



Ricerca di Sistema elettrico

Studi preliminari sulla pianificazione statistica degli esperimenti basati sulle metodologie del Design of experiments per la sperimentazione del prototipo P2G/L(gas/liquids)

V. Tola, G. Cau, D. Cocco, F. Lonis, M. Petrollese



STUDI PRELIMINARI SULLA PIANIFICAZIONE STATISTICA DEGLI ESPERIMENTI BASATI SULLE METODOLOGIE DEL DESIGN OF EXPERIMENTS PER LA SPERIMENTAZIONE DEL PROTOTIPO P2G/L (GAS/LIQUIDS)

V. Tola, G. Cau, D. Cocco, F. Lonis, M. Petrollese
(Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali, Università degli Studi di Cagliari)

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

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

Work package: “Power to Gas” (P2G)

Linea di attività: LA22 “Power to Gas/Liquid: studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – fase preliminare”

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Eugenio Giacomazzi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione tra ENEA e Università degli Studi di Cagliari dal titolo “Power to Gas/Liquid: studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments”

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico Prof. Ing. Vittorio Tola

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 I PROCESSI POWER-TO-X	6
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	10
3.1 APPLICAZIONE DEL DESIGN OF EXPERIMENTS ALLA SINTESI DEL METANOLO	10
3.2 PROCESSO DI SINTESI DEL METANOLO	11
3.2.1 <i>Modello di Aspen Plus per la sintesi del metanolo</i>	12
3.3 CASI STUDIO E RISULTATI	13
4 CONCLUSIONI	25
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	26
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	28
CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI RICERCA	29

Sommario

L'attività di ricerca svolta si inquadra nell'ambito degli studi volti all'avanzamento delle conoscenze nel settore dei processi innovativi di riutilizzo dell'anidride carbonica e di accumulo dell'energia da fonti rinnovabili attraverso le tecnologie P2G/L (gas/liquids). Durante la LA-22 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – fase preliminare" sono stati dapprima sviluppati e validati dei modelli numerici per la simulazione e l'analisi delle prestazioni energetiche dei processi di sintesi di metano, metanolo e dimetiletere (DME) mediante idrogenazione catalitica della CO₂, con idrogeno prodotto da fonti rinnovabili. A valle dello sviluppo dei modelli, è stata effettuata inoltre un'analisi preliminare con l'obiettivo di valutare le potenzialità di applicazione della metodologia della pianificazione statistica degli esperimenti (Design of Experiments, DoE). Attraverso i modelli in parola si è proceduto ad una analisi per individuare le principali relazioni fra le prestazioni dei processi P2G/L (portata e purezza dei prodotti, potenze assorbite, rendimenti delle singole sezioni e complessivi) ed i parametri operativi ad essi legati (pressioni, temperature, concentrazioni dei reagenti e portate, parametri cinetici, ecc.), con la conseguente individuazione dei fattori di progetto e di esercizio più significativi.

Questa analisi preliminare è propedeutica all'applicazione della pianificazione statistica degli esperimenti al prototipo sperimentale P2G/L(gas/liquids) sui processi di sintesi di metano, metanolo e dimetiletere (DME) mediante idrogenazione catalitica della CO₂, che in fase di realizzazione presso il centro ricerche Sotacarbo.

1 Introduzione

L'attività di ricerca oggetto di questo rapporto si inquadra nell'ambito degli studi volti all'avanzamento delle conoscenze nel settore dei processi innovativi di riutilizzo dell'anidride carbonica e di accumulo dell'energia da fonti rinnovabili attraverso le tecnologie power-to-G/L (gas/liquids) per la produzione di metanolo, dimetiletere e metano. Le tecnologie power-to-G/L in esame si basano sulla produzione di idrogeno da fonti energetiche rinnovabili e, attraverso una reazione con la CO₂ sequestrata, sulla sua successiva conversione in prodotti verdi che riducano l'impatto della CO₂ legata ai processi di produzione e utilizzo dei combustibili convenzionali.

L'attività di ricerca è stata sviluppata all'interno della linea di attività LA-22 "Power-to-Gas/Liquids: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – fase preliminare". Nell'ambito di questa linea di attività sono stati dapprima sviluppati e validati diversi modelli di simulazione per l'analisi delle prestazioni energetiche delle tecnologie power-to-methanol, power-to-DME e power-to-methane. In particolare, sono stati sviluppati modelli di differenti processi di elettrolisi dell'acqua e modelli dei processi di sintesi dei gas/liquids di cui sopra, mediante l'idrogenazione catalitica della CO₂. Una descrizione dettagliata delle caratteristiche principali di questi modelli è presentata nel rapporto dal titolo "Sviluppo di modelli di simulazione e di previsione delle prestazioni di processi e sistemi energetici basati sulle tecnologie P2G/L(gas/liquids)", presentato sempre all'interno della linea di attività LA-22.

A valle dello sviluppo dei modelli è stata effettuata un'analisi preliminare delle potenzialità di impiego della pianificazione statistica degli esperimenti (Design of Experiments, DoE). La metodologia DoE consente la pianificazione razionale di una campagna sperimentale e di analizzare e correlare i risultati ottenuti. In fase di pianificazione della sperimentazione la metodologia consente di definire il numero minimo di prove da eseguire nelle diverse condizioni operative al fine di ottenere informazioni sufficienti a caratterizzare completamente il processo, limitando così i costi della sperimentazione. In fase di analisi dei risultati, le metodologie statistiche consentono di interpretare i dati ottenuti valutandone l'attendibilità e gli errori, e di presentare i risultati finali in termini di modello analitico empirico che esprime il legame fra i parametri di prestazione del processo (variabili di risposta) e i parametri operativi (fattori di progetto).

In questa fase preliminare della ricerca la metodologia DoE è stata applicata ad una indagine preventiva sul legame fra le prestazioni dei processi P2G/L (portata e purezza dei prodotti, potenze assorbite, rendimenti delle singole sezioni e complessivi) ed i parametri operativi che ne governano il funzionamento (pressioni, temperature, concentrazioni dei reagenti e portate, ecc.), con la conseguente individuazione dei fattori di progetto e di esercizio più significativi. In particolare, in questa linea di attività LA-22 si è svolta un'analisi preliminare sull'applicazione della metodologia DOE al processo di sintesi del metanolo. La metodologia DoE è stata applicata sfruttando la modellistica di simulazione per l'analisi delle prestazioni energetiche delle tecnologie P2G/L sviluppata nell'ambito della LA-22.

L'analisi preliminare presentata in questo rapporto è uno studio propedeutico all'applicazione della metodologia DoE all'esercizio sperimentale del prototipo P2G/L(gas/liquids) sui processi di sintesi di metano, metanolo e dimetiletere (DME) mediante idrogenazione catalitica della CO₂, da svilupparsi presso il centro ricerche Sotacarbo. Pertanto, nella successiva linea di attività LA-23 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments (DOE)- Validazione" si prevede di applicare la metodologia DoE preliminarmente sviluppata in questa annualità al prototipo sperimentale in parola.

2 I processi power-to-X

Il costante aumento della domanda di energia e delle emissioni di gas serra (GHG) ha accelerato lo sviluppo di nuovi sistemi energetici a basso impatto ambientale. In questo contesto, si inquadrano i numerosi fenomeni che hanno caratterizzato le ultime decadi: il boom delle fonti energetiche rinnovabili (FER), la spinta verso l'efficienza energetica e la riduzione dei consumi, la tassazione delle fonti energetiche tradizionali, e lo sviluppo di un mercato del carbonio tramite il sistema di scambio di emissioni (ETS) [1].

Tra i settori energetici, la produzione elettrica è quello in cui è possibile raggiungere il maggior taglio delle emissioni, con una riduzione che in futuro è previsto possa arrivare fino quasi al 100%. La produzione di elettricità sfruttando le FER (solare, eolico, idroelettrico, biomasse, ecc.), l'uso di tecnologie a basse emissioni (*low-carbon technologies*) come il nucleare e la cattura e l'accumulo dell'anidride carbonica negli impianti di produzione tradizionali sono tutti approcci che favoriranno una riduzione della concentrazione della CO₂ in atmosfera. Nonostante si stimi che un'economia low-carbon richiederebbe un investimento pari a circa 270 miliardi di euro all'anno da qui al 2050, i costi corrispondenti ai danni causati dal cambiamento climatico si stima possano essere anche maggiori [2,3]. Come riportato nella EER 2050, la decarbonizzazione dell'economia e della società è attualmente possibile sia da un punto di vista tecnico che economico, e gli scenari che comportano una riduzione delle emissioni di CO₂ sono caratterizzati da costi inferiori rispetto al mantenimento delle politiche attuali [4,5]. Infatti, senza gli opportuni interventi, nella stessa Europa si verificherebbero numerosi effetti collaterali, quali: siccità, inondazioni, perdita della biodiversità, ecc. [3,6].

L'uso delle fonti fossili è fortemente presente in qualunque aspetto della società moderna e nella stragrande maggioranza dei settori. Sono impiegati per la produzione elettrica, per il riscaldamento, nel settore industriale, e in quello dei trasporti. È chiaro quindi come l'ingente quantità di gas serra emessi dalle fonti fossili potrebbe essere ridotta tramite l'adozione di combustibili e prodotti chimici rinnovabili. La sostituzione dei derivati fossili per applicazioni energetiche e industriali con combustibili rinnovabili e loro derivati permetterebbe di mitigare, infatti, gli effetti negativi dovuti alle emissioni di CO₂ in atmosfera. In generale, i combustibili rinnovabili sono prodotti sfruttando fonti energetiche rinnovabili e CO₂ catturata da sorgenti antropiche o, in una prospettiva a lungo termine, direttamente dall'atmosfera.

Le tecnologie che sfruttano questi processi sono note come power-to-X (PtX) e tramite esse l'energia pulita da FER viene convertita in combustibili liquidi (power-to-liquids, PtL) o gassosi (power-to-gas, PtG) o altri composti chimici di varia natura. In questi processi l'energia elettrica da FER viene sfruttata per produrre idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua. Attualmente, infatti, il 96% dell'idrogeno prodotto è di origine fossile [7]. L'idrogeno rinnovabile così prodotto viene successivamente convertito tramite reazione con la CO₂ nei combustibili liquidi o gassosi di cui sopra. Con queste tecnologie, si ottengono sia la produzione di idrogeno "verde" che il riutilizzo della CO₂, riducendo sia la quantità di CO₂ globalmente immessa in atmosfera che le emissioni legate alla produzione convenzionale di idrogeno da fonti fossili (il cosiddetto idrogeno "grigio"). Questo approccio, inoltre, non solo permette di ricavare materie prime, come metanolo e dimetiletere (DME), da utilizzare in processi industriali o direttamente come combustibili, ma permette anche di bilanciare la sovrapproduzione di energia da FER, garantendo un'adeguata flessibilità, stabilità e affidabilità del sistema elettrico. Infatti, questa modalità di utilizzo dell'energia elettrica prodotta dalle FER attraverso la produzione di combustibili rinnovabili rappresenta un'importante opportunità di accumulo. Attraverso essa i picchi di produzione o l'elettricità in eccesso possono essere accumulati in un composto liquido da utilizzare in momenti successivi anche con l'obiettivo di livellare la curva di carico durante la giornata, qualora i combustibili fossero utilizzati in un sistema di produzione elettrica.

Idealmente, questa tecnologia permetterebbe di creare un ciclo chiuso del carbonio migliorando al contempo la penetrazione delle fonti rinnovabili e riducendo gli sprechi. La Figura 1 mostra una rappresentazione del concetto del ciclo chiuso del carbonio, come considerato per il George Olah Plant, impianto islandese di produzione di metanolo rinnovabile, unico al mondo nel suo genere a livello commerciale. La Figura 1 mostra il ciclo di riutilizzazione della CO₂ contenuta nei gas di scarico industriali, che viene catturata e stoccata per poi essere convertita in metanolo insieme all'idrogeno verde.

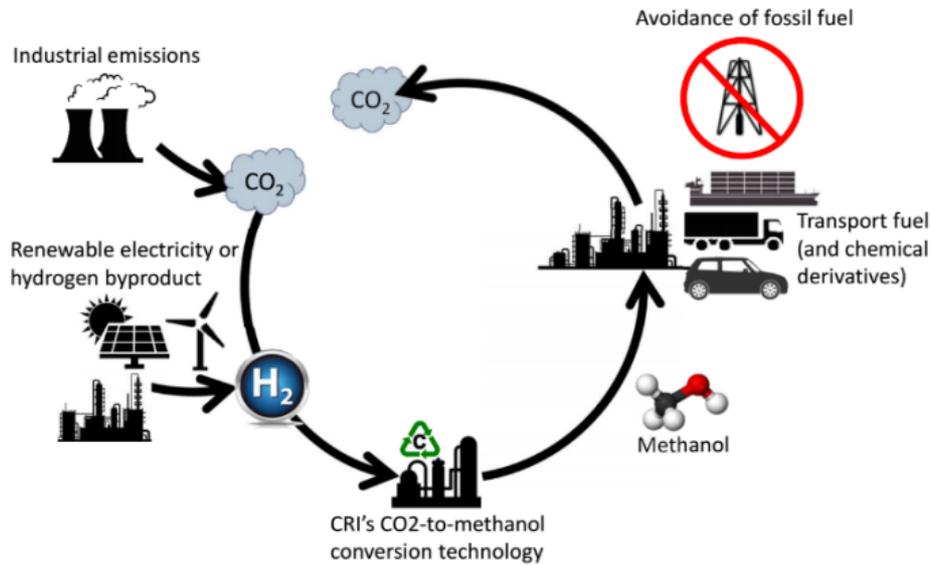


Figura 1. Renewable methanol: A Tera-Watt-Hour Scale Renewable Power and Energy Strategy - P. Wuebben [8]

In questo ambito, i combustibili prodotti da fonte rinnovabile possono giocare un ruolo chiave. Infatti, nonostante l'uso di tali combustibili rilasci in atmosfera la CO₂ riciclata nel processo di produzione, un ciclo chiuso del carbonio in cui la stessa CO₂ presente in atmosfera venga riutilizzata più volte, idealmente risolverebbe il problema legato all'uso di fonti di combustibili fossili, mantenendo al contempo tutti i vantaggi degli stessi. Infatti, qualunque combustibile ottenuto tramite il riciclo della CO₂ sarebbe caratterizzato sia dai vantaggi dei combustibili fossili che da quelli delle fonti energetiche rinnovabili: da un lato, le zero o quasi zero emissioni delle FER (eolico, solare, idroelettrico, moto ondoso, ecc.), dall'altro, l'affidabilità, la densità energetica e l'intensità tipiche delle fonti fossili [9].

I sistemi power-to-X sono stati largamente studiati, considerando diversi processi e diverse condizioni operative, ricavando efficienze e rendimenti anche molto variabili in funzione delle configurazioni scelte e dei parametri operativi. I rendimenti ottenuti oscillano tra il 35 e il 70%, a seconda dei processi considerati e dei prodotti ottenuti. Tipicamente, le reazioni che vengono impiegate per la conversione della CO₂ in altri composti del carbonio sono:

la reverse water gas shift reaction (2.1),



l'idrogenazione della CO₂ in metanolo (2.2),



il reforming del metano con la CO₂ (2.3),



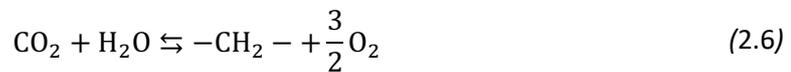
la riduzione elettro-catalitica di acqua e CO₂ (2.4),



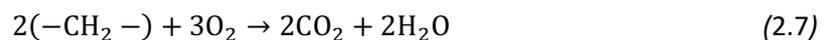
l'idrogenazione della CO₂ in metano (2.5),



la conversione della CO₂ in metilene (2.6), molecola di base da cui è possibile ricavare molecole costituite da catene di CH₂, come per esempio benzina, gasolio o combustibili aeronautici



La reazione di combustione del metilene è riportata nell'equazione (2.7):



Dai prodotti delle reazioni chimiche sopra riportate si possono ottenere numerosi altri prodotti. Per esempio, si può proseguire con l'ulteriore conversione di metanolo in altri prodotti chimici o seguire il processo Fischer-Tropsch per la conversione del syngas in idrocarburi complessi, tra cui per esempio il combustibile aeronautico.

I vantaggi dei combustibili derivanti dal processo power-to-X alimentato con energia rinnovabile sono diversi:

- ✓ la facilità di trasporto e impiego,
- ✓ l'elevata densità energetica,
- ✓ un significativo "*global renewable potential*",
- ✓ l'ottenimento di una quasi totale "*carbon neutrality*" dovuta a emissioni pressoché nulle nel processo di produzione,
- ✓ un ridotto consumo di risorse idriche e di suolo rispetto ai processi di produzione di biocarburanti,
- ✓ la valorizzazione delle economie locali delle zone caratterizzate da elevata disponibilità da FER come l'eolico e il solare

Tra gli svantaggi principali si annoverano:

- ✓ gli elevati costi legati principalmente alla produzione dell'idrogeno da elettrolisi dell'acqua,
- ✓ il ritardo nello sviluppo di tali tecnologie,
- ✓ l'immissione di sostanze inquinanti e climalteranti a seguito del processo di combustione come per qualunque altro combustibile oggi in uso,
- ✓ la risposta dell'opinione pubblica nei confronti di un'installazione massiva di FER distribuite sui territori per garantire un efficace approvvigionamento di energia elettrica "pulita" [10,11].

In definitiva, le tecnologie power-to-X stanno riscuotendo un crescente interesse grazie al potenziale di creazione di un'economia circolare, in cui l'energia rinnovabile viene convertita in numerosi prodotti per rispondere alle esigenze della società. La "X" in power-to-X, infatti, significa non solamente combustibili (benzina, gasolio, cherosene, metanolo, DME, ecc.), composti chimici di varia natura, syngas, idrogeno, ma anche calore ed energia (power-to-heat e power-to-power). Le tecnologie PtX rappresentano un modo innovativo per ottimizzare lo sfruttamento delle energie rinnovabili tramite diverse opportunità di accumulo. La maggior parte dei composti ricavati attraverso i processi PtX sono basati sul riciclo della CO₂, che, fatta in combinazione con idrogeno rinnovabile e monossido di carbonio, può dar luogo a una vastità di composti, utilizzabili in numerosi settori.

Nell'ambito di questo progetto sono state considerate principalmente le applicazioni di accumulo energetico considerando quattro diversi vettori: idrogeno, metanolo, dimetiletere, metano. Questi processi hanno un *technology readiness level* [12] di 6-7 su un massimo di 9 [13].

Il surplus di energia elettrica da FER viene utilizzato per alimentare un elettrolizzatore per la produzione di idrogeno che, attraverso la reazione con anidride carbonica riciclata, viene trasformato in altri prodotti utilizzabili in numerosi settori, ampliando il campo di applicazione che si avrebbe producendo esclusivamente idrogeno.

In particolare, prendendo in esame tra i possibili prodotti il metanolo, attualmente l'unico impianto commerciale per la produzione di metanolo rinnovabile tramite un processo PtX è sito in Islanda. Il George Olah Plant della Carbon Recycling International è in grado di convertire in idrogeno tramite un processo di elettrolisi alcalina l'energia rinnovabile della rete islandese e, attraverso la reazione con la CO₂ emessa da un impianto geotermico (circa 5500 tonnellate), di convertirlo in metanolo con una produzione di circa 4000 tonnellate annue (rapporto massico pari a circa 1.38/1 tra la CO₂ riciclata dall'impianto geotermico e il metanolo prodotto). Il processo di produzione del metanolo assorbe circa 6 MW_{e1} con un'efficienza di sintesi del 99% [14–16]. Grazie all'utilizzo di idrogeno verde, il processo garantisce una riduzione della "carbon footprint" pari al 90-99%, se confrontata con i processi convenzionali di produzione di benzina e gasolio in Europa. Tipicamente, il rendimento di un impianto power-to-methanol si attesta intorno al 60% [17].

Attualmente la produzione di metanolo si basa quasi esclusivamente sui combustibili fossili e viene praticata principalmente in grandi impianti centralizzati, capaci di produrre oltre 1 milione di tonnellate annue, principalmente tramite lo *steam reforming* del gas naturale o la gassificazione del carbone o dei residui del petrolio. Gli impianti di produzione convenzionale di metanolo hanno una capacità di produzione che va dalle 1500 alle 5000 tonnellate al giorno con emissioni di 1 tonnellata di CO₂ per ogni tonnellata di metanolo prodotto quando viene sfruttato il gas naturale, e ben 3.5 tonnellate di CO₂ quando si ricorre al carbone [16]. Se si riuscisse a ottimizzare il processo di produzione di metanolo rinnovabile si potrebbe ridurre notevolmente la quantità di risorse fossili usate per la sintesi del metanolo, riducendo al contempo la quantità totale di CO₂ immessa in atmosfera. Pertanto, l'uso delle tecnologie power-to-X, tra cui rientra anche il power-to-methanol, permetterebbe di ridurre il carico sulle fonti fossili passando a dei composti chimici "carbon neutral".

Al momento, queste applicazioni non sono ancora largamente diffuse ed è perciò fondamentale un'analisi approfondita di tutte le loro caratteristiche. Risulta pertanto opportuno affiancare prove e analisi sperimentali allo sviluppo della modellistica. In ragione dei notevoli investimenti in termini di costi e tempi associati alle operazioni di sperimentazione, uno strumento come il Design of Experiment appare di fondamentale importanza per accompagnare lo studio di queste tecnologie.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

In questo rapporto vengono descritte le analisi preliminari svolte durante la linea di attività LA-22 per valutare le potenzialità di impiego della pianificazione statistica degli esperimenti (DoE) nei sistemi power-to-X. I sistemi ai quali in questa linea di attività si è applicata la pianificazione statistica degli esperimenti sono stati descritti approfonditamente nel report “Sviluppo di modelli di simulazione e di previsione delle prestazioni di processi e sistemi energetici basati sulle tecnologie P2G/L(gas/liquids)”, presentato anche esso nell’ambito della linea di attività LA-22.

In Figura 2 è riportato uno schema semplificato del sistema power-to-X complessivo.

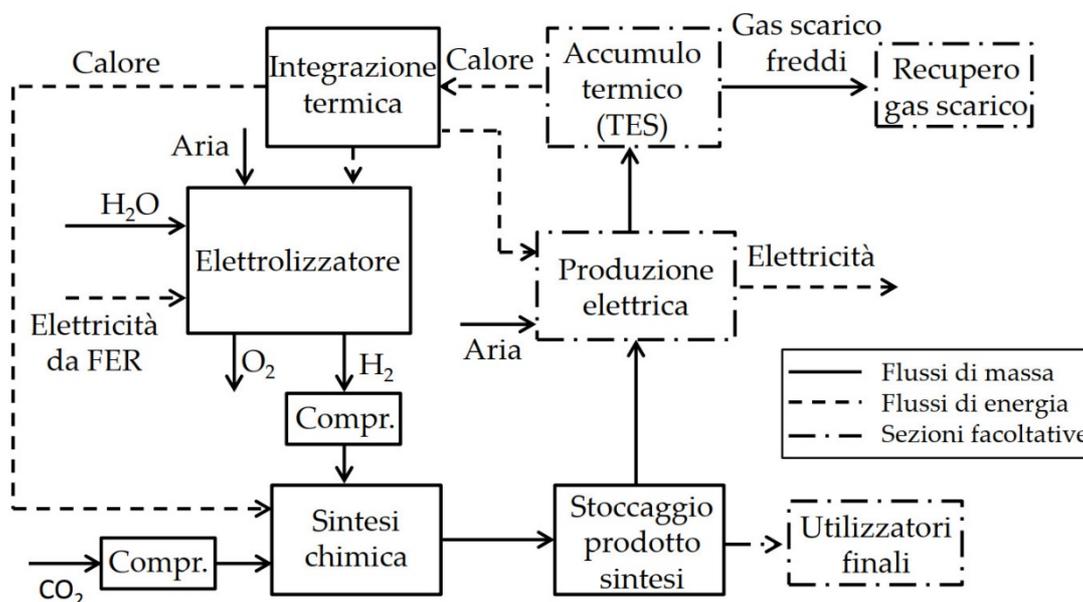


Figura 2. Schema semplificato del processo power-to-X

Dalla Figura 2 emerge la presenza di alcune sezioni fondamentali del processo (elettrolisi alimentata da FER, sintesi chimica tramite idrogenazione della CO₂, accumulo del prodotto chimico) con le molteplici integrazioni attraverso flussi di massa e di materia tra le varie sezioni. Nello schema sono presenti anche delle sezioni facoltative quali l’accumulo termico e la sezione di utilizzo del generico prodotto chimico proveniente dalla sezione di sintesi. In particolare, un sistema per la produzione di energia elettrica (cella a combustibile o microturbina a gas) o un generico utilizzatore finale.

Con il DoE è possibile individuare quali parametri (fattori di progetto) presentino una maggiore influenza sui processi in esame e in che modo i parametri di interesse interagiscono tra loro nel modificare i risultati attesi e le prestazioni del processo (variabili di risposta). Con il DOE è pertanto possibile ottimizzare il numero di sperimentazioni su un dato sistema con l’obiettivo di ridurre il numero degli esperimenti, prendendo in esame solamente le combinazioni di parametri che hanno un’effettiva influenza sul processo considerato.

3.1 Applicazione del Design of Experiments alla sintesi del metanolo

Nell’ambito del progetto di ricerca, si è effettuata inizialmente un’applicazione preliminare della pianificazione statistica degli esperimenti al processo di sintesi del metanolo, che è caratterizzato da svariati parametri operativi quali: temperature e pressioni, rapporto molare tra i reagenti (idrogeno e CO₂), condizioni di funzionamento e caratteristiche della colonna di distillazione, ecc. L’analisi preliminare ha riguardato, alla chiusura della linea di attività LA-22, principalmente la valutazione dei parametri di

prestazione del reattore di sintesi, analizzando marginalmente i parametri di prestazione delle altre sottosezioni che compongono l'intera sezione di sintesi ovvero in particolare, i processi di flash e il processo di distillazione del metanolo grezzo.

La pianificazione statistica degli esperimenti è stata, al momento, applicata alla sintesi del metanolo in quanto l'altro processo fondamentale del power-to-methanol (e dei processi power-to-X in generale), ovvero l'elettrolisi dell'idrogeno, presenta una più semplice dipendenza esclusiva da temperatura e pressione operative. Al contrario, vista la maggiore complessità del sistema e il numero di fattori di progetto della sintesi del metanolo, e in vista delle prove sperimentali da condurre presso il centro ricerche Sotacarbo sul prototipo sperimentale del reattore di sintesi, è fondamentale eseguire un'analisi statistica degli esperimenti che permetta di individuare le interazioni significative che possano modificare sensibilmente le variabili di risposta, quali per esempio la portata di metanolo o la selettività del processo. In questo report, pertanto, si riportano i risultati preliminari ottenuti per la sezione di sintesi di metanolo.

3.2 *Processo di sintesi del metanolo*

La sintesi del metanolo avviene attraverso il processo di idrogenazione della CO₂. Il processo si basa sulle tre seguenti reazioni che hanno luogo nel reattore catalitico:

- ✓ idrogenazione del monossido di carbonio (3.1),



- ✓ idrogenazione della CO₂ (3.2),



- ✓ reverse water gas shift reaction (3.3).



La produzione di metanolo avviene a pressioni e temperature che variano in funzione del catalizzatore utilizzato. Il catalizzatore commerciale più comunemente utilizzato per l'idrogenazione della CO₂ è il Cu/ZnO/Al₂O₃, le cui condizioni operative ottimali sono comprese tra 200 e 270 °C, e tra 50 e 100 bar. In questo intervallo operativo questo catalizzatore permette di raggiungere una resa di metanolo a partire dalle molecole contenenti il carbonio pari anche al 99.5%, calcolata in uscita dalla sezione. La tipica composizione del catalizzatore è Cu 50-55 wt%, ZnO 21-26 wt%, Al₂O₃ 5.5-10 wt% [18].

La miscela di idrogeno e CO₂ viene convertita in metanolo nel reattore di sintesi, i cui prodotti, composti principalmente da metanolo e acqua, vengono separati in una colonna di distillazione. La CO₂ residua nei prodotti può essere rilasciata in atmosfera o ricircolata verso il reattore [19]. Mentre nella sintesi industriale del metanolo il syngas proviene dal reforming di combustibili fossili, nei processi power-to-X l'idrogeno proviene da fonte rinnovabile e la CO₂ da processi di cattura e riciclo.

Poiché le tre reazioni sono linearmente dipendenti, solo le ultime due sono state prese in considerazione nello sviluppo del modello di simulazione della conversione del metanolo [20].

3.2.1 Modello di Aspen Plus per la sintesi del metanolo

Si riporta nel seguito una breve descrizione del modello di simulazione del processo di sintesi del metanolo, del quale una ampia e dettagliata descrizione può essere trovata nel rapporto “Sviluppo di modelli di simulazione e di previsione delle prestazioni di processi e sistemi energetici basati sulle tecnologie P2G/L(gas/liquids)”.

Il modello, è stato sviluppato in ambiente Aspen-Plus con riferimento agli studi di Van-Dal e Bouallou [21] e Atsonios et al. [22]. La Figura 3 mostra un diagramma semplificato del modello di sintesi e purificazione del metanolo come sviluppato in Aspen-Plus.

La descrizione della figura è riportata nel testo.

Figura 3. Diagramma di flusso semplificato per la sintesi del metanolo

L'idrogeno in ingresso (1M) viene compresso in un treno di compressori (CP1M) e miscelato (M1M) con la CO₂ (5M), a sua volta compressa in un treno di compressori (CP2M), insieme ai gas non reagiti (23 M) riciclati dal reattore. I reagenti (6M) vengono dapprima riscaldati in un riscaldatore elettrico (H1M) fino alla temperatura di ingresso nel reattore. Nel reattore adiabatico di tipo RPlug (R1M) le reazioni di idrogenazione permettono la conversione dell'idrogeno e della CO₂ in metanolo. I prodotti (8M) sono poi raffreddati (C1M) e i gas non reagiti sono separati tramite due flash successivi (F1M ed F2M). I gas non reagiti (18M e 21M), composti principalmente da idrogeno e CO₂, con minime quantità di metanolo, acqua e monossido di carbonio, vengono riciclati all'ingresso del reattore. Il metanolo grezzo (12M), o “*crude methanol*”, composto da metanolo e acqua in concentrazioni comparabili, e da tracce di anidride carbonica viene riscaldato (H2M) sino alla temperatura operativa della colonna di distillazione (D1M). Nella colonna si ha la distillazione del metanolo e della CO₂ dall'alto (14M) e la condensazione dell'acqua dal basso (15M). Infine, metanolo e CO₂ vengono separate ottenendo un flusso di metanolo con una purezza superiore al 99%. La CO₂ residua (16M) viene riciclata all'ingresso del processo.

Per migliorare l'efficienza della sezione è stata effettuata un'integrazione termica accoppiando opportunamente i vari flussi di materia allo scopo di recuperare l'energia termica altrimenti dispersa. In Figura 4 è riportato lo schema modificato della sezione di sintesi con le integrazioni termiche effettuate, che hanno ridotto la richiesta energetica della sezione, la quale è risultata termicamente autosufficiente.

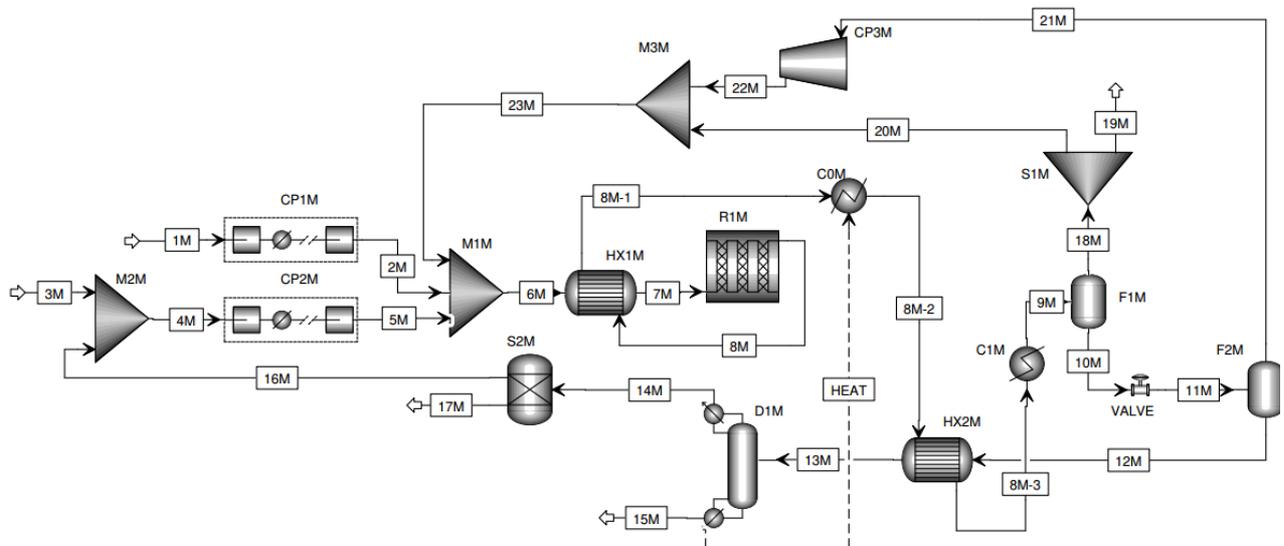


Figura 4. Diagramma di flusso semplificato per la sintesi del metanolo con integrazione termica

l'energia termica dei prodotti (8M) viene utilizzata per:

- ✓ preriscaldare i reagenti (6M) nello scambiatore di calore HX1M,

- ✓ fornire il calore di reboiling alla colonna di distillazione (D1M),
- ✓ preriscaldare nello scambiatore HX2M il metanolo grezzo.

Infine, i prodotti vengono ulteriormente raffreddati nel blocco C1M prima di entrare nel primo flash. Il resto del modello e del diagramma rimangono invariati rispetto a quanto presentato in Figura 3.

3.3 Casi studio e risultati

L'analisi preliminare effettuata in questa linea di attività ha riguardato la valutazione dell'influenza di alcuni parametri operativi sulle prestazioni del processo di sintesi del metanolo. In particolare, attraverso il modello di simulazione sviluppato in Aspen Plus è stata eseguita un'analisi parametrica al variare delle seguenti grandezze:

- ✓ il rapporto molare tra idrogeno e CO₂,
- ✓ la pressione operativa del reattore,
- ✓ la temperatura di ingresso al reattore dei reagenti.

La risposta del sistema alla variazione dei parametri operativi elencati sopra è stata valutata attraverso le seguenti grandezze che esprimono i principali parametri di prestazione della sezione:

- ✓ la portata di metanolo uscente dall'intero processo di sintesi,
- ✓ la selettività del processo, definita come il rapporto molare tra la produzione netta di metanolo nel reattore (differenza tra metanolo in uscita e in ingresso) e la produzione netta di composti indesiderati (CO e H₂O),
- ✓ la resa di CO, definita come il rapporto molare tra la produzione netta di CO e il consumo di CO₂.

CO e H₂O sono considerate specie chimiche indesiderate per il processo di sintesi del metanolo in quanto secondo la reazione di reverse water gas shift (3.3) l'idrogeno reagisce con l'anidride carbonica producendo monossido di carbonio e vapore acqueo in luogo di metanolo.

In Tabella 1 sono riportati gli intervalli di variazione dei tre fattori di progetto considerati in questa fase preliminare della pianificazione statistica degli esperimenti.

Tabella 1. Fattori di progetto	
Fattore	Range di variazione
Pressione [bar]	50 – 100
Temperatura [°C]	200 – 300
Rapporto molare n H ₂ /CO ₂	1 – 3
Portata di idrogeno [kg/h]	145
Portata di CO ₂ [kg/h]	3169 – 1056

Gli intervalli scelti e mostrati in Tabella 1 rappresentano gli intervalli nei quali il catalizzatore commerciale Cu/ZnO/Al₂O₃ può operare [23]. Utilizzare valori di n superiori a 3 non è opportuno in quanto l'idrogeno è il più costoso tra i due reagenti e la sua produzione richiede il maggiore dispendio energetico. Pertanto, si vuole evitare di utilizzare una quantità di idrogeno maggiore di quella stechiometrica, senza reali benefici per la reazione complessiva e per la produzione di metanolo. Il rapporto molare tra idrogeno e CO₂ è stato variato modificando la portata di CO₂ disponibile e mantenendo invece costante la portata di idrogeno. La portata di idrogeno in ingresso è stata fissata pari a 145 kg/h, mentre la portata di CO₂ in ingresso è di poco superiore a 3150 kg/h per n = 1 e si riduce a circa 1050 kg/h per n = 3.

In Figura 5 sono riportati i valori di portata di metanolo in uscita dalla sezione (Figura 5a, sinistra) e i valori di selettività (Figura 5b, destra) in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione, per un valore di n (rapporto molare tra idrogeno e CO_2 in ingresso al reattore) pari a 1 (reazione (3.2)).

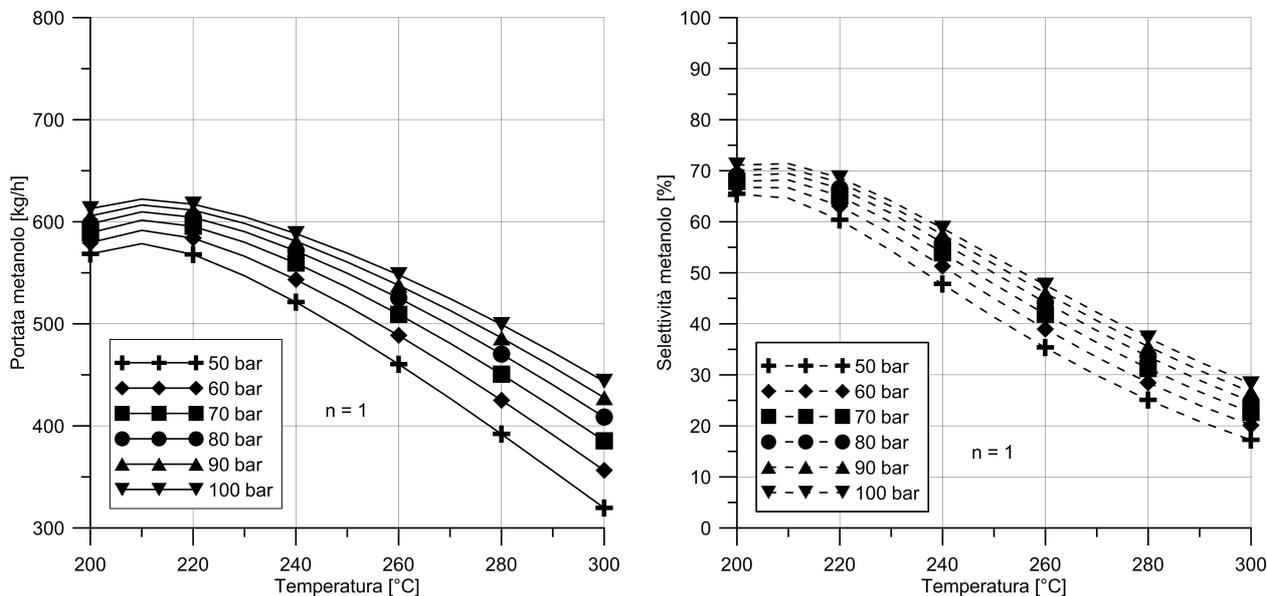


Figura 5. Portata di metanolo (a) e selettività del metanolo (b) funzione di temperatura e pressione ($n = 1$)

Dall'analisi delle Figure emerge come la produzione di metanolo diminuisca in maniera sensibile al crescere della temperatura di ingresso dei reagenti, dopo aver raggiunto un picco attorno a 210 °C. Il sistema di sintesi garantisce una produzione di metanolo nell'intorno di 600 kg/h per una temperatura di 200 °C, valore che diminuisce fino a 320 kg/h alla temperatura di 300 °C e nelle condizioni meno favorevoli alla conversione del metanolo, ovvero pressione operativa pari a 50 bar. Differenze meno marcate sono ottenute al variare della pressione operativa (tra 50 e 100 bar), con un incremento della produzione di metanolo al crescere della pressione che risulta essere compreso tra 50 e 120 kg/h, con le differenze maggiori che si riscontrano nelle condizioni di maggiori temperature in ingresso. Poiché l'aumento della temperatura ostacola la produzione di metanolo e al contempo favorisce la formazione di monossido di carbonio e vapore acqueo, di conseguenza si verifica una riduzione della selettività. In particolare, per $n = 1$, un aumento della temperatura dei reagenti in ingresso da 200 a 300 °C comporta una riduzione della selettività fino quasi al 75%. Valori di selettività attorno al 70% si ottengono per una temperatura di 200 °C, mentre a 300 °C la selettività si riduce a valori inferiori al 20% nelle condizioni più sfavorevoli. L'influenza della pressione operativa sulla selettività è meno marcata rispetto a quella della temperatura, con un aumento che non supera i 10 punti percentuali incrementando la pressione da 50 a 100 bar.

In Figura 6 sono riportati i valori di portata di metanolo prodotto (Figura 6a, sinistra) e i valori di selettività (Figura 6b, destra) in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione, per un valore di n pari a 1,5.

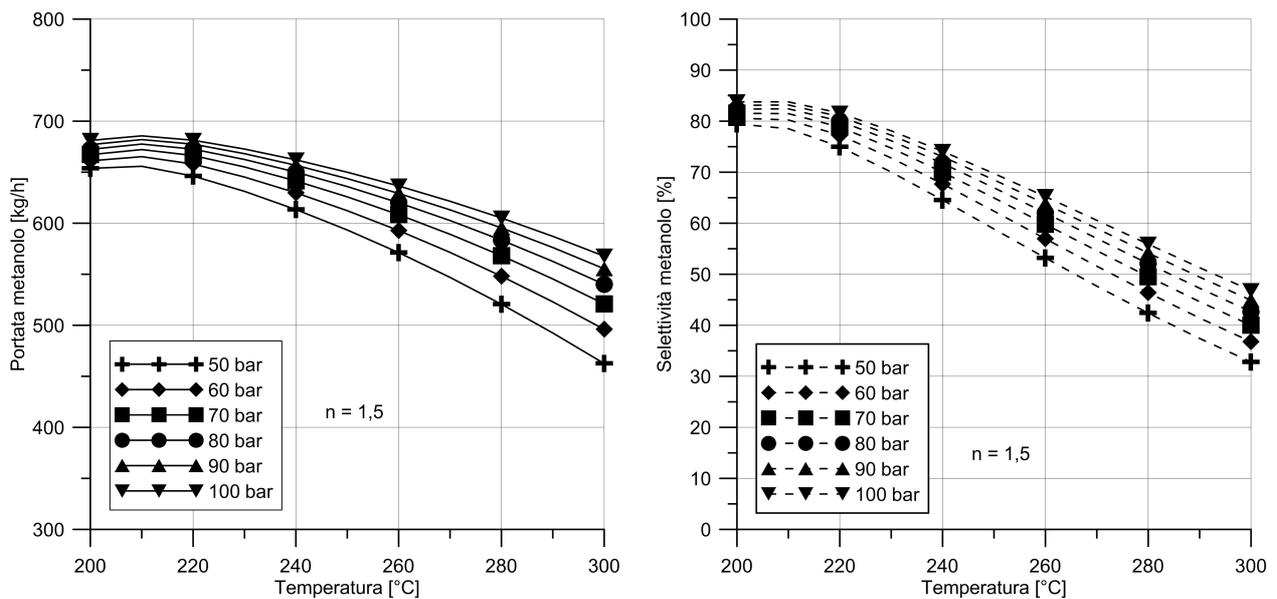


Figura 6. Portata di metanolo (a) e selettività del metanolo (b) funzione di temperatura e pressione ($n = 1,5$)

Dall'analisi della Figura 6 emerge come all'aumentare del rapporto n da 1 a 1,5 la produzione di metanolo aumenti sensibilmente, con un andamento che ricalca quello descritto per la Figura 5, ma con valori di 50-100 kg/h superiori a quelli ottenuti per $n = 1$ e con un massimo pari a circa 685 kg/h per una pressione operativa di 100 bar e una temperatura di ingresso dei reagenti di 210 °C. Anche la selettività aumenta sensibilmente per $n = 1,5$ rispetto ai valori mostrati in Figura 5 per $n = 1$, pur mantenendo il medesimo andamento in funzione della temperatura e della pressione. Per temperature di 200 °C o di poco superiori, la selettività eccede anche l'80%, mentre per temperature di ingresso di 300 °C la selettività raggiunge un valore minimo pari al 33%.

In Figura 7 sono riportati i valori di portata di metanolo prodotto (Figura 7a, sinistra) e i valori di selettività (Figura 7b, destra) in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione, per un valore di n pari a 2.

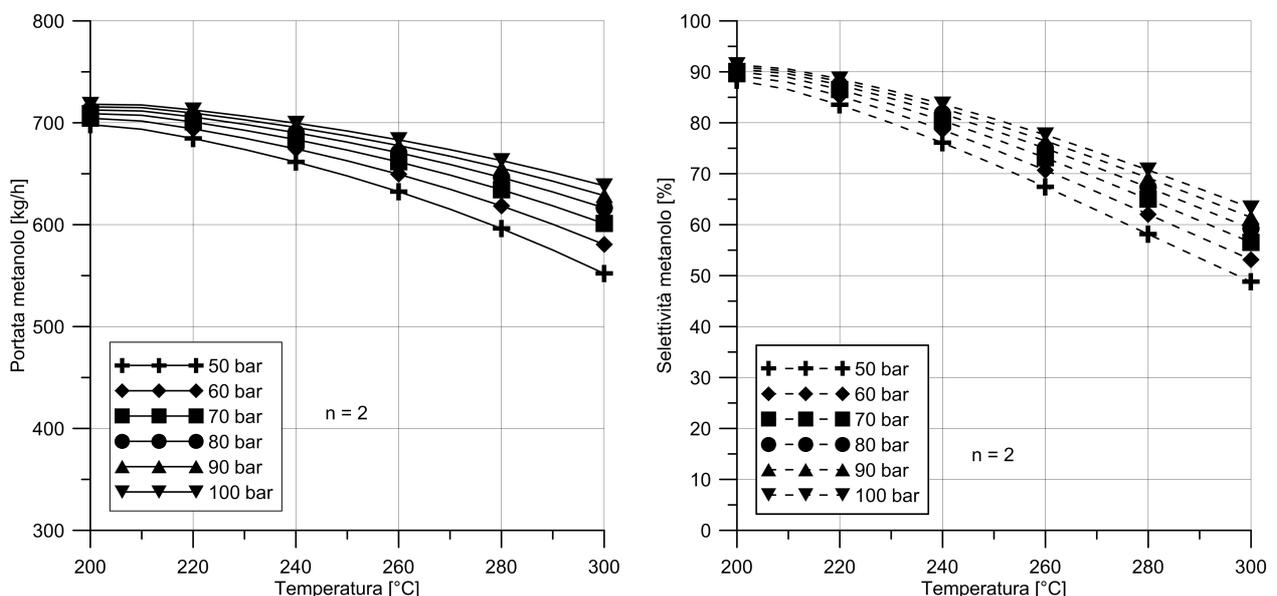


Figura 7. Portata di metanolo (a) e selettività del metanolo (b) funzione di temperatura e pressione ($n = 2$)

Dalla Figura 7 emerge come un rapporto molare n pari a 2 permetta di ottenere una quantità di metanolo in uscita superiore rispetto a quella ottenibile nelle condizioni precedenti, con una produzione netta che per basse temperature ed elevate pressioni supera anche 700 kg/h, mentre nelle condizioni più sfavorevoli (300 °C e 50 bar) la produzione di metanolo è comunque superiore a 550 kg/h. Analogamente anche i valori di selettività del processo che si ottengono per $n = 2$ sono sensibilmente superiori rispetto a quelli ottenuti per valori inferiori del rapporto n . I valori massimi della selettività superano anche il 90% alle basse temperature, mentre a 300 °C la selettività varia tra poco meno del 50% ($p = 50$ bar) a poco meno del 65% ($p = 100$ bar).

In Figura 8 sono riportati i valori di portata di metanolo prodotto (Figura 8a, sinistra) e i valori di selettività (Figura 8b, destra) in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione, per un valore di n pari a 2,5.

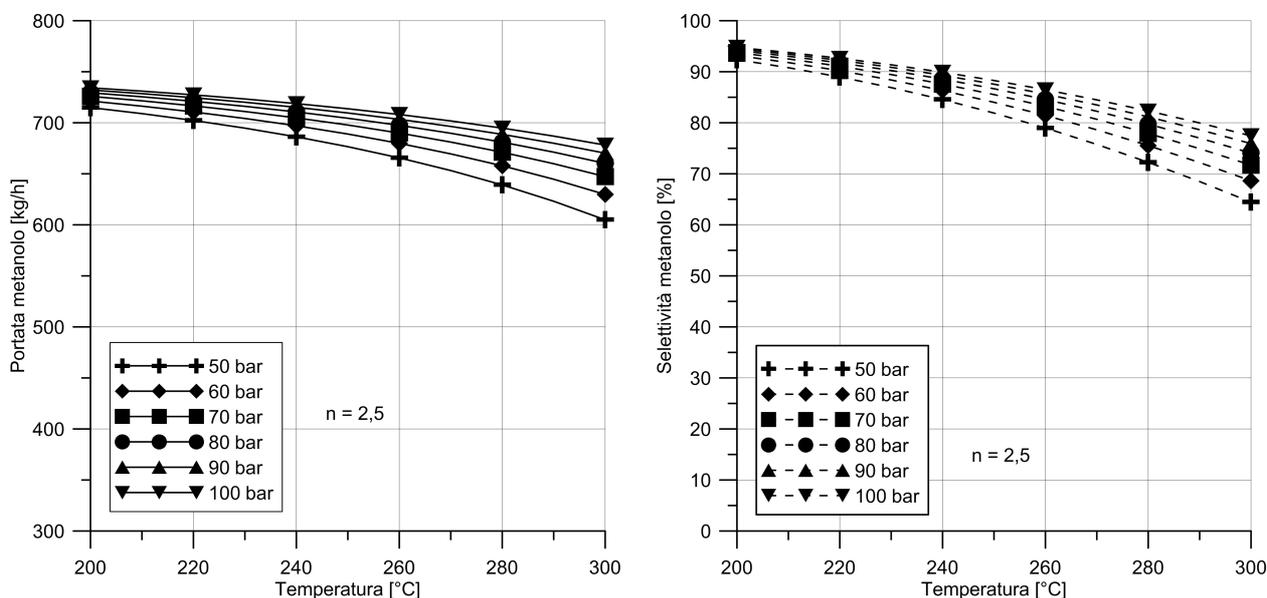


Figura 8. Portata di metanolo (a) e selettività del metanolo (b) funzione di temperatura e pressione ($n = 2,5$)

Dall'analisi della Figura 8 si evince come operare il processo di sintesi con un rapporto molare n pari a 2,5 permetta un ulteriore incremento della produzione di metanolo. Tuttavia, l'incremento marginale rispetto ai casi con n inferiore è abbastanza limitato, soprattutto alle basse temperature. Si raggiunge comunque una produzione massima di metanolo pari a circa 735 kg/h. Per una temperatura in ingresso dei reagenti pari a 300 °C si ha comunque una produzione di metanolo superiore a 600 kg/h, qualunque sia la pressione operativa considerata. Anche per la selettività l'incremento marginale è abbastanza ridotto aumentando n da 2 a 2,5. Nell'ipotesi di operare con un rapporto n uguale a 2,5 la selettività raggiunge un valore massimo di poco inferiore al 95% per una temperatura di 200 °C, mentre a 300 °C la selettività varia tra 65% ($p = 50$ bar) e 77% ($p = 100$ bar).

In Figura 9 sono riportati i valori di portata di metanolo prodotto (Figura 9a, sinistra) e i valori di selettività (Figura 9b, destra) in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione, per un valore di n pari a 3 e corrispondente alle condizioni stechiometriche.

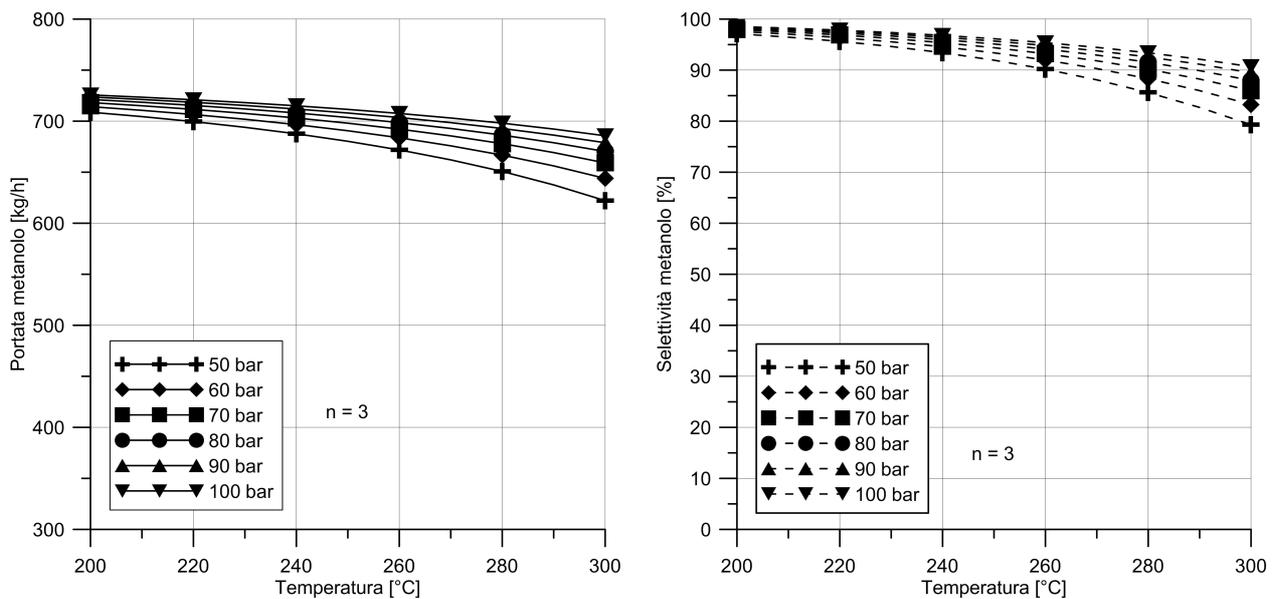


Figura 9. Portata di metanolo (a) e selettività del metanolo (b) funzione di temperatura e pressione (n = 3)

La Figura 9 mostra che un incremento del valore di n da 2,5 a 3 non comporta un incremento della produzione netta di metanolo, se non per valori elevati della temperatura, con un valore minimo di produzione di circa 630 kg/h. Il valore massimo della produzione di metanolo è di poco superiore a 725 kg/h, leggermente inferiore al valore massimo riscontrato per n = 2,5. Tipicamente, il rapporto stechiometrico è il rapporto ottimale per il processo di sintesi, pertanto in queste condizioni si ha la massima selettività rispetto al metanolo, corrispondente alla massima conversione dei reagenti nei prodotti desiderati. In particolare, per valori di temperatura dei reagenti in ingresso di 200 °C, la selettività raggiunge anche il 98,5% (p = 100 bar) e comunque non scende sotto il 97% (p = 50 bar), mentre per una temperatura di 300 °C si ottiene una selettività anche superiore al 90% per una pressione di 100 bar e comunque non inferiore all'80% (p = 50 bar).

In generale, la produzione di metanolo e la selettività aumentano con la pressione e il rapporto molare n, raggiungendo valori massimi per n pari al valore stechiometrico, e diminuiscono all'aumentare della temperatura. Shen et al. [20] hanno dimostrato come un rapporto molare H₂/CO₂ pari a 3 sia quello ottimale per la sintesi del metanolo.

Le Figure 10, 11, 12, 13, 14, 15 riportano la portata di metanolo (a, sinistra) e la selettività verso il metanolo (b, destra) in funzione della temperatura, al variare del rapporto molare n, per un valore di pressione operativa rispettivamente pari a 50, 60, 70, 80, 90 e 100 bar.

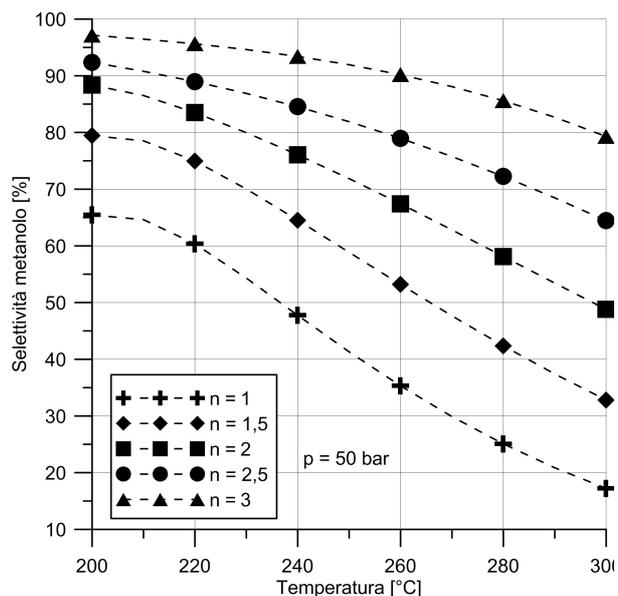
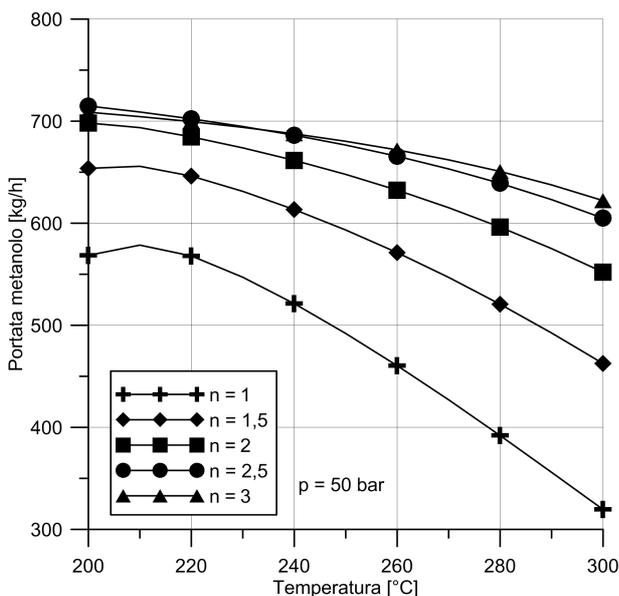


Figura 10. Portata di metanolo (a) e selettività (b) del metanolo funzione di temperatura e rapporto molare n (p = 50 bar)

Gli andamenti della produzione di metanolo e della selettività del processo che emergono dalla Figura 10 sono ovviamente analoghi a quelli già discussi per le figure precedenti, con un effetto negativo dell'aumento della temperatura. Il confronto della Figura 10 con le precedenti evidenzia inoltre come, per gli intervalli di variazione presi in esame in questa analisi, l'effetto del rapporto molare H₂/CO₂ sulla produzione e la selettività del metanolo sia notevolmente più marcato rispetto all'analogo effetto dovuto alla variazione di pressione.

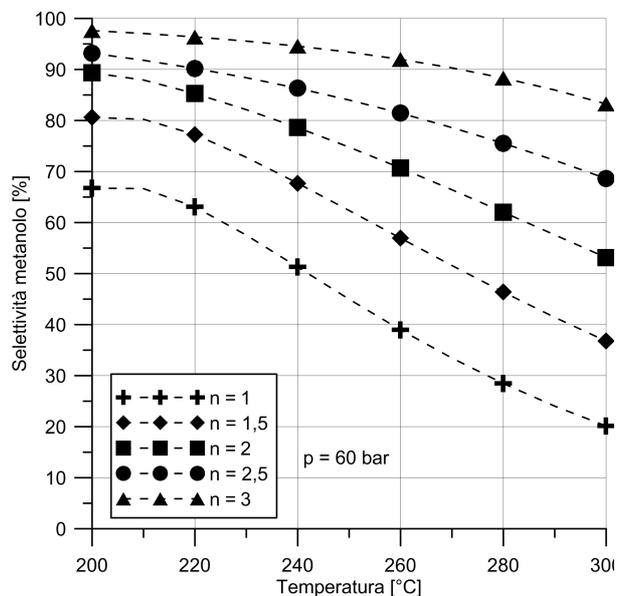
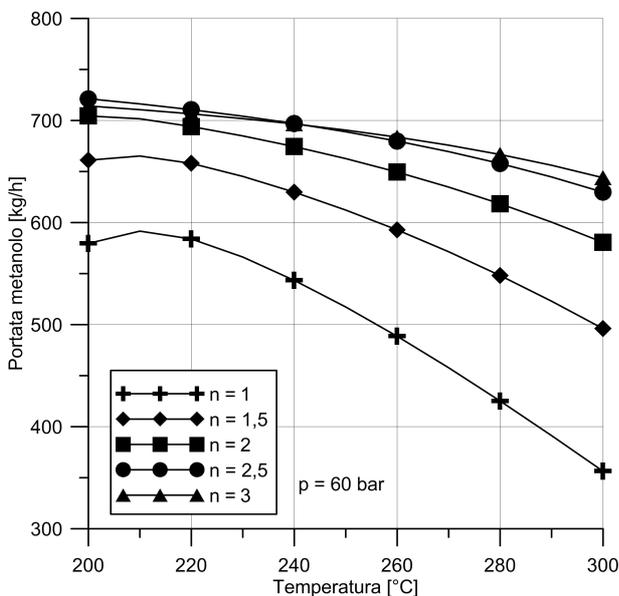


Figura 11. Portata di metanolo (a) e selettività (b) del metanolo funzione di temperatura e rapporto molare n (p = 60 bar)

Per gli andamenti della produzione di metanolo e della selettività del processo riportati in Figura 11 con riferimento ad una pressione operativa pari a 60 bar, valgono le medesime considerazioni espone poco sopra per gli andamenti rappresentati in Figura 10 (p= 50 bar).

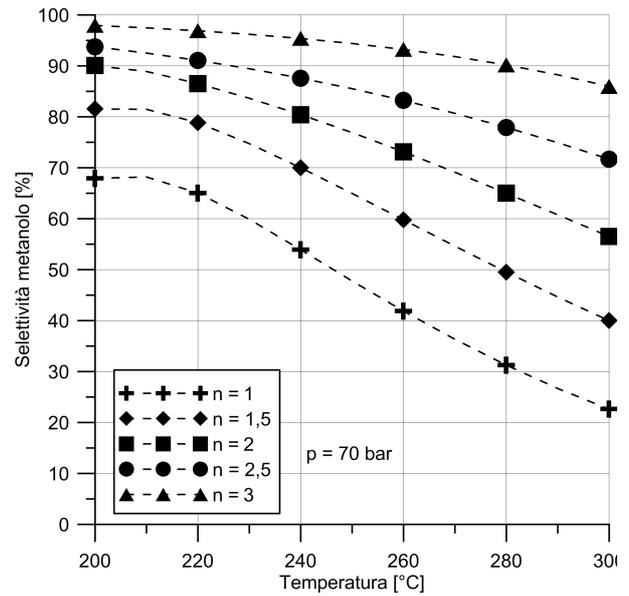
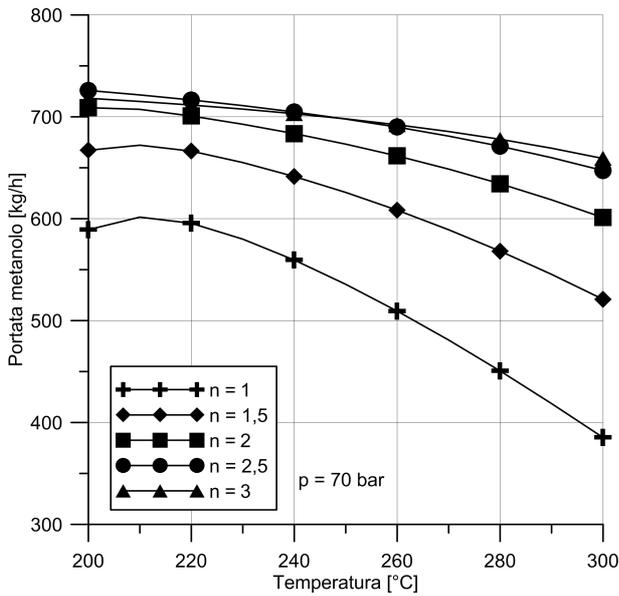


Figura 12. Portata di metanolo (a) e selettività (b) del metanolo funzione di temperatura e rapporto molare n ($p = 70$ bar)

Per gli andamenti della produzione di metanolo e della selettività del processo riportati in Figura 12 con riferimento ad una pressione operativa pari a 70 bar, valgono le medesime considerazioni esposte poco sopra per gli andamenti rappresentati in Figura 10 ($p = 50$ bar).

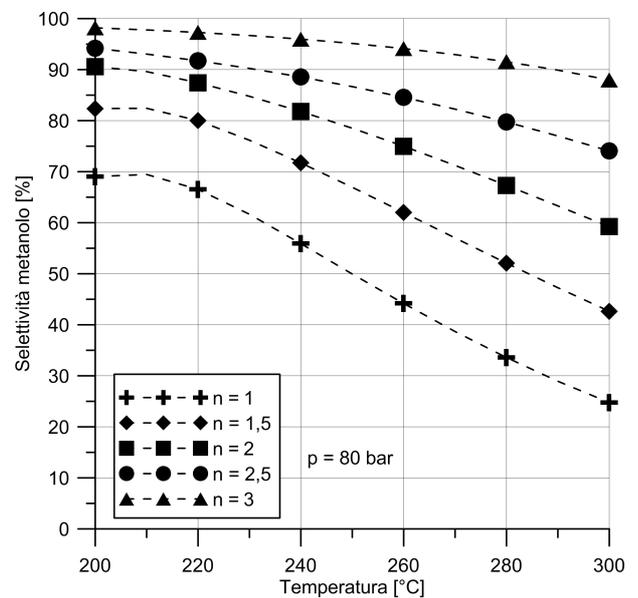
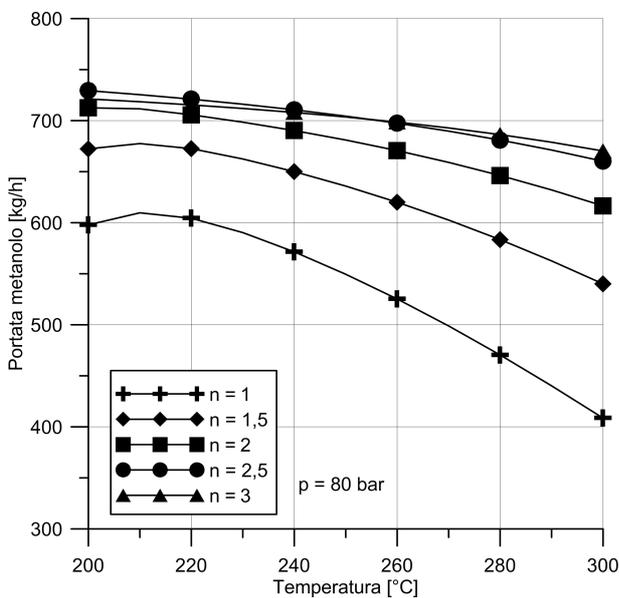


Figura 13. Portata di metanolo (a) e selettività (b) del metanolo funzione di temperatura e rapporto molare n ($p = 80$ bar)

Per gli andamenti della produzione di metanolo e della selettività del processo riportati in Figura 13 con riferimento ad una pressione operativa pari a 80 bar, valgono le medesime considerazioni esposte poco sopra per gli andamenti rappresentati in Figura 10 ($p = 50$ bar).

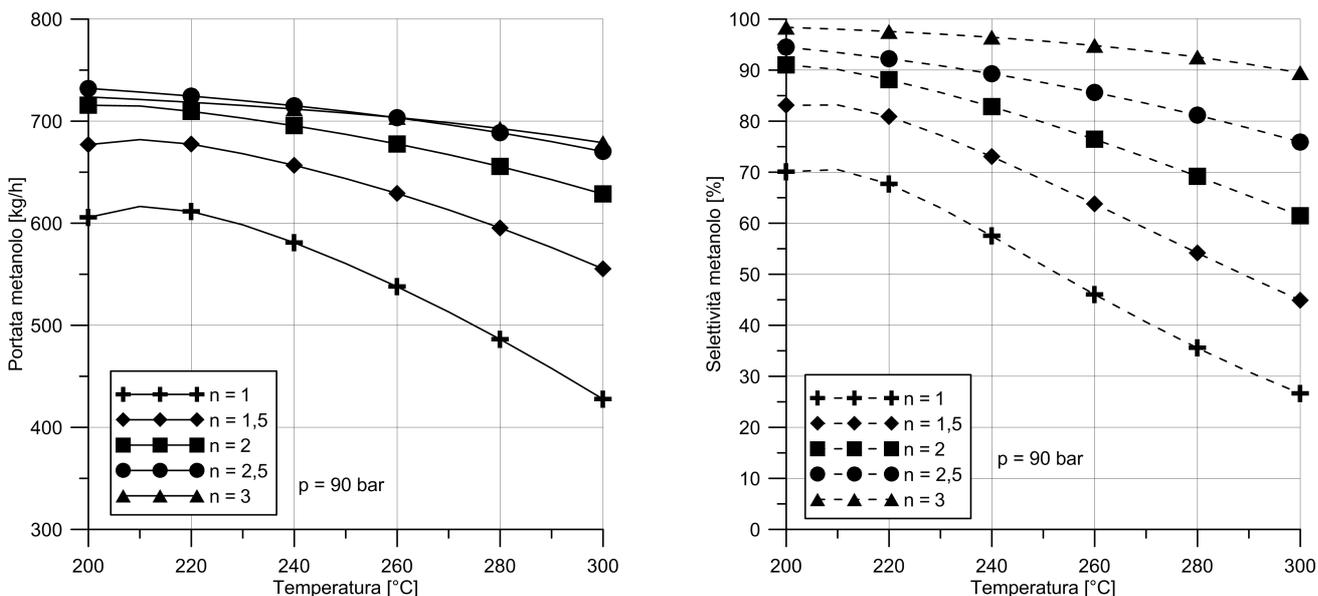


Figura 14. Portata di metanolo (a) e selettività (b) del metanolo funzione di temperatura e rapporto molare n (p = 90 bar)

Per gli andamenti della produzione di metanolo e della selettività del processo per una pressione di 90 bar riportati in Figura 14, valgono le medesime considerazioni relative agli andamenti di Figura 10 (p= 50 bar).

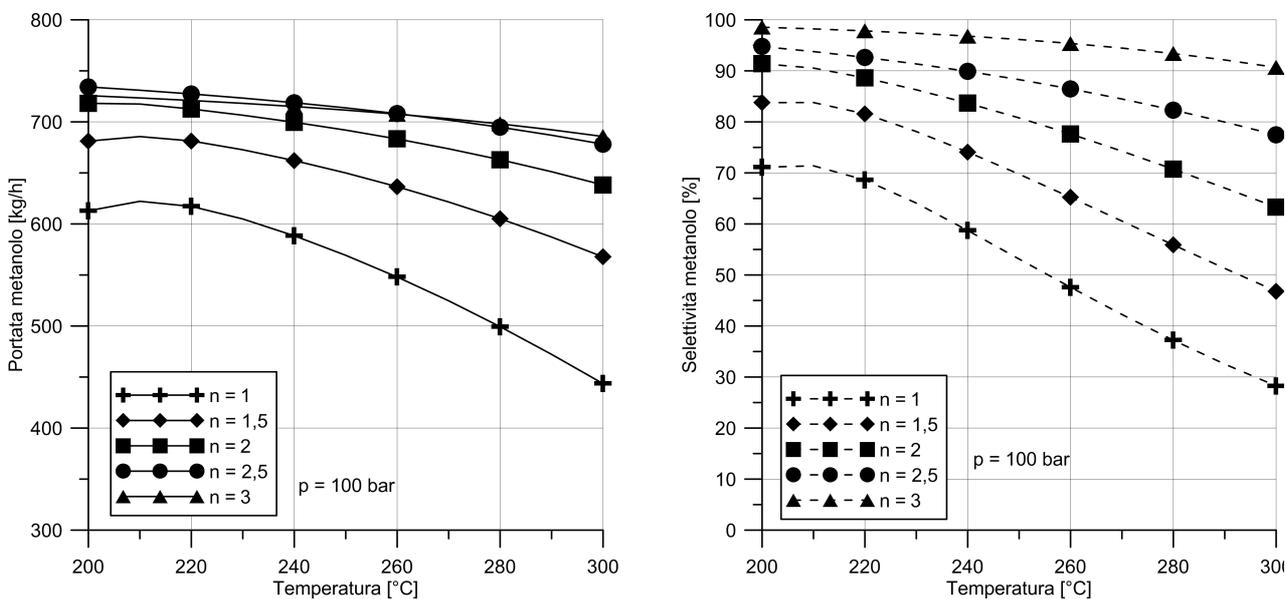


Figura 15. Portata di metanolo (a) e selettività (b) del metanolo funzione di temperatura e rapporto molare n (p = 100 bar)

Per gli andamenti della produzione di metanolo e della selettività del processo per una pressione di 100 bar riportati in Figura 15, valgono le medesime considerazioni relative agli andamenti di Figura 10 (p= 50 bar).

La selettività del metanolo rappresentata nelle figure precedenti è riportata nelle Figure 16, 17, 18, 19, 20 a confronto con la resa del CO (calcolata come rapporto molare tra la produzione di CO e il consumo di CO₂ all'interno nel reattore) sempre in funzione della temperatura di ingresso al reattore, al variare della pressione, per un valore di n pari a 1, 1,5, 2, 2,5 e 3, rispettivamente.

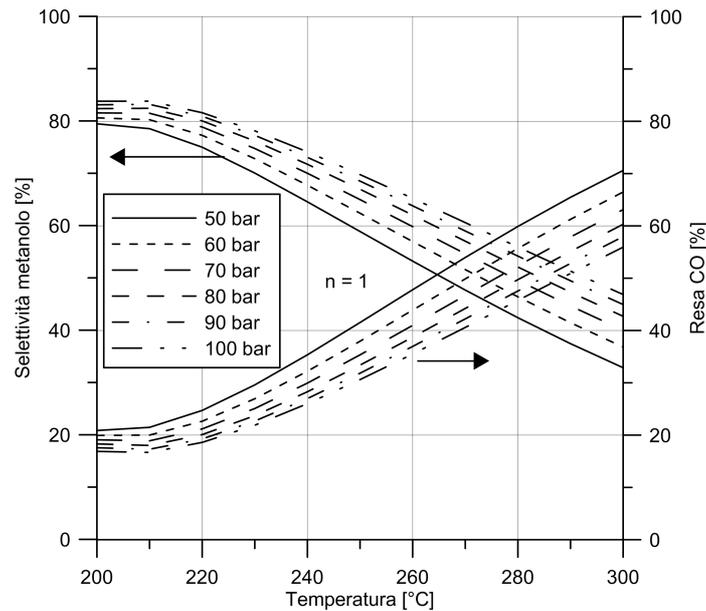


Figura 16. Selettività metanolo (asse y sinistro) e resa CO (asse y destro) in funzione della temperatura al variare della pressione (n = 1)

La Figura 16 mostra come l'andamento della resa del CO sia pressoché speculare rispetto all'andamento della selettività del metanolo, con una resa maggiore all'aumentare della temperatura di ingresso dei reagenti e una riduzione della resa all'aumentare della pressione. L'influenza della temperatura sulla resa del CO è decisamente più marcata rispetto all'influenza della pressione. La resa del CO varia tra valori minimi attorno al 20% per una temperatura di 200 °C e valori massimi compresi in un intervallo tra il 55 e il 70% per una temperatura di 300 °C.

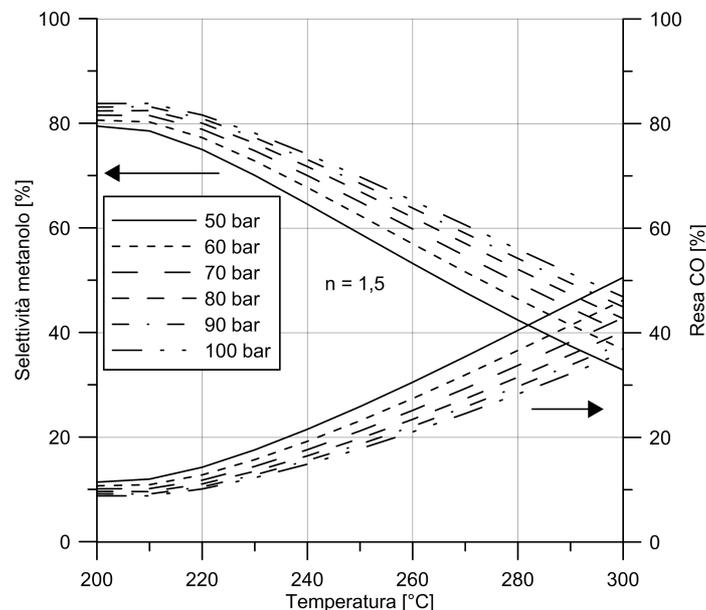


Figura 17. Selettività metanolo (asse y sinistro) e resa CO (asse y destro) in funzione della temperatura al variare della pressione (n = 1,5)

La Figura 17 mostra un andamento analogo alla precedente Figura 16 con l'incremento della resa del CO all'aumentare della temperatura e al ridursi della pressione. La maggiore selettività del metanolo per n = 1,5 rispetto ai valori calcolati per n = 1 è associata ad una corrispondente riduzione della resa del CO, che varia

da valori minimi attorno al 10% ottenuti per una temperatura di 200 °C a valori massimi compresi tra il 35 e il 50% per una temperatura di 300 °C.

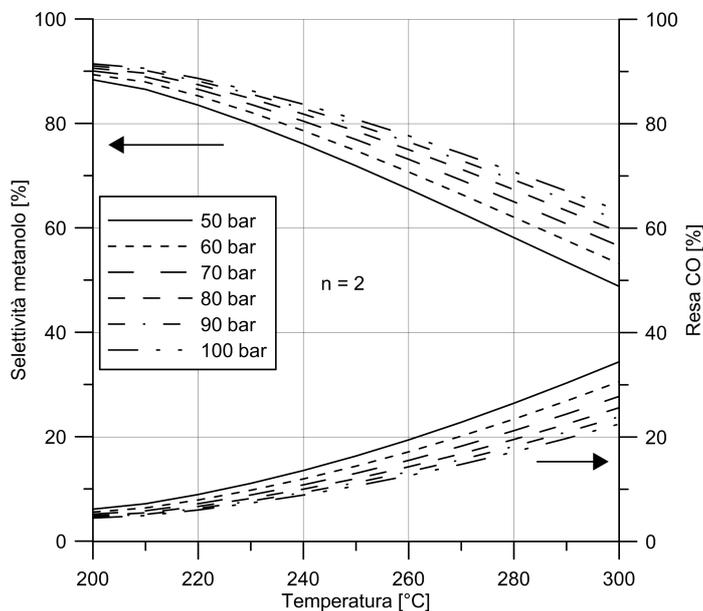


Figura 18. Selettività metanolo (asse y sinistro) e resa CO (asse y destro) in funzione della temperatura al variare della pressione (n = 2)

Dalla Figura 18 emerge come la resa del CO per n = 2 vari tra un valore minimo pari a circa il 6% ad un valore massimo compreso nell'intervallo 22-34%.

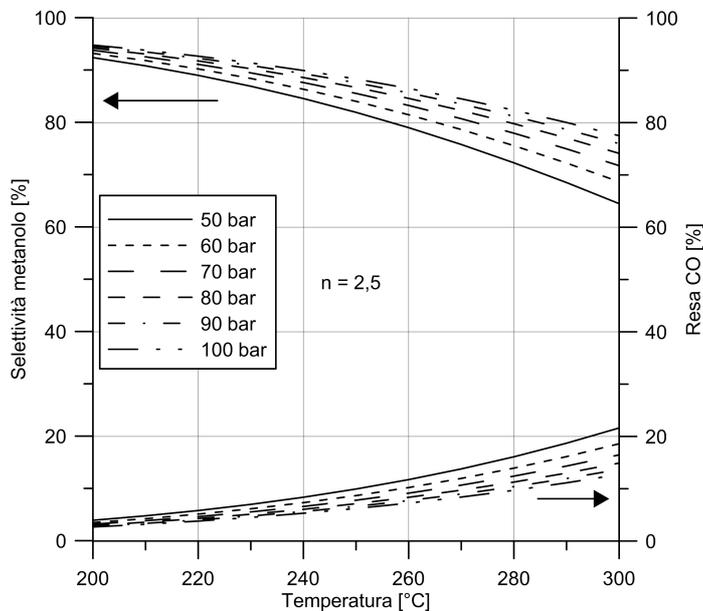


Figura 19. Selettività metanolo (asse y sinistro) e resa CO (asse y destro) in funzione della temperatura al variare della pressione (n = 2,5)

La Figura 19 evidenzia come la resa del CO per n = 2,5 presenti valori minimi attorno al 3-4%, mentre il valore massimo varia nell'intervallo 13-22%.

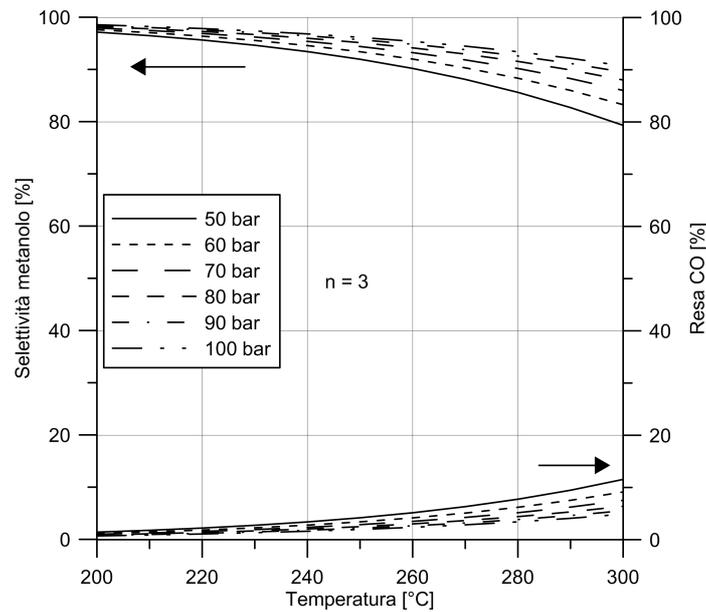


Figura 20. Selettività metanolo (asse y sinistro) e resa CO (asse y destro) in funzione della temperatura al variare della pressione ($n = 3$)

La Figura 20 mostra come per un valore del rapporto n pari a 3 una selettività del metanolo che si avvicina al 100% è accompagnata da una resa del CO quasi nulla. Per una temperatura dei reagenti di 200 °C la resa è di poco superiore all'1%, mentre aumenta fino a valori massimi contenuti in un intervallo compreso tra 5 e 12% per una temperatura di 300 °C.

In Figura 21 si riporta ancora l'andamento della selettività del metanolo e della resa del CO in funzione della temperatura, al variare del rapporto n , per una pressione pari a 100 bar.

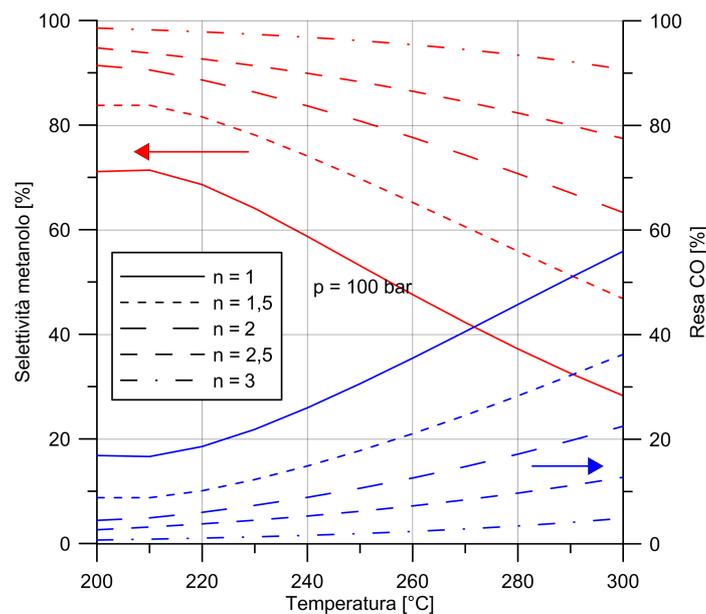


Figura 21. Selettività metanolo (asse y sinistro) e resa CO (asse y destro) in funzione della temperatura al variare di n ($p = 100$ bar)

La Figura 21 ribadisce l'influenza molto più marcata sulla resa del CO della variazione del rapporto n rispetto alla variazione di pressione operativa, evidenziata nelle precedenti Figure 16, 17, 18, 19, 20.

A conferma degli andamenti della selettività del metanolo e della resa del CO riportati nelle figure precedenti, la Figura 22 mostra il rapporto massico metanolo/CO all'uscita del reattore in funzione della temperatura di ingresso dei reagenti al variare di n per p = 100 bar (sinistra) e al variare della pressione operativa per n = 3 (destra).

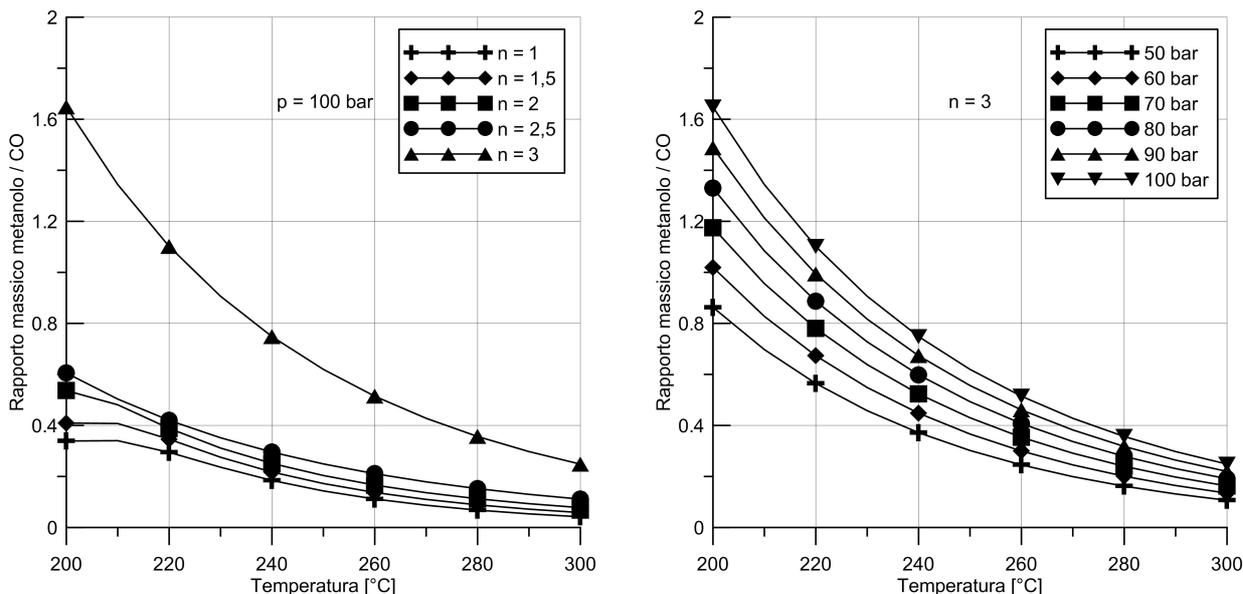


Figura 22. Rapporto massico metanolo/CO in funzione della temperatura, al variare di n e a pressione costante (sinistra), e al variare della pressione per n costante (destra)

Dall'analisi della Figura 22 emerge come sia necessario operare in condizioni stechiometriche ($n = 3$) per ottenere un incremento sostanziale del rapporto massico metanolo/CO. Infatti, valori del rapporto metanolo/CO maggiori di 1 sono possibili solamente con basse temperature di ingresso dei reagenti (inferiori a 230 °C) e valori stechiometrici del rapporto molare n. Operare con un rapporto n pari a 2,5, ad esempio, non permette di ottenere in uscita dal reattore un rapporto massico metanolo/CO superiore a 0,7, anche nelle condizioni di temperatura più favorevoli. Infatti, rapporti n sub- stechiometrici sono dovuti ad un eccesso di CO₂ (la portata di idrogeno è assunta costante in queste analisi), condizione che privilegia la formazione di CO rispetto a quella di metanolo, attraverso i processi chimici illustrati dalle reazioni (3.1)-(3.3). La Figura 22 mostra inoltre come la variazione di pressione operativa nel reattore sia un parametro meno influente del rapporto n sull'andamento del rapporto massico metanolo/CO, che, comunque, aumenta al crescere della pressione.

4 Conclusioni

L'attività di ricerca oggetto di questo rapporto si inquadra all'interno della linea di attività LA-22 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments – fase preliminare".

La ricerca riguarda i processi innovativi di riutilizzo dell'anidride carbonica e di accumulo dell'energia elettrica da fonti rinnovabili attraverso le tecnologie power-to-gas/liquids. In particolare, in questa linea di attività è stata effettuata un'analisi preliminare delle potenzialità di applicazione della pianificazione statistica degli esperimenti (DoE) alle tecnologie power-to-methanol, utilizzando i modelli di simulazione dei processi di elettrolisi e di sintesi del metanolo sviluppati in ambiente Aspen-Plus. Le tecnologie power-to-methanol (e power-to-X in generale) sfruttano, infatti, l'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili per la produzione di idrogeno "verde" e la sua successiva conversione in metanolo (o altri prodotti in generale) attraverso un processo di idrogenazione della CO₂ sequestrata da altri processi energetici.

La metodologia DoE consente la pianificazione razionale di una campagna sperimentale, con la riduzione dei costi della sperimentazione legata all'individuazione del numero minimo di prove necessarie a caratterizzare il processo nelle differenti condizioni operative. In particolare, il DoE si pone l'obiettivo di individuare una correlazione tra i parametri di prestazione del processo (variabili di risposta) e i parametri operativi (fattori di progetto), al fine di eliminare dalle campagne sperimentali le combinazioni di fattori che non influenzano in modo significativo il processo.

A partire da questa analisi parametrica preliminare del processo di sintesi del metanolo, appare evidente come le condizioni ottimali si ottengano con un rapporto molare idrogeno/anidride carbonica pari a 3, una bassa temperatura di ingresso dei reagenti, ma, comunque, non inferiore a 200 °C per garantire una corretta attivazione del catalizzatore, e una elevata pressione operativa. Infatti, per queste condizioni, si ottengono una maggiore produzione di metanolo e un'elevata selettività del processo rispetto al metanolo e una bassa resa di CO, a rappresentare come l'idrogeno e la CO₂ vengano effettivamente utilizzati per la produzione del metanolo e non di prodotti indesiderati quali CO e vapore acqueo. Tuttavia, all'aumentare della pressione operativa, crescono anche gli assorbimenti degli ausiliari, in particolare i treni di compressione di idrogeno e CO₂, con un conseguente aumento della potenza assorbita dal sistema. In ragione di ciò, nel prosieguo delle attività la pianificazione statistica degli esperimenti dovrà necessariamente tenere conto delle condizioni operative, non solo delle altre sottosezioni che compongono la sezione di sintesi del metanolo (compressione dei reagenti, distillazione del metanolo grezzo), ma anche di tutte le altre sezioni del processo complessivo power-to-methanol, in primis il processo di elettrolisi dell'acqua.

Nel prosieguo dell'attività di ricerca, con la linea di attività LA-23 "Power-to-Gas/Liquid: Studi modellistici delle tecnologie e Design of experiments (DoE)- Validazione" si prevede l'applicazione della pianificazione statistica degli esperimenti ad un caso reale. Infatti, l'attività di ricerca sarà strettamente connessa alle attività del centro ricerche Sotacarbo che prevedono la progettazione, la realizzazione e la sperimentazione di un prototipo sperimentale P2G/L sui processi di sintesi di metano, metanolo e DME mediante idrogenazione catalitica della CO₂, derivante da processi di cattura, con idrogeno prodotto dal surplus di produzione elettrica da fonte rinnovabile. Pertanto, nella successiva linea di attività, la pianificazione statistica degli esperimenti sarà eseguita con riferimento alle condizioni di progetto e operative del prototipo in corso di realizzazione presso il centro ricerche Sotacarbo.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] European Climate Change Programme | Climate Action n.d. https://ec.europa.eu/clima/policies/eccp_en (accessed April 5, 2019).
- [2] European Commission. A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050 - Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European and Social Committee and the Committee of the Regions. 2011.
- [3] European Commission. A Clean Planet for all. A European strategic long-term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy - Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European and Social Committee and the Committee. 2018.
- [4] 2050 Energy Strategy - European Commission n.d. <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2050-energy-strategy> (accessed April 5, 2019).
- [5] European Commission. Energy Roadmap 2050 - Impact assessment and scenario analysis - Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European and Social Committee and the Committee of the Regions. 2012.
- [6] Hoegh-Guldberg O, Jacob D, Taylor M, Bindi M, Brown S, Camilloni I, et al. Impacts of 1.5°C of Global Warming on Natural and Human Systems. *Glob. Warm. 1.5 °C*, 2018.
- [7] da Silva Veras T, Mozer TS, da Costa Rubim Messeder dos Santos D, da Silva César A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:2018–33. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.219>.
- [8] Wuebben P. Renewable methanol: A Tera-Watt-Hour Scale Renewable Power and Energy Strategy. Oppor Challenges Methanol as a Glob Energy Carr - Stanford Univ 2017. https://ngi.stanford.edu/sites/default/files/Wuebben_Stanford_Aug_Paul_Wuebben.pdf.
- [9] Ganesh I. Conversion of carbon dioxide into methanol - A potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). *Renew Sustain Energy Rev* 2014;31:221–57. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.045>.
- [10] Schmidt P, Weindorf W, Roth A, Batteiger V, Riegel F. Power-to-Liquids Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel 2016:32.
- [11] Schmidt P, Batteiger V, Roth A, Weindorf W. Power-to-Liquids as Renewable Fuel Option for Aviation : A Review 2018:127–40. <https://doi.org/10.1002/cite.201700129>.
- [12] Héder M. From NASA to EU: The evolution of the TRL scale in Public Sector Innovation. *Innov J* 2017;22:1–23.
- [13] Pérez-Fortes M, Tzimas E. Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ utilisation for fuel production. Synthesis of methanol and formic acid. 2016. <https://doi.org/10.2790/981669>.
- [14] Carbon Recycling International | below50 n.d. <https://below50.org/project/carbon-recycling-international/> (accessed May 14, 2018).
- [15] George Olah Plant — CRI - Carbon Recycling International n.d. <http://carbonrecycling.is/george-olah/> (accessed July 19, 2018).
- [16] Bergins C, Fox EL, Tran KC, Wuebben P. Commercialization of Low Carbon Methanol. *Fuels Lubr Futur* 2016:22–5. <https://doi.org/10.1007/s40111-015-0517-0>.
- [17] Bergins C, Tran K, Koytsoumpa E, Kakaras E, Buddenberg T, Sigurbjörnsson Ó. Power to Methanol Solutions for Flexible and Sustainable Operations in Power and Process Industries. *Power-Gen Eur* 2015.
- [18] Ledakowicz S, Nowicki L, Petera J, Nizioł J, Kowalik P, Gołębiowski A. Kinetic characterisation of catalysts for methanol synthesis. *Chem Process Eng - Inz Chem i Proces* 2013;34:497–506. <https://doi.org/10.2478/cpe-2013-0040>.
- [19] Hankin A, Shah N. Process exploration and assessment for the production of methanol and dimethyl ether from carbon dioxide and water. *Sustain Energy Fuels* 2017:1541–56. <https://doi.org/10.1039/C7SE00206H>.
- [20] Shen W, Jun K, Choi H, Lee K, H OHC. Thermodynamic Investigation of Methanol and Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation 2000;17:210–6.
- [21] Van-Dal ÉS, Bouallou C. Design and simulation of a methanol production plant from CO₂

- hydrogenation. *J Clean Prod* 2013;57:38–45. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.06.008>.
- [22] Atsonios K, Panopoulos KD, Kakaras E. Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO₂ hydrogenation. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:2202–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.074>.
- [23] Leonzio G. Optimization through response surface methodology of a reactor producing methanol by the hydrogenation of carbon dioxide. *Processes* 2017;5. <https://doi.org/10.3390/pr5040062>.

6 Abbreviazioni ed acronimi

DME	Dimetiletere
DoE	Design of experiments
FER	Fonti energetiche rinnovabili
GHG	Gas serra
P2G	Power-to-gas
P2L	Power-to-liquids
PtX	Power-to-x

Curriculum scientifico del gruppo di ricerca

L'attività di ricerca oggetto di questo rapporto è stata condotta dal gruppo di ricerca di "Sistemi per l'energia e l'ambiente" (settore scientifico disciplinare ING-IND/09) del Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali (DIMCM) dell'Università degli Studi di Cagliari. Il gruppo di ricerca si compone di due professori ordinari, un professore associato, un ricercatore e diversi tra assegnisti, borsisti di ricerca e dottorandi. Il gruppo ha prodotto negli anni centinaia di lavori nel campo dei sistemi energetici, sia convenzionali che innovativi, pubblicati su riviste internazionali o presentati a convegni internazionali, con la partecipazione, inoltre, a numerosi progetti di ricerca.

Il gruppo di ricerca del DIMCM è stato impegnato nel corso degli anni in svariati filoni di ricerca nell'ambito delle tecnologie innovative per l'energia e l'ambiente tra i quali: gli impianti di generazione elettrica a emissioni quasi nulle, gli impianti di cattura e utilizzo della CO₂, i sistemi di stoccaggio dell'energia, le tecnologie rinnovabili (con particolare attenzione agli impianti solari a concentrazione), i sistemi power-to-X. In particolare, nell'ambito di queste tematiche di ricerca un elenco dettagliato delle principali attività di ricerca svolte negli ultimi anni è presentato di seguito:

- Analisi, modellazione, sperimentazione e valutazione di processi di conversione termica del carbone basati su tecnologie USC e IGCC con trattamenti di purificazione degli effluenti gassosi e con rimozione della CO₂
- Analisi e modellazione dell'integrazione di impianti di cattura post-combustione della CO₂ con fonti energetiche rinnovabili.
- Ricerca e sviluppo di tecnologie per l'impiego del carbone a emissioni quasi nulle nella micro-generazione distribuita.
- Modellazione e sperimentazione di processi di produzione e trattamento del gas proveniente dalla gassificazione e combustione del carbone.
- Sviluppo di tecnologie per la produzione e il trattamento del syngas da carbone mirato all'ottenimento e l'utilizzo di vettori energetici ad alta valenza ambientale e dell'idrogeno in particolare.
- Progettazione, sviluppo e messa in opera di un impianto da laboratorio per l'analisi sperimentale del processo di CO-shift.
- Modellazione e analisi delle prestazioni di impianti solari a concentrazione (Concentrating Solar Power, CSP) di media potenza, basati su unità di produzione di energia elettrica con cicli Rankine a fluido Organico (ORC) integrate con collettori solari a concentrazione lineare.
- Modellazione e analisi delle prestazioni di impianti CSP in configurazione ibrida con integrazione con impianti a biomasse o alimentati da combustibili fossili dotati di una sezione di separazione della CO₂.
- Supporto tecnico-scientifico alle attività di progettazione, realizzazione ed avvio dell'impianto solare ibrido a concentrazione di Ottana (600 kW di CSP con accumulo termico e 400 kW di CPV con accumulo elettrochimico), primo impianto CSP italiano connesso in rete.
- Sviluppo di strategie innovative di controllo per gli impianti CSP e applicazione all'impianto di media taglia installato in Sardegna.
- Sviluppo di nuove metodologie di gestione e controllo della produzione di energia da fonte solare rivolte al soddisfacimento delle richieste di energia elettrica e termica e finalizzate al miglioramento del profilo ambientale e di sostenibilità globale della produzione di energia.
- Sviluppo di algoritmi per la definizione di profili di produzione giornalieri da parte di impianti CSP.
- Modellazione, controllo e sperimentazione di sistemi innovativi per l'accumulo di energia termica.
- Progettazione, sviluppo e messa in opera di prototipi per l'analisi sperimentale dei sistemi di accumulo termico a calore latente e a calore sensibile.
- Modellazione e analisi delle prestazioni di impianti A-CAES innovativi.
- Sviluppo di strategie innovative per l'energy management di microreti basate su impianti a fonti

- rinnovabili integrati con sistemi di accumulo dell'energia (produzione e stoccaggio di idrogeno, impianti di pompaggio idroelettrici, sistemi TES, batterie, ecc.).
- Modellazione e analisi delle prestazioni di elettrolizzatori SOE con integrazione in sistemi avanzati power-to-X per lo sfruttamento di idrogeno da FER e CO₂ per la produzione di combustibili rinnovabili.
 - Modellazione e analisi delle prestazioni di impianti integrati celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC) e micro turbine a gas.
 - Sviluppo di modelli numerico-analitici e progettazione di attrezzature sperimentali per l'analisi dell'evoluzione spazio - temporale della dispersione di CO₂ rilasciata da gasdotti a partire da condizioni supercritiche.