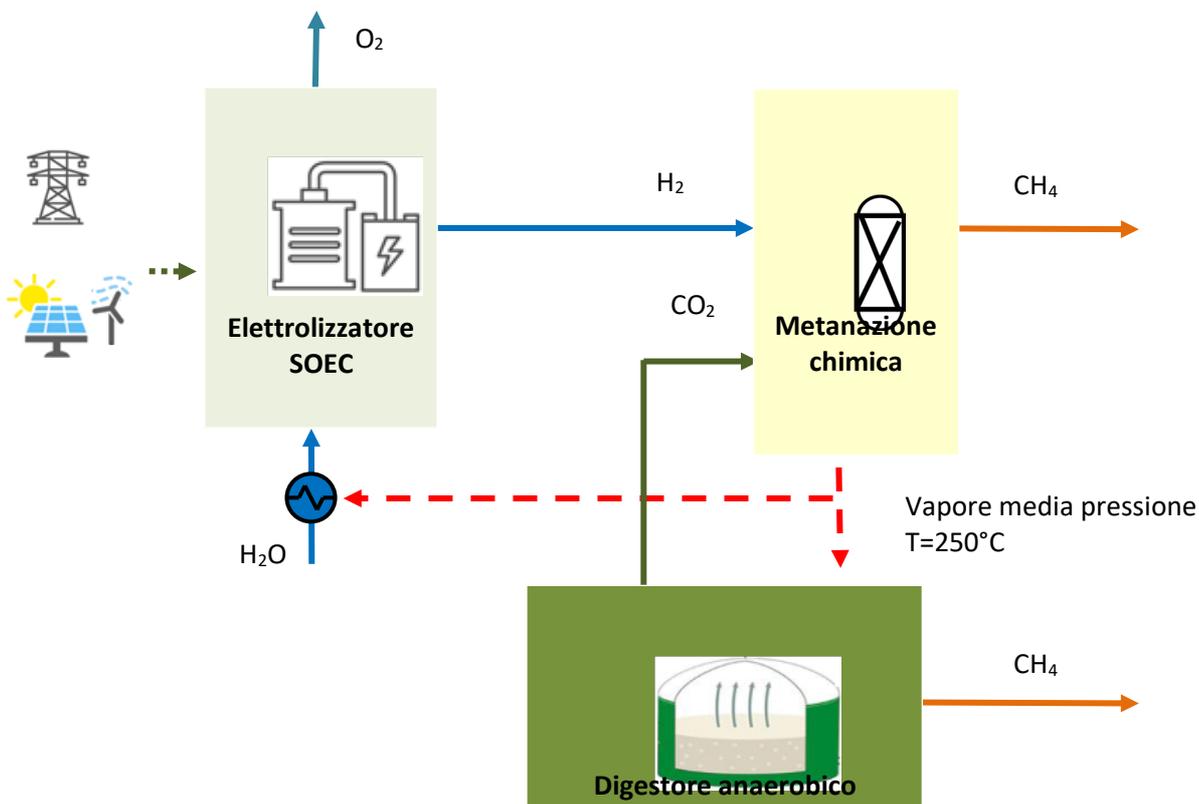


Figura 19: Esempio di più integrazioni impiantistiche con processi sinergici

Anche l'accoppiamento con le MCEC Molten Carbonate Electrolysis Cell potrebbe portare benefici al processo. Le MCEC operano ad una temperatura tra i 600°C e i 700°C [9], lo schema di processo nel caso di una loro implementazione prevedrebbe l'alimentazione della CO₂ e dell'acqua alla cella che fornirà il gas di sintesi composto da CO e H₂ da inviare alla sezione di metanazione. Il calore del processo di metanazione potrà essere usato per fornire parte del calore per l'alimentazione del vapore alla cella molten.

L'utilizzo di tale calore di processo potrebbe essere in un sito industriale dove è necessario fornire calore a tali livelli di temperatura. Un esempio potrebbe essere un cementificio dove si dispone di CO₂ ed è necessario calore. Una successiva applicazione potrebbe essere un'azienda agricola che dispone di un sistema di digestione anaerobica con sistema di upgrading del biogas a biometano in tal caso il calore potrebbe essere fornito al digestore o alle necessità termiche dell'azienda.

Un ulteriore aspetto da analizzare è l'utilizzo dell'ossigeno prodotto dall'elettrolizzatore. Utilizzi dell'ossigeno potrebbero essere i processi che richiedono combustione in modalità di aria arricchita o in modalità di ossi-combustione. Un esempio di applicazione è la siderurgia dove vi sono processi che sviluppano CO₂ intrinsecamente, con la presenza nel processo di forni di fusione laminazione e trattamenti ad alta temperatura. Anche il processo di carburazione potrebbe essere un processo con utilizzo di ossigeno interno al ciclo.

Se correttamente trattato l'ossigeno potrebbe essere venduto, tuttavia la fornitura ossigeno ad utenza industriale sarebbe una strada percorribile se l'utenza fosse in prossimità del sito, altrimenti ciò richiederebbe un'ulteriore complicazione impiantistica per recupero e stoccaggio con un incremento dei costi per installazione ed esercizio delle macchine per la compressione e lo stoccaggio.

Infine l'acqua di condensa proveniente dal processo potrebbe essere opportunamente trattata e riciclata all'elettrolizzatore, andando a recuperare la meta dell'acqua impiegata. Questo aspetto va tuttavia opportunamente analizzato con verifiche sulla qualità dell'acqua prodotta data l'estrema sensibilità del processo di elettrolisi. Potrebbero infatti essere presenti tracce di catalizzatore o di nero fumo.

6 Conclusioni

I risultati dell'attività hanno reso possibile la stima delle rese in metano e le prestazioni energetiche di alcune configurazioni impiantistiche, relative alla sezione di metanazione, giudicate tra le più promettenti nella loro implementazione nel Power To Gas. L'analisi di sistema e modellistica per sistemi PTG ha consentito la valutazione della possibile integrazione con altre tecnologie di accumulo energetico. Una volta completata la realizzazione dell'impianto prototipale Power to Gas i risultati dell'attività di simulazione saranno utilizzati come supporto all'interpretazione dei dati provenienti dall'attività sperimentale.

I risultati dell'attività descritta mostrano da un lato la definizione della progettazione di massima del prototipo tale da indagare gli aspetti cruciali del processo di metanazione implementato nell'applicazione Power To Gas.

È stato progettato in dettaglio ed è in corso di acquisizione presso il C.R. ENEA di Casaccia il modulo relativo alla sezione di elettrolisi.

È stata individuata la tipologia di reattore (isotermo/adiabatico), il numero di reattori (mono-tubolare ma con la possibilità di lavorare in multi-zona sia termica che reattiva con diversi alloggiamenti per il catalizzatore e camicia di raffreddamento) e la sensoristica idonea a svolgere le attività di test del processo anche in condizioni tempo varianti e a carichi parziali.

L'impianto sarà equipaggiato con un reattore di metanazione della tipologia "raffreddato", completato da un elettrolizzatore e tutti gli ausiliari, la sensoristica e il sistema di acquisizione e controllo necessari a emulare il comportamento a carichi parziali e tempo varianti, caratteristici dell'operatività in regime dinamico. Il reattore di metanazione potrà essere esercito fino ad una pressione di 8-10 bar.

Nel corso della prossima annualità sarà avviata la realizzazione e l'acquisizione dell'infrastruttura prototipale PTG presso il C.R. ENEA Casaccia comprensiva della progettazione di dettaglio, della realizzazione e dell'installazione della sezione di metanazione.

7 Riferimenti bibliografici

- [1] Gallandat N, Romanowicz K, Züttel A. An Analytical Model for the Electrolyser Performance Derived from Materials Parameters. *J Power Energy Eng* 2017;05:34–49. <https://doi.org/10.4236/jpee.2017.510003>.
- [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] Buttler A, Spliethoff H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82:2440–54. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>.
- [4] Brisse A, Schefold J, Zahid M. High temperature water electrolysis in solid oxide cells. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:5375–82.
- [5] Ghaib K, Ben-Fares F-Z. Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;81:433–46. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.004>.
- [6] Fukuhara C, Hayakawa K, Suzuki Y, Kawasaki W, Watanabe R. A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources. *Appl Catal A Gen* 2017;532:12–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.036>.
- [7] Brooks KP, Hu J, Zhu H, Kee RJ. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chem Eng Sci* 2007;62:1161–70. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.020>.
- [8] Bassano C, Deiana P, Lietti L, Visconti CG. PTG 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>.
- [9] Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Performance and Durability of the Molten Carbonate Electrolysis Cell and the Reversible Molten Carbonate Fuel Cell. *J Phys Chem C* 2016;120:13427–33. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04417>.

8 Abbreviazioni ed acronimi

AEL	Alkaline electrolysis
CSTR	Continuous stirred tank reactor
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
MCEC	Molten Carbonate Electrolysis Cell
PEM	Proton Exchange Membrane/Polymer Electrolyte Membrane
PtG	Power To Gas
PtM	Power To Methane
SNG	Synthetic Natural Gas
SOEC	Solid Oxide Electrolysi