



Ricerca di Sistema elettrico

Messa a punto delle apparecchiature e sperimentazione

D. Marotto, S. Meloni, P. Miraglia, M. Mureddu, S. Lai, F. Dessì, A.
Porcu, S. Sollai, D. Multineddu, A. Orsini F. Ferrara, G. Cali

MESSA A PUNTO DELLE APPARECCHIATURE E SPERIMENTAZIONE

D. Marotto, S. Meloni, P. Miraglia, M. Mureddu, S. Lai, F. Dessì, S. Sollai, D. Multineddu, A. Masili, R. Cara, Orsini F. Ferrara, G. Calì

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: Sistema Elettrico

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

Work package: 3 Power-to-gas

Linea di attività: LA 3.20 – Power to Gas/Liquid: realizzazione dell'impianto pilota e sperimentazione

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 "POWER-to-Gas/Liquid Utilizzo della CO₂"

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana

Responsabile scientifico Co-beneficiario SOTACARBO: Marcella Fadda

Hanno partecipato alle attività R. Cara, F. Tedde, A. Argiolas, C. Manca, S. Muntoni, I. Puddu, A. Vacca

Indice

SOMMARIO	5
1 INTRODUZIONE.....	6
2 PROVE DI APPOGGIO IMPIANTO BENCH-SCALE XTL	7
2.1 PROVE DI APPOGGIO IMPIANTO BENCH SCALE XTL	8
2.1.1 <i>Impianto bench-scale Xtl e procedure sperimentali</i>	8
2.1.2 <i>Preparazione del reattore, attivazione del catalizzatore e conduzione dei test catalitici</i>	10
2.1.3 <i>Monitoraggio dei principali parametri operativi di impianto</i>	10
2.1.4 <i>Analisi cromatografiche dei prodotti di reazione</i>	12
2.1.5 <i>Calcolo della conversione, selettività e produttività oraria</i>	13
2.1.6 <i>Risultati sperimentali</i>	14
2.1.7 <i>Prove di idrogenazione catalitica della CO₂ in differenti condizioni operative</i>	14
2.1.8 <i>Prove di idrogenazione catalitica della CO₂ in differenti condizioni di ricircolo</i>	17
2.1.9 <i>Prove di idrogenazione catalitica della CO₂ in differenti condizioni di ricircolo a 30 bar</i>	19
2.1.10 <i>Prove di idrogenazione catalitica della CO₂ in differenti condizioni di ricircolo a 50 bar</i>	20
2.2 PROVE DI APPOGGIO SEZIONE DI CATTURA DELLA CO ₂	23
2.2.1 <i>Impianto di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione solventi</i>	23
2.2.2 <i>Fase di assorbimento</i>	24
2.2.3 <i>Fase di rigenerazione</i>	25
2.2.4 <i>Sistema di raffreddamento</i>	27
2.2.5 <i>Misurazione pH, densità del solvente</i>	28
2.2.6 <i>Misurazione consumo di energia elettrica</i>	28
2.2.7 <i>Sistema di cattura e campionamento condense</i>	29
2.2.8 <i>Sistema di controllo</i>	29
2.2.9 <i>Condizioni operative e analisi gas/liquido delle prove sperimentali</i>	29
2.2.10 <i>Risultati sperimentali delle prove con MEA 5M: parametri di processo ed efficienza di assorbimento</i>	31
2.2.11 <i>Risultati sperimentali delle prove con MEA 5M: contenuto d'acqua nel flusso di gas desorbito</i>	33
3 PROGETTAZIONE DI UN SISTEMA DI ACCUMULO E COMPRESSIONE DELLA CO ₂	35
4 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE	40
5 COMMISSIONING IMPIANTO SPERIMENTALE E SISTEMI AUSILIARI.....	43
5.1 PRE- COMMISSIONING DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE	44
5.1.1 <i>Prova di pressione nella sezione di alimentazione</i>	46
5.1.2 <i>Prova di pressione negli scambiatori di calore</i>	46
5.1.3 <i>Prove di pressione nel reattore multitubolare e nel reattore a singolo tubo</i>	47
5.1.4 <i>Prova di pressione nella sezione di ricircolo</i>	48
5.1.5 <i>Controllo dei livelli nella trappola cere</i>	49
5.1.6 <i>Calibrazione dei livelli nei separatori a bassa ed alta-pressione (LP e HP)</i>	49
5.1.7 <i>Campionamento dei prodotti</i>	50
5.2 COMMISSIONING DELL'IMPIANTO SPERIMENTALE	54
5.2.1 <i>Commissioning sezioni principali dell'impianto</i>	54
5.2.2 <i>Sistema campionamento e analisi dei prodotti</i>	65
5.2.3 <i>Struttura metallica</i>	67
5.3 COMMISSIONING SISTEMI AUSILIARI DELL'IMPIANTO	69
5.3.1 <i>Sistema di alimentazione gas all'impianto</i>	69
5.3.2 <i>Strumenti di rivelazione e misurazione gas</i>	72
6 PROCEDURE DI FUNZIONAMENTO DELL'IMPIANTO	73
6.1 STATI IMPIANTO	73
6.2 FASI DI FUNZIONAMENTO	73
6.2.3 <i>Fase di accensione</i>	73

6.2.2	<i>Fase operativa/stato operation</i>	76
6.2.3	<i>Fase di spegnimento/stato OFF</i>	76
6.3	SPEGNIMENTO RAPIDO	77
7	CONCLUSIONI	78
8	ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	79
9	CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO	80

Sommario

La presente attività di ricerca si inquadra nello sviluppo di tecnologie per il riutilizzo sostenibile della CO₂, generata o catturata, per la produzione di combustibili liquidi e gassosi. Complessivamente, il principale risultato atteso dall'attività è lo sviluppo di una infrastruttura dedicata ai processi di sintesi di metano, metanolo e DME mediante l'idrogenazione catalitica della CO₂, derivante da processi di cattura, con idrogeno prodotto dal surplus di generazione elettrica da fonte rinnovabile. Tale sviluppo consentirà un'ottimizzazione del processo finalizzata a una riduzione dei costi di investimento e operativi e all'acquisizione di dati sperimentali per lo studio delle integrazioni con altre tecnologie di generazione elettrica da fonti fossili e rinnovabili. I progressi attesi sono strettamente legati alla flessibilità delle apparecchiature sperimentali, pensate per colmare il maggior numero possibile di lacune dello sviluppo tecnologico.

Il presente documento riporta le attività svolte nella linea di attività LA 3.20 - "Power-to-Gas/Liquid "realizzazione dell'impianto pilota e sperimentazione" del piano triennale di realizzazione 2019-2021.

Nello specifico, vengono descritte le prove di appoggio eseguite in parallelo alla fase di realizzazione dell'impianto prototipale e necessarie per l'ottimizzazione dell'esercizio sperimentale:

- Le prove di appoggio sull'impianto bench-scale XTL hanno permesso di verificare le condizioni ottimali di funzionamento di alcuni catalizzatori e analizzare alcuni aspetti particolari del processo, per ottimizzare le sperimentazioni nell'impianto P2G/L limitandole alle condizioni operative più significative per contenere sia i tempi che i costi.
- Le prove di appoggio sull'impianto di cattura della CO₂ hanno consentito di completare l'analisi globale del processo e di valutare la possibilità di integrare il nuovo impianto prototipale con la sezione (esistente) di separazione della CO₂.

Nel documento sono inoltre descritte le attività preliminari finalizzate alla messa a punto delle singole apparecchiature, alla verifica funzionale e al collaudo dei vari componenti costituenti l'impianto P2G/L denominato "Power-to-Fuels" e dei relativi sistemi ausiliari. Il documento contiene anche la descrizione delle procedure di funzionamento, costituite dalla fase di avviamento, operativa e spegnimento dell'impianto, che verranno adottate durante le campagne sperimentali.

1 Introduzione

La comunità scientifica è compatta nell'attribuire il fenomeno del riscaldamento globale alle emissioni antropiche di gas ad effetto serra nell'atmosfera. Nel novembre del 2021, alla COP26 di Glasgow, è stato sancito l'impegno a raggiungere entro il 2050 la cosiddetta *Carbon Neutrality*. Per raggiungere questo obiettivo si deve necessariamente passare alla produzione di energia a basse emissioni di carbonio, che sarà sostituita da energia a zero emissioni nel lungo termine. La prevedibile crescita della produzione di elettricità richiederà un ulteriore sviluppo di tecnologie affidabili per l'utilizzo delle fonti rinnovabili, come riportato dal Piano Nazionale Integrato dell'Energia e il Clima (PNIEC), dove al 2030 si prevede una produzione di energia elettrica di 52 TWh da solare, contro i 38 TWh dell'idrico e dell'eolico. Le rinnovabili possiedono una discontinuità di produzione di energia elettrica dovuta alla variabilità della fonte primaria (sole, vento); pertanto si rende necessario la realizzazione di sistemi di accumulo: batterie, stoccaggio chimico ecc. Inoltre, risulta altrettanto importante ridurre le emissioni di CO₂ nei settori in cui non è possibile la completa elettrificazione, come quello nautico, dei trasporti o dell'aviazione. In questo caso, il metano può fungere da risorsa di transizione ma in definitiva, i combustibili fossili dovranno essere sostituiti con combustibili sintetici per una soluzione sostenibile a zero emissioni di carbonio.

In questo contesto energetico, le tecnologie *Power-to-Fuels* rappresentano una soluzione sostenibile per la produzione di combustibili sintetici e lo stoccaggio di energia rinnovabile. Tale tecnologia integra quella di stoccaggio energetico a breve termine rappresentata dalle batterie, e consente la conversione dell'energia elettrica in combustibili gassosi, come l'idrogeno o il metano, o in combustibili liquidi, come il metanolo, che possono essere immagazzinati per lunghi periodi al fine di garantire l'equilibrio tra domanda e offerta di energia rinnovabile

Nell'ottica della transizione energetica verso le energie rinnovabili e l'efficienza energetica, si sta attuando la crescente integrazione delle infrastrutture delle reti elettriche e gas e pertanto sarà necessario esplorare costi e benefici di soluzioni tecnologiche power to gas che specialmente nel lungo periodo consentano di assorbire eventuali asimmetrie tra la produzione elettrica rinnovabile e la domanda di energia. Un grosso aiuto potrebbe provenire dall'idrogeno anche per i consumi non elettrici. Nello specifico, l'energia rinnovabile può essere utilizzata per alimentare un impianto di elettrolisi per la produzione di idrogeno, che viene utilizzato con anidride carbonica in un reattore sia per la produzione di metano sintetico, noto anche come gas naturale sintetico (SNG), che di combustibili liquidi (metanolo). Questi combustibili possono essere stoccati e utilizzati direttamente come combustibile per i mezzi di trasporto o riconvertiti in energia elettrica..

Il presente rapporto tecnico si inquadra all'interno del progetto 1.2 "Sistemi di accumulo e relative interfacce con le reti" dell'Accordo di Programma MISE-ENEA 2019-2021. Nello specifico, è stato realizzato nell'ambito del WP3 - LA3.20 e descrive, nella prima parte, le prove di appoggio eseguite in parallelo alla fase di realizzazione dell'impianto prototipale e necessarie per l'ottimizzazione dell'esercizio sperimentale:

- Le prove di appoggio sull'impianto bench-scale XtL hanno permesso di verificare le condizioni ottimali di funzionamento di alcuni catalizzatori e analizzare alcuni aspetti particolari del processo, per ottimizzare le sperimentazioni nell'impianto P2G/L limitandole alle condizioni operative più significative per contenere sia i tempi che i costi.
- Le prove di appoggio sull'impianto di cattura della CO₂ hanno consentito di completare l'analisi globale del processo e di valutare la possibilità di integrare il nuovo impianto prototipale con la sezione (esistente) di separazione della CO₂.

Nella seconda parte del documento sono descritte le attività finalizzate alla messa a punto dell'infrastruttura di ricerca *Power-to-Fuels* (P2G/L) per lo sviluppo del processo e la sperimentazione della sintesi di combustibili liquidi e gassosi, quali metano, metanolo e DME, mediante idrogenazione catalitica di CO₂. Nello specifico sono state eseguite le attività di verifica e collaudo delle apparecchiature installate, avviamento e primi test. Il documento contiene anche la descrizione delle procedure di funzionamento, costituite dalla fase di avviamento, operativa e spegnimento dell'impianto, che verranno adottate durante le campagne sperimentali.

2 Prove di appoggio impianto bench-scale XtL

Nell'ambito della linea di attività, per l'ottimizzazione dell'esercizio sperimentale dell'impianto prototipale, è emersa la necessità di integrare le attività sperimentali con prove d'appoggio, eseguite in parallelo alla fase di realizzazione dell'impianto. In particolare le prove sono state effettuate su:

- Impianto bench-scale XtL per la produzione di metanolo e dimetiletere da CO₂ e H₂ allo scopo di determinare i parametri operativi ottimali (quali temperature, pressioni, composizione dell'alimentazione e ricircolo ecc) e verificare le condizioni di funzionamento di alcuni catalizzatori, permettendo, così, di ottimizzare le prove sperimentali presso l'impianto prototipale limitandole alle condizioni operative più significative risultanti dai test in scala da laboratorio. Questi test hanno permesso un contenimento sia dei tempi che dei costi di sperimentazione, ma anche il corretto dimensionamento della sezione di ricircolo dell'impianto pilota necessaria all'ottimizzazione del processo di produzione di metanolo e DME.
- Impianto di cattura della CO₂ per completare l'analisi globale del processo, con l'obiettivo di integrare il nuovo impianto prototipale con la sezione (esistente) di separazione della CO₂. Tali sperimentazioni hanno permesso di simulare diverse condizioni operative di cattura della CO₂ da fumi provenienti da impianti industriali (fonderie, acciaierie, cementifici), sono state determinate le condizioni di processo della corrente di CO₂ (concentrazione, presenza di residui di solventi, umidità, temperature e pressione) uscente dalla colonna di rigenerazione, da inviare in ingresso all'impianto "Power-to-Fuels".

Ad integrazione dell'impianto prototipale si prevede di realizzare una sezione di produzione dell'idrogeno tramite fonti rinnovabili, che, unitamente all'integrazione con la sezione di separazione della CO₂, permetterà di simulare globalmente un impianto industriale, che potrà contribuire agli studi sulla decarbonizzazione del sistema energetico a totale vantaggio del contribuente finale del sistema elettrico nazionale.

2.1 Prove di appoggio impianto bench scale XtL

A supporto della messa a punto dell'impianto P2G/L, è emersa la necessità di effettuare delle prove sperimentali sull'impianto bench-scale XtL presente nei laboratori Sotacarbo. Tali prove hanno consentito di ottimizzare alcuni parametri operativi del processo, permettendo un contenimento sia dei tempi che dei costi di sperimentazione. Il processo di idrogenazione catalitica della CO₂, con particolare riferimento alla produzione di metanolo, a causa della limitata conversione all'equilibrio, richiede la presenza di una sezione che consenta il ricircolo dei composti non reagiti, realizzando in questo modo un processo di idrogenazione multistadio. Il ricircolo dei gas non reagiti consente infatti di avere condizioni di reazione più favorevoli rispetto ad una configurazione a singolo passo. In questo contesto, dopo aver ottimizzato la temperatura operativa, sono state condotte prove a diversa pressione (tra 30 e 75 bar), nell'intento di individuare il miglior compromesso tra operare in condizioni meno severe senza penalizzare eccessivamente la resa del processo. Inoltre, la velocità spaziale è stata variata nel più ampio intervallo possibile (24000÷60000 NmL/(g_{ct}*h)) insieme al rapporto H₂/CO₂ nel flusso in ingresso. Infine, particolare attenzione è stata dedicata allo studio della composizione in ingresso al reattore per quanto riguarda la presenza del CO per simulare l'effetto del ricircolo.

2.1.1 Impianto bench-scale XtL e procedure sperimentali

L'impianto bench-scale XtL, installato nei laboratori Sotacarbo, è un'unità automatizzata interamente controllata in remoto, costituita da un reattore tubolare a letto fisso, con il quale è possibile condurre test sperimentali per la determinazione dell'attività e della selettività di un catalizzatore in diversi processi e sotto differenti condizioni operative (Figura 2.1).



Figura 2.1. Impianto XtL installato presso il laboratorio Sotacarbo.

L'impianto può essere schematicamente suddiviso nelle seguenti zone:

- Zona di alimentazione e miscelazione dei reagenti.
- Zona di reazione.
- Zona di raccolta dei prodotti condensabili e incondensabili.
- Zona di depressurizzazione e totalizzazione del flusso gassoso uscente.
- Zona di analisi on-line dell'effluente gassoso.

La Figura 2.2 riporta uno schema a blocchi semplificato delle diverse sezioni d'impianto dell'impianto XtL.

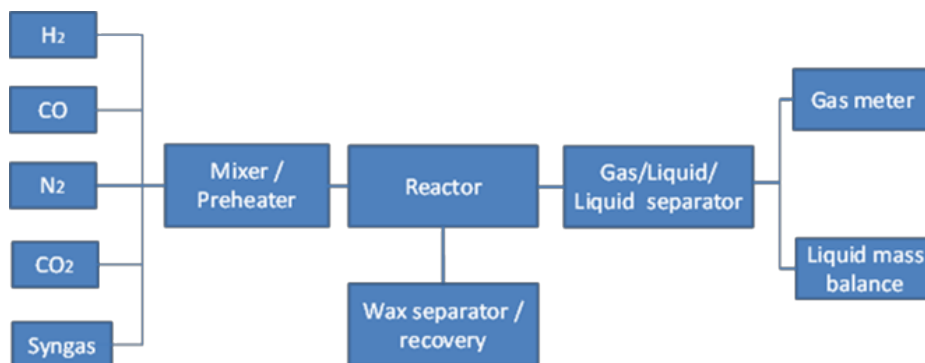


Figura 2.2. Schema di flusso dell'impianto XtL.

La prima zona è costituita da cinque linee indipendenti attraverso le quali sono alimentati all'impianto i reagenti in fase gas. Queste consentono sia l'invio di gas puri che la produzione di miscele alle concentrazioni desiderate, sia l'alimentazione indipendentemente di gas di sintesi prodotto da un gassificatore da banco a letto fluido.

La zona di reazione, comprendente il reattore, le linee di alimentazione dei gas e la linea di scarico dei prodotti di reazione, costituisce la seconda zona dell'impianto. Questa si trova all'interno di un *hot-box* (Figura 2.3 a), chiuso e riscaldato, con duplice funzione di preriscaldamento della miscela gassosa in ingresso, e di impedire la condensazione di prodotti condensabili subito all'uscita del reattore o la solidificazione di possibili cere formate nella zona di reazione.

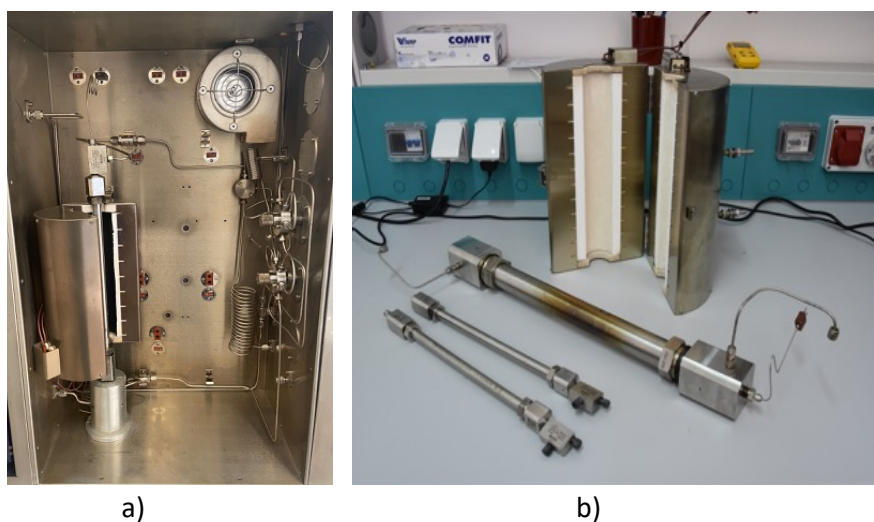


Figura 2.3. a) Interno della *hot-box* nella quale sono contenuti un forno tubolare, una ventola di riscaldamento, una trappola cere e due valvole a sei vie; b) reattori e forno elettrico verticale.

Sono disponibili tre diversi reattori (Figura 2.3 b) di diversa dimensione e realizzati con diversi materiali. Nel caso delle prove di seguito descritte è stato usato un reattore in acciaio del tipo Hastelloy C, con diametro interno di 9,1 mm e lunghezza totale di 304,8 mm. All'interno del reattore vi è un piatto poroso, con dimensione dei pori di 20 µm, che ospita il letto catalitico nella zona isoterma del reattore. Lungo l'asse geometrico del reattore, al fine di rendere possibile la misura della temperatura del letto catalitico, è disposta una termocoppia tipo-K mobile. Il reattore è inserito in un forno elettrico verticale (Figura 2.3 b).

La zona in uscita dall'hot-box è costituita dalla zona di raccolta e separazione dei prodotti di reazione condensabili e incondensabili. A tal fine l'unità è dotata di un innovativo sistema brevettato di separazione ad alta pressione dei prodotti liquidi e gassosi. I prodotti gassosi non reagiti e i gas inerti eventualmente presenti vengono totalizzati nella penultima zona dell'impianto, quella di depressurizzazione e totalizzazione del flusso uscente, dove sono presenti un controllore e regolatore di pressione elettronico, un filtro a coalescenza a protezione del misuratore di portata uscente e del gascromatografo posto online, ed un totalizzatore di flusso volumetrico. Negli esperimenti descritti di seguito tutti i prodotti di reazione, ivi compresi quelli condensabili, sono stati mantenuti nella loro fase vapore per una più immediata identificazione tramite gascromatografia mediante l'utilizzo di una sonda riscaldata. Una volta raggiunto il box valvole i gas vengono analizzati nell'unità di analisi costituita da un gascromatografo.

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

Il reattore viene caricato con catalizzatore ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) e inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), miscelati in fase di pesata, su un letto di quarzo deposto sul setto poroso presente all'interno del reattore. La quantità di catalizzatore utilizzata è 0,5 g per ogni test. Il volume totale del letto catalitico (inerte e catalizzatore) non deve superare i 3 cm^3 , zona garantita isotermicamente stabile dai costruttori. Prima di ogni esperimento catalitico, o ogni volta che viene aperto il reattore, è necessario verificare la tenuta di tutte le unità, in particolare quando si lavora ad elevate pressioni e con gas tossici ed infiammabili.

La prova di tenuta viene condotta mantenendo l'impianto in pressione statica di inerte (N_2) ad una pressione di circa 5÷10 bar superiore a quella impiegata nella prova catalitica, isolando tutte le unità allo scopo di localizzare un'eventuale fuga di gas. La prova viene effettuata per un tempo sufficientemente lungo in modo da apprezzare anche piccole perdite. Verificata la tenuta, l'impianto è pronto per l'esecuzione della prova, previa attivazione del catalizzatore in una corrente di idrogeno e azoto.

Lo stream gassoso utilizzato per l'attivazione di tutti i test catalitici è costituito dal 15 %v/v di idrogeno in bilancio di azoto a pressione atmosferica e alla temperatura di 250 °C (rampa di 3 °C/min, isoterma 2 ore). Una volta completato lo step di riduzione, la temperatura viene mantenuta a 250 °C in atmosfera inerte, e contemporaneamente il reattore viene portato alla pressione ottimale per lo specifico test sperimentale. Dopo un'ora, tempo necessario per la stabilizzazione della pressione, viene inviata al reattore la miscela di reazione. I gas in uscita dal reattore vengono continuamente monitorati tramite un gascromatografo online.

2.1.3 Monitoraggio dei principali parametri operativi di impianto

Le prove sono state condotte monitorando i parametri operativi dell'impianto attraverso un software dedicato. Di seguito sono mostrati, a titolo esemplificativo, i dati di impianto di un esperimento tipo effettuato alla temperatura di 250 °C e a una pressione variabile compresa tra 50 e 75 bar per un totale di 28 ore di reazione.

Nello specifico sono riportati gli andamenti delle seguenti variabili:

- Temperatura dell'hot-box (TIC01) e del letto catalitico (TIC02) in Figura 2.4.
- Pressione (PIC01) in Figura 2.5.
- Portate di tutti i gas reagenti (H_2 , CO , CO_2), standard interno (N_2) e bombola di miscela ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$) in Figura 2.6.

La Figura 2.4 mostra l'andamento delle temperature durante le ore di avviamento che includono le sessioni di condizionamento, attivazione, reazione e spegnimento.

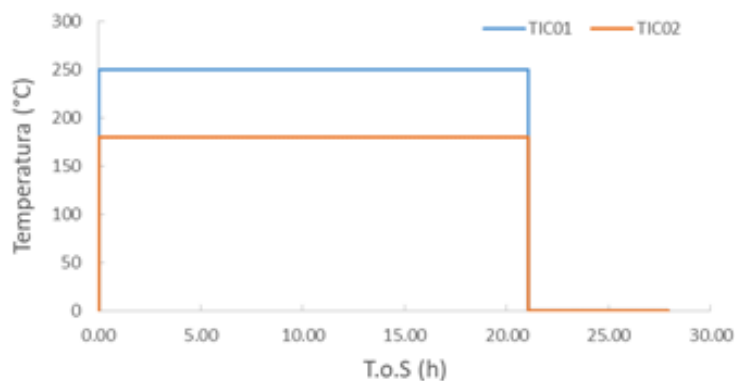


Figura 2.4. Profilo di temperatura del letto catalitico (TIC01) e dell'hot-box (TIC02).

I controllori di temperatura del forno e dell'hot box operano in modalità automatica mentre la pressione è gestita grazie ad una valvola servo-controllata ad alta precisione che consente una regolazione del flusso accurato e veloce. È possibile osservare come il *set-point* delle temperature dell'hot box e del reattore sia impostato a 180 °C e 250 °C, rispettivamente. L'isotermicità è garantita sia dal controllo della temperatura da parte dei controllori, che dalla quantità di inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) posta in miscela con la fase attiva.

In Figura 2.5 è riportato il profilo di pressione durante le ore di avviamento. In accordo alle condizioni operative impiegate sono stati investigati tre valori di pressione: 50, 65 e 75 bar.

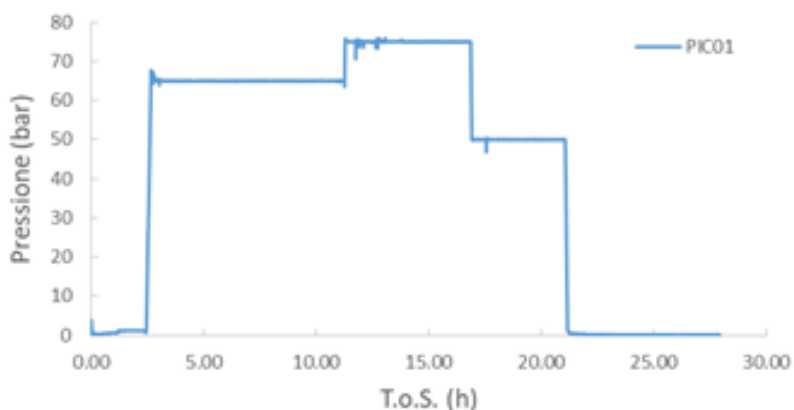


Figura 2.5. Andamento della pressione (PIC01).

L'alimentazione del gas inviato all'impianto varia in funzione della specifica prova. L' N_2 (10% per tutte le prove) è usato come standard interno ai fini di una corretta valutazione delle conversioni catalitiche e della chiusura del bilancio di massa. Le portate di tutti i gas reattivi (H_2 , CO , CO_2 e della miscela $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$) e dello standard interno (N_2) sono mostrate in Figura 2.6.

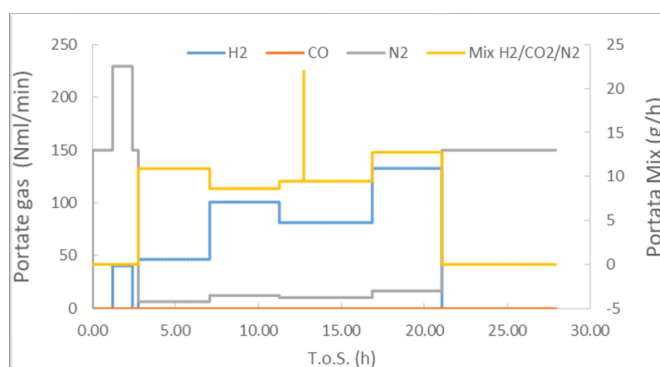


Figura 2.6. Andamento delle portate dei gas (H₂, CO, CO₂, N₂).

I profili di tutte le variabili elencate sono disponibili per tutte le prove della campagna sperimentale.

2.1.4 Analisi cromatografiche dei prodotti di reazione

I prodotti di reazione e i gas non reagiti in uscita dall'impianto Xtl sono convogliati in una linea riscaldata alla temperatura di 180°C e successivamente all'interno di un box valvole (anch'esso riscaldato) per raggiungere infine l'unità di analisi gascromatografica. La sonda elettroriscaldata alla temperatura di 180 °C e della lunghezza di 2 metri, evita la condensazione dei prodotti più altobollenti che compongono la miscela (metanolo e acqua) e consente il trasferimento attraverso il flusso gassoso di tutti i componenti verso il gascromatografo (GC).

Il gascromatografo Agilent 7890B è posto a valle dell'impianto e consente l'analisi qualitativa e quantitativa di tutte le specie in uscita dal reattore quali H₂, O₂, N₂, H₂O, CH₄, CO, CO₂, CH₃OH, DME e idrocarburi sino C₄/C₅. Il GC è dotato di due rivelatori collegati in serie: il primo è un rivelatore a termoconducibilità (TCD) per l'analisi di specie quali H₂, N₂, CH₄, CO; il secondo è un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), per composti quali H₂S, CO₂, CH₃OH, DME, C₄/C₅.

La configurazione del GC utilizzata comprende due valvole pneumatiche, la prima destinata al campionamento dei gas, e la seconda (detta *Column Isolation*) necessaria per isolare la colonna posta nella posizione 2. Nella valvola 1 è stato installato un capillare dal volume definito di 0,25 mL, tale da consentire l'introduzione all'interno del circuito analitico sempre della stessa quantità di campione. Una volta che la VALVOLA 1 viene commutata, il campione viene introdotto all'interno della colonna attraverso un flusso di gas di trasporto. La seconda valvola è necessaria per isolare dal flusso gassoso alcuni componenti e consentirne l'eluizione attraverso la seconda solo dopo che tutti gli altri composti sono stati eluiti.

Questa configurazione consente l'eluizione e la determinazione quantitativa di tutti i prodotti ottenuti dalla reazione di idrogenazione catalitica della CO₂ e consente di preservare la colonna da composti potenzialmente dannosi come l'H₂O. Le due colonne del GC sono alloggiata all'interno di un forno la cui temperatura può essere controllata e programmata con una buona precisione. Un'estremità della colonna è collegata all'iniettore, dal quale viene immesso il campione all'interno della colonna, mentre l'altra estremità è collegata al rivelatore. Le colonne capillari utilizzate per la determinazione quantitativa dei reagenti e dei prodotti della reazione sono: HP-PLOT Q (30m·0.53mm·40 μm) e HP Molesieve 5A (30m·0.53mm·50μm) per la separazione di CO₂, CH₃OH, DME, C₄/C₅ e H₂, N₂, CH₄, CO, rispettivamente. Lo scopo della colonna e del forno è infatti quello di separare il campione iniettato nei singoli componenti mentre attraversa la colonna. I rivelatori permettono invece di identificare mediante confronto con i tempi di ritenzione la presenza dei composti all'uscita dalla colonna.

2.1.5 Calcolo della conversione, selettività e produttività oraria

La sintesi del metanolo attraverso l'idrogenazione del CO o della CO₂ è una reazione esotermica (reazioni 2.1 e 2.2):



Contemporaneamente alle reazioni 2.1 e 2.2, avviene anche la reazione di *water gas shift* (WGS), diretta o inversa a seconda delle condizioni di reazione (reazione 2.3).



La reazione predominante dipende dalle condizioni operative applicate nel processo (temperatura, pressione, velocità spaziale e composizione della miscela).

Nel caso in cui la miscela di reazione sia costituita da solo CO₂ e H₂, la conversione della CO₂ viene valutata utilizzando i dati ottenuti dalla fase gassosa e usando come standard interno l'N₂. Nell'equazione 2.4, la conversione alla CO₂ è stata calcolata tenendo conto del bilancio sul carbonio, ovvero effettuando la somma dei singoli rapporti C_i/N₂ di tutti i composti contenenti carbonio in uscita dal gascromatografo. A tale somma è sottratto il rapporto CO₂/N₂ in uscita per il calcolo della conversione.

$$X_{CO_2} = \frac{\left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{N_2}\right)_{out} - \left(\frac{CO_2}{N_2}\right)_{out}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{N_2}\right)_{out}} \cdot 100 \quad (2.4)$$

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

$$S_{MeOH} = \frac{\text{mol}_{MeOH} \text{ prodotte}}{\text{mol totali dei prodotti}} \cdot 100 \quad (2.5)$$

La resa in metanolo (Y_{MeOH}) è stata calcolata sulla base della quantità di metanolo in uscita rispetto alla CO₂ in ingresso, utilizzando l'N₂ come standard interno.

$$Y_{MeOH} = \frac{\left(\frac{MeOH}{N_2}\right)_{out}}{\left(\frac{CO_2}{N_2}\right)_{in}} \cdot 100 \quad (2.6)$$

La produttività oraria di metanolo, ovvero la cosiddetta STY (*Space Time Yield*) indicante la resa in metanolo per grammo di catalizzatore per ora ($mg_{CH_3OH} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$), è stata calcolata tramite la seguente formula:

$$STY_{MeOH} = \frac{\left(\frac{Y_{MeOH}}{100}\right) \cdot (CO_2)_{in}}{m} \cdot PM_{MeOH} \cdot 1000 \quad (2.7)$$

Dove Y_{MeOH} è la resa a metanolo calcolata con l'equazione 2.6, CO_{2in} sono le mol/h di CO₂ in ingresso, PM è il peso molecolare del metanolo (g/mol) e m è la massa del catalizzatore (g). Se nella miscela di reazione è contenuto anche il CO, la conversione di CO+CO₂ può essere calcolata con l'equazione:

$$X_{CO+CO_2} = \frac{CO_{in} X_{CO} + CO_{2in} X_{CO_2}}{CO_{in} + CO_{2in}} \cdot 100 \quad (2.8)$$

2.1.6 Risultati sperimentali

La Tabella 2.1 riepiloga l'elenco delle prove che sono state effettuate durante la campagna sperimentale; in totale sono state analizzate 21 diverse condizioni operative. Negli esperimenti, il catalizzatore commerciale (CuO/ZnO/Al₂O₃) è stato caricato all'interno del reattore e sottoposto al trattamento di riduzione prima di essere utilizzato nella reazione di idrogenazione catalitica, come descritto nel paragrafo precedente. La temperatura è stata fissata pari a 250 °C, la pressione variata tra 30 e 75 bar, la velocità spaziale (GHSV) è stata variata nel più ampio intervallo possibile (24000-60000 NmL/(g_{ct}*h)) insieme al rapporto H₂/CO₂ nel flusso in ingresso con l'eventuale presenza di CO che va a simulare l'effetto del ricircolo. Le prestazioni catalitiche sono state analizzate mantenendo inalterate le condizioni operative (pressione, temperatura, velocità spaziale e composizione della miscela) per circa 7 ore.

I test sperimentali sono nominati con numeri progressivi, tenendo conto della presenza di CO (per esempio PAR-01-CO, contiene CO nella miscela a differenza della prova PAR-01). Nel nome della prova sono indicati anche la pressione (30, 50, 65 e 75) e la velocità spaziale espressa in NmL/(g_{ct}*h) dove K indica un fattore moltiplicativo di 1000.

Tabella 2.1. Condizioni operative dei test effettuati nella campagna sperimentale.

N°	Nome test	GHSV		H ₂ /CO ₂	H ₂ /(CO+CO ₂)	%v/v gas (sperimentali)			
		NmL/(g _{ct} *h)	bar			H ₂	CO ₂	N ₂	CO
0	PAR-0_30_24K	24000	30	2,9	2,9	65,8	22,7	11,2	0,0
1	PAR-1_65_42K	42000	65	3,4	3,4	66,6	19,3	14,0	0,0
2	PAR-3_75_42K	42000	75	4,1	4,1	69,2	16,9	13,9	0,0
3	PAR-2_65_42K	42000	65	4,6	4,6	70,4	15,4	14,2	0,0
4	PAR-4_50_60K	60000	50	4,4	4,4	70,0	15,9	14,1	0,0
5	PAR-13_30_24K	24000	30	4,4	4,4	69,4	15,3	15,4	0,0
6	PAR-15_50_24K	24000	50	4,4	4,4	69,4	15,3	15,4	0,0
7	PAR-1-CO_65_42K	42000	65	3,8	2,7	64,0	17,0	12,1	6,9
8	PAR-2-CO_65_42K	42000	65	4,6	3,2	66,9	14,6	12,3	6,2
9	PAR-3-CO_75_42K	42000	75	4,2	3,3	68,6	16,4	10,3	4,7
10	PAR-4-CO_50_60K	60000	50	4,5	3,5	69,6	15,5	10,4	4,5
11	PAR-5-CO_30_42K	42000	30	3,4	2,7	65,1	19,3	10,4	5,1
12	PAR-7-CO_30_42K	42000	30	4,4	3,3	68,4	15,6	10,9	5,1
13	PAR-6-CO_30_42K	42000	30	4,9	3,7	69,9	14,2	10,9	5,0
14	PAR-8-CO_75_60K	60000	30	4,7	3,6	69,6	14,9	10,8	4,7
15	PAR-9-CO_50_42K	42000	50	3,8	2,9	66,4	17,5	10,6	5,5
16	PAR-10-CO_50_42K	42000	50	5,0	3,7	70,7	14,1	10,4	4,7
17	PAR-11-CO_50_42K	42000	50	4,5	3,4	69,0	15,4	10,7	5,0
18	PAR-12-CO_50_60K	60000	50	4,8	3,7	70,5	14,7	10,3	4,5
19	PAR-14-CO_30_42K	42000	30	3,6	3,1	66,7	18,1	10,2	5,1
20	PAR-16-CO_50_42K	42000	50	3,6	3,1	66,7	18,1	10,2	5,1

I primi sei test sono stati effettuati inviando uno stream gassoso composto esclusivamente da CO₂ e H₂ a pressioni comprese tra 30 e 75 bar e velocità spaziali comprese tra 24000 e 60000 NmL/(g_{ct}*h). Alcuni di questi esperimenti sono stati ripetuti simulando differenti condizioni di ricircolo, aggiungendo pertanto alla miscela il CO, prodotto secondario nella reazione di idrogenazione della CO₂. Considerati i primi risultati ottenuti, si è pensato di concentrare l'attenzione sull'effetto delle pressioni in presenza di un ricircolo simulato. Nello specifico sono state approfondite le prestazioni catalitiche per pressioni di 30 e 50 bar.

2.1.7 Prove di idrogenazione catalitica della CO₂ in differenti condizioni operative

Come riportato, i primi test sperimentali sono stati effettuati inviando uno stream gassoso composto esclusivamente da CO₂ e H₂ a pressioni comprese tra 30 e 75 bar e velocità spaziali comprese tra 24000 e 60000 NmL/(g_{ct}*h). Il rapporto H₂/CO₂ è stato variato tra 2,9 e 4,6.

Tabella 2.2. Condizioni operative delle prove sperimentali di idrogenazione catalitica della CO₂.

Test	GHSV	P	T	H ₂ /CO ₂	% vol gas (Sperimentali)			
	NmL/(g _{ct} *h)	bar	°C		H ₂	CO ₂	N ₂	CO
PAR-0_30_24K	24000	30	250	2,9	65,8	22,7	11,2	0,0
PAR-13_30_24K	24000	30	250	4,4	69,4	15,3	15,4	0,0
PAR-15_50_24K	24000	50	250	4,4	69,4	15,3	15,4	0,0
PAR-1_65_42K	42000	65	250	3,4	66,6	19,3	14,0	0,0
PAR-2_65_42K	42000	65	250	4,6	70,4	15,4	14,2	0,0
PAR-3_75_42K	42000	75	250	4,1	69,2	16,9	13,9	0,0
PAR-4_50_60K	60000	50	250	4,4	70,0	15,9	14,1	0,0

Tabella 2.3. Risultati catalitici della reazione di idrogenazione della CO₂.

Test	GHSV	H ₂ /CO ₂	X _{CO₂} (mol %)	S _{MeOH} (mol %)	Y _{MeOH} (mol %)	STY (mg _{MeOH} /g _{ct} *h)
	NmL/(g _{ct} *h)					
PAR-0_30_24K	24000	2,9	18,41	35,33	6,56	498,77
PAR-13_30_24K		4,4	22,63	35,76	8,67	448,03
PAR-15_50_24K		4,4	25,58	50,58	13,72	708,74
PAR-1_65_42K	42000	3,4	22,86	55,33	14,55	1700,44
PAR-2_65_42K		4,6	27,20	56,42	16,63	1550,59
PAR-3_75_42K		4,1	25,05	59,27	15,40	1518,67
PAR-4_50_60K	60000	4,4	18,95	52,53	10,72	1499,43

La Tabella 2.3 riassume i risultati degli esperimenti e la Figura 2.7 riporta la conversione della CO₂ per tutti gli esperimenti analizzati.

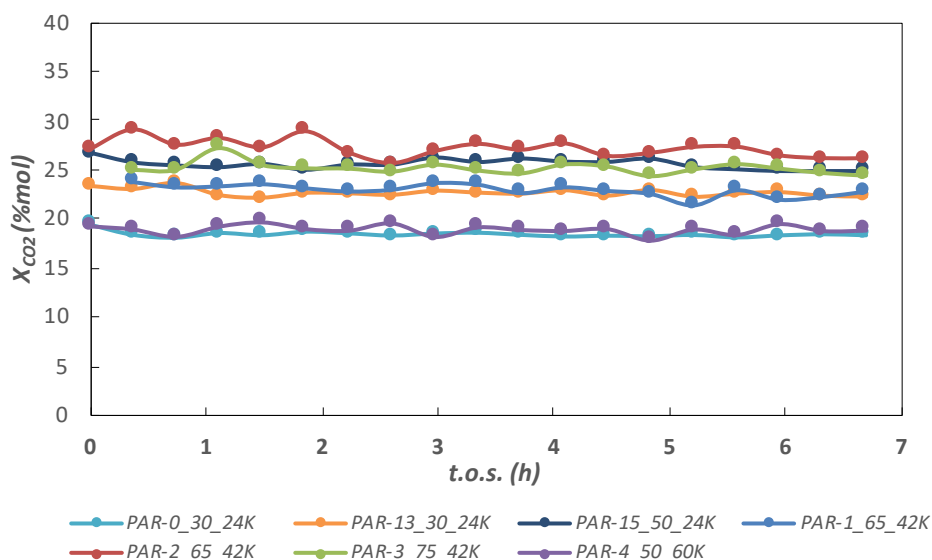


Figura 2.7. Conversione della CO₂ nelle diverse condizioni operative riportate in Tabella 2.2.

Come noto, la sintesi del metanolo è un processo favorito da elevate pressioni e normalmente si opera a pressioni comprese tra i 30 e i 80 bar. Considerando i costi necessari per condurre un processo ad elevate pressioni, la tendenza è quella di condurre la sintesi con la pressione il più bassa possibile. Inoltre, un aumento del rapporto H_2/CO_2 , a seguito di un'aggiunta della quantità di H_2 , provoca un'aumentata conversione della CO_2 poiché sposta l'equilibrio della reazione di sintesi verso la formazione del metanolo, e contemporaneamente inibisce la *reverse water gas shift* (rWGS). È noto, infatti, che per spingere l'equilibrio della reazione di idrogenazione catalitica verso il metanolo, è preferibile lavorare ad elevati rapporti H_2/CO_2 . In queste condizioni, non solo si ottengono conversioni più elevate, ma si inibisce anche la reazione di rWGS, reazione che causa un consumo di reagenti portando alla formazione del CO come sottoprodotto di reazione. La velocità spaziale ha un effetto differente sulla conversione in relazione ai gas reagenti utilizzati. È necessario, pertanto, individuare le condizioni ottimali che permettano di massimizzare la resa e contemporaneamente operare a pressioni e rapporti H_2/CO_2 più bassi possibile.

Per le prove condotte a 24000 NmL/(gct*h), a parità di rapporto H_2/CO_2 , si osserva che un aumento della pressione porta un aumento della conversione della CO_2 , della selettività a metanolo e della resa. Invece, a parità di pressione (30 bar), un aumento del rapporto H_2/CO_2 , dal valore stechiometrico a 4,4, porta un aumento della conversione della CO_2 e della selettività a metanolo ma diminuisce la produzione oraria STY, ossia la produttività oraria a metanolo per grammo di catalizzatore (Figura 2.8 a).

Per le prove condotte a 42000 NmL/(gct*h), si osserva ancora che a parità di pressione (65 bar), un aumento del rapporto H_2/CO_2 porta un aumento della conversione della CO_2 e della selettività a metanolo ma diminuisce la produzione oraria STY. Per quanto riguarda la pressione, si osserva che nelle stesse condizioni di temperatura, GHSV e rapporti H_2/CO_2 , l'aumento da 65 a 75 bar, non porta contributi importanti nella produzione di metanolo (Figura 2.8 b).

Un ulteriore aumento della velocità spaziale a 60000 NmL/(gct*h), condizione analizzata nella prova PAR-4_50_60K, non porta alcun beneficio né alla conversione della CO_2 , né alla selettività e tanto meno alla STY (Figura 2.8 b).

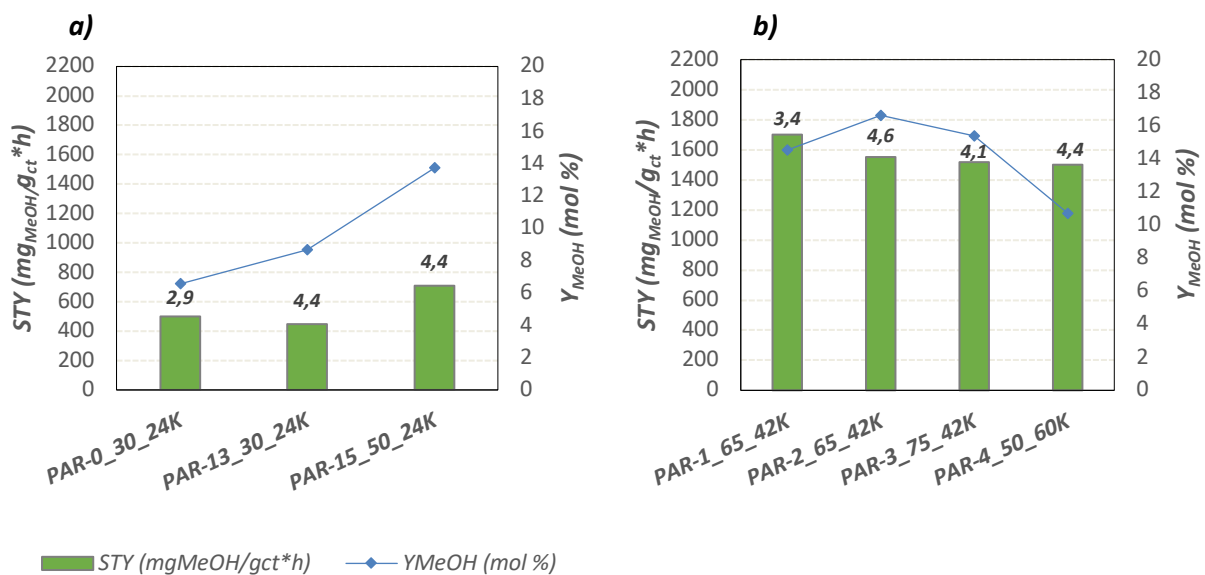


Figura 2.8. Produttività oraria a metanolo per grammo di catalizzatore e per ora (STY) e resa (Y) a metanolo per le prove effettuate alla velocità spaziale di (a) 24000 NmL/(gct*h) e (b) 42000 e 60000 NmL/(gct*h); in grassetto il rapporto $H_2/(CO+CO_2)$.

Nelle condizioni analizzate, l'ottimo delle prestazioni catalitiche si ottiene per la prova PAR-1_65_42K in cui si raggiunge una STY di 1700 mg_{MeOH}/(g_{ct}*h) con velocità spaziale pari a 42000 NmL/(g_{ct}*h), pressione pari a 65 bar e rapporto H₂/CO₂ pari a 3,4.

2.1.8 Prove di idrogenazione catalitica della CO₂ in differenti condizioni di ricircolo

Alcuni dei test descritti nel paragrafo precedente sono stati ripetuti, in questa serie di esperimenti, aggiungendo una quantità di CO compresa tra 4,7 e 6,9 % vol. L'obiettivo di queste prove è quello di verificare l'effetto della presenza di un ricircolo nello stream in ingresso al reattore. È infatti risaputo che piccole quantità di CO, oltre a contribuire all'aumento della conversione totale del carbonio inviato al reattore, contribuiscono positivamente sul meccanismo della reazione di conversione della CO₂ a metanolo.

Nella Tabella 2.4 sono riportate le condizioni operative per i 7 test effettuati variando la pressione tra 30 e 75 bar, il rapporto H₂/CO₂ tra 3,4 e 4,6, il rapporto H₂/(CO+CO₂) tra 2,7 e 3,4, e la velocità spaziale di 42000 NmL/(g_{ct}*h).

Tabella 2.4. Condizioni operative delle prove sperimentali di idrogenazione catalitica della CO₂ in presenza di ricircolo.

Test	GHSV NmL/(g _{ct} *h)	P bar	H ₂ /CO ₂	H ₂ /(CO+CO ₂)	% vol gas (sperimentali)			
					H ₂	CO ₂	N ₂	CO
PAR-5-CO_30_42K	42000	30	3,4	2,7	65,1	19,3	10,4	5,1
PAR-9-CO_50_42K	42000	50	3,8	2,9	66,4	17,5	10,6	5,5
PAR-1-CO_65_42K	42000	65	3,8	2,7	64,0	17,0	12,1	6,9
PAR-7-CO_30_42K	42000	30	4,4	3,3	68,4	15,6	10,9	5,1
PAR-11-CO_50_42K	42000	50	4,5	3,4	69,0	15,4	10,7	5,0
PAR-2-CO_65_42K	42000	65	4,6	3,2	66,9	14,6	12,3	6,2
PAR-3-CO_75_42K	42000	75	4,2	3,3	68,6	16,4	10,3	4,7

In Tabella 2.5 riportati i risultati degli esperimenti descritti e la Figura 2.9 riporta la conversione della CO₂ per tutti gli esperimenti analizzati.

Tabella 2.5. Risultati catalitici della reazione di idrogenazione della CO₂ in presenza di ricircolo.

Test	H ₂ /(CO+CO ₂)	Da BM sul C (mol %)		da sola CO ₂		da CO+CO ₂	
		X _{CO2}	X _{CO+CO2}	Y _{MeOH} (mol %)	STY (mg _{MeOH} /g _{ct} *h)	Y _{MeOH} (mol %)	STY (mg _{MeOH} /g _{ct} *h)
PAR-5-CO_30_42K	2,7-2,9	30,35	23,27	7,72	882,10	6,09	882,10
PAR-9-CO_50_42K		32,57	25,99	13,73	1425,25	10,47	1425,25
PAR-1-CO_65_42K		31,27	26,86	21,16	2132,91	15,04	2132,91
PAR-7-CO_30_42K	3,2-3,4	32,61	23,46	10,09	932,40	7,61	932,40
PAR-11-CO_50_42K		34,78	26,18	14,51	1320,16	10,96	1319,90
PAR-2-CO_65_42K		36,88	30,91	24,78	2142,25	17,39	2142,25
PAR-3-CO_75_42K		36,39	30,27	20,76	2016,97	16,16	2016,97

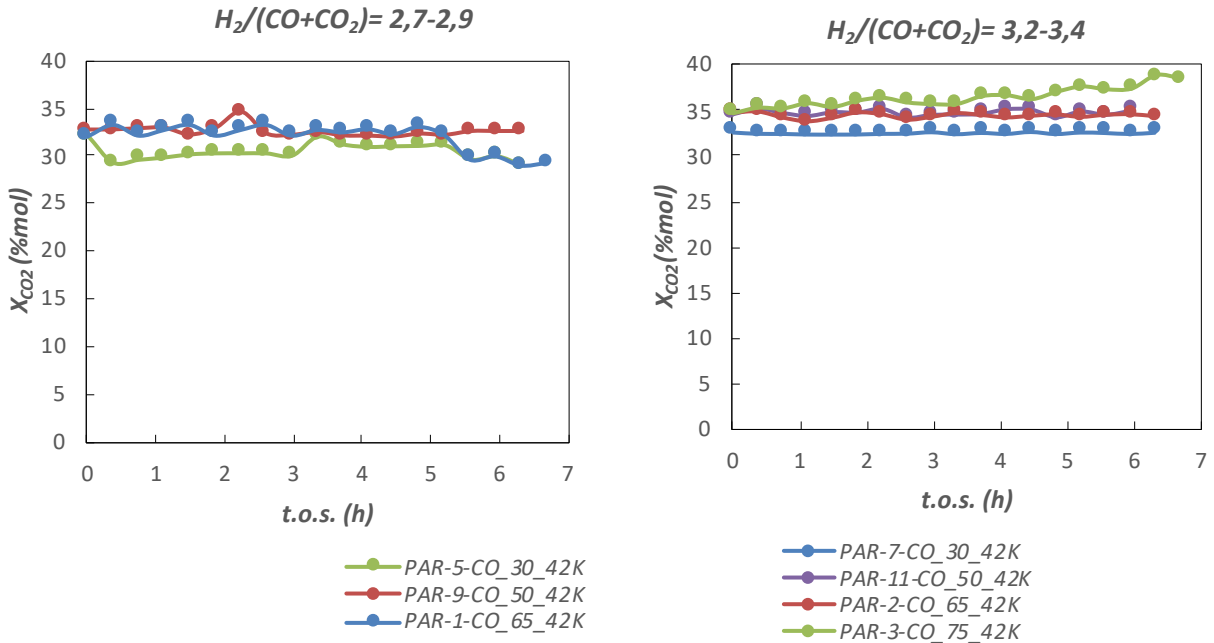


Figura 2.9. Conversione di miscele di CO, CO₂ e H₂ simulanti un ricircolo nelle diverse condizioni operative riportate in Tabella 2.4.

Per tutte le condizioni analizzate, le conversioni della CO₂ crescono all’aumentare della pressione raggiungendo un valore pari a circa 37 % per una pressione di 65 bar e rapporto H₂/(CO+CO₂) pari a 3,2 (Prova PAR-2-CO_65_42K). Tuttavia, un ulteriore aumento della pressione a 75 bar non porta un significativo aumento della conversione.

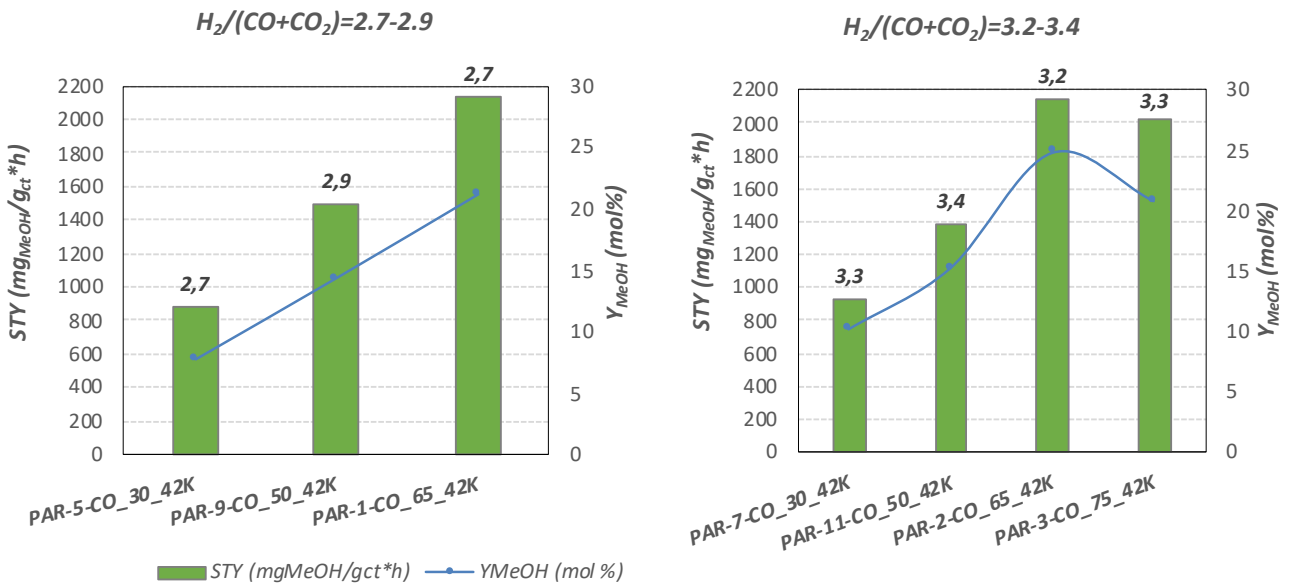


Figura 2.10. Produttività oraria a metanolo per grammo di catalizzatore e per ora (STY) e resa a metanolo in presenza di ricircolo, in grassetto il rapporto H₂/(CO+CO₂).

L’effetto della variazione della pressione è ancora più evidente se viene considerata la resa e la produzione oraria, STY (Figura 2.10). Quest’ultima cresce all’aumentare della pressione per tutti i rapporti H₂/(CO+CO₂) analizzati. In particolare, si osserva il raggiungimento di un massimo di circa 2100 mg_{MeOH}/g_{ct}*h alla pressione di 65 bar (prova PAR-1-CO_65_42K e PAR-2-CO_65_42K). Nelle condizioni analizzate, l’ottimo delle prestazioni catalitiche si ottiene per la PAR-2-CO_65_42K in cui si raggiunge una STY di 2142 mg_{MeOH}/(g_{ct}*h)

con velocità spaziale pari a 42000 NmL/(g_{ct}*h), pressione pari a 65 bar e rapporto H₂/(CO+CO₂) pari a 3,2. Rispetto alle prove con sola CO₂, in condizioni di prova analoghe, si ottiene un aumento della produttività di metanolo (STY) da 1700 a 2142 mg_{MeOH}/(g_{ct}*h).

2.1.9 Prove di idrogenazione catalitica della CO₂ in differenti condizioni di ricircolo a 30 bar

Nella Tabella 2.6 sono riportate le condizioni delle prove eseguite simulando le condizioni di ricircolo riportate nel paragrafo precedente, ma fissando la pressione a 30 bar. Nello specifico, sono state effettuate 5 prove catalitiche, variando il rapporto H₂/CO₂ tra 3,4 e 4,9, il rapporto H₂/(CO+CO₂) compreso tra 2,7 e 3,6 e la velocità spaziale tra 42000 e 60000 NmL/(g_{ct}*h).

Tabella 2.6. Condizioni operative delle prove sperimentali di idrogenazione catalitica della CO₂ in presenza di ricircolo alla pressione di 30 bar.

Test	GHSV	P	T	H ₂ /CO ₂	H ₂ /(CO+CO ₂)	% vol gas (sperimentali)			
	NmL/(g _{ct} *h)	bar	°C			H ₂	CO ₂	N ₂	CO
PAR-14-CO_30_42K	42000	30	250	3,6	3,1	66,7	18,1	10,2	5,1
PAR-5-CO_30_42K	42000	30	250	3,4	2,7	65,1	19,3	10,4	5,1
PAR-7-CO_30_42K	42000	30	250	4,9	3,7	69,9	14,2	10,9	5,0
PAR-6-CO_30_42K	42000	30	250	4,4	3,3	68,4	15,6	10,9	5,1
PAR-8-CO_30_60K	60000	30	250	4,7	3,6	69,6	14,9	10,8	4,7

Tabella 2.7. Risultati catalitici della reazione di idrogenazione della CO₂ in presenza di ricircolo alla pressione di 30 bar.

Test	Da BM sul C (mol %)		da sola CO ₂		da CO+CO ₂	
	X _{CO2}	X _{CO+CO2}	Y _{MeOH} (mol %)	STY (mg _{MeOH} /g _{ct} *h)	Y _{MeOH} (mol %)	STY (mg _{MeOH} /g _{ct} *h)
PAR-14-CO_30_42K	30,50	21,13	8,03	858,77	6,26	858,77
PAR-5-CO_30_42K	30,35	23,27	7,72	882,10	6,09	882,10
PAR-7-CO_30_42K	34,37	24,74	11,28	948,02	8,36	948,02
PAR-6-CO_30_42K	32,61	23,46	10,09	932,40	7,61	932,40
PAR-8-CO_30_60K	32,19	22,49	8,87	1120,22	6,76	1120,22

In Tabella 2.7 sono riportati i risultati degli esperimenti descritti e la Figura 2.11 riporta la conversione della CO₂ per tutti gli esperimenti analizzati. Le conversioni della CO₂ osservate nelle prove con ricircolo condotte a 30 bar sono comprese tra il 30 e il 34%, leggermente al di sotto dei valori osservati nelle corrispondenti prove eseguite a pressioni maggiori (Tabella 2.5).

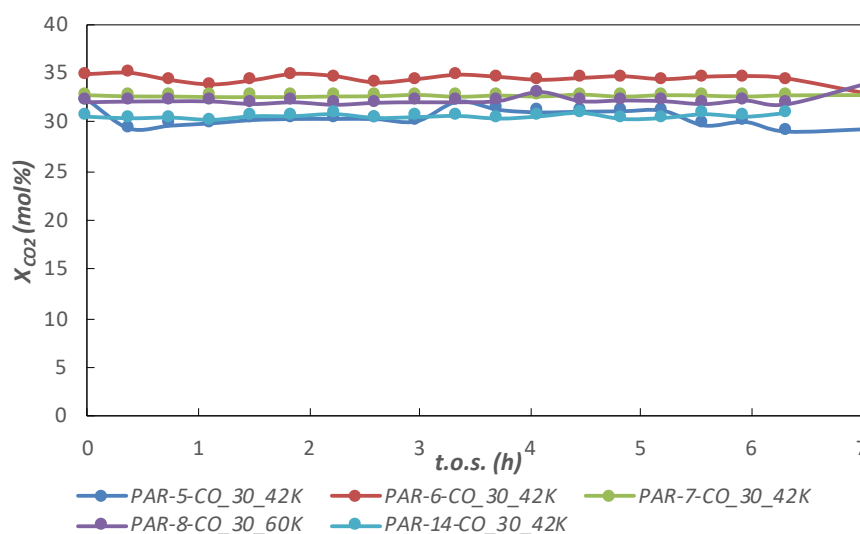


Figura 2.11. Conversione di miscele di CO, CO₂ e H₂ simulanti un ricircolo nelle diverse condizioni operative riportate in Tabella 2.6.

L'effetto più significativo causato da queste pressioni operative è stato osservato nelle rese a metanolo e nella produttività oraria (STY). È infatti plausibile ritenere che l'abbassamento di pressione a 30 bar influenzi negativamente e in maniera significativa l'equilibrio della reazione che risulta spostato verso sinistra. In condizioni analoghe di prova, scendere con la pressione da 65 a 30 bar corrisponde ad una riduzione della produttività oraria da 2142 mg_{MeOH}/(g_{ct}*h) a 932 mg_{MeOH}/(g_{ct}*h).

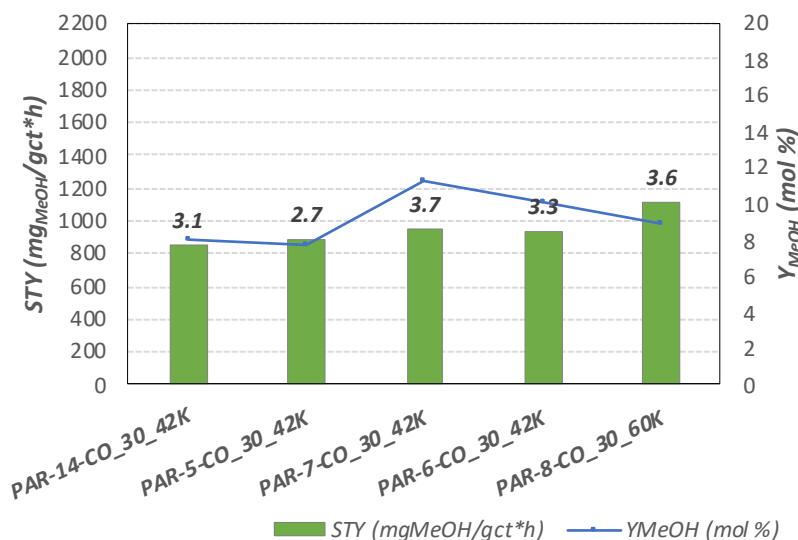


Figura 2.12. Produttività oraria a metanolo per grammo di catalizzatore e per ora (STY), in grassetto il rapporto H₂/(CO+CO₂).

In queste condizioni operative, si ha un aumento della resa e della STY con l'aumento del rapporto H₂/(CO+CO₂) da 3,3 a 3,7 (Figura 2.12). Mentre il valore più alto di produttività oraria (STY) si ottiene per la prova condotta con più alta velocità spaziale (60000 NmL/(gct*h)).

2.1.10 Prove di idrogenazione catalitica della CO₂ in differenti condizioni di ricircolo a 50 bar

Nella Tabella 2.8 sono riportate le condizioni delle prove eseguite simulando le stesse condizioni di ricircolo riportate nel paragrafo precedente ma, in questa serie di test, la pressione è stata fissata a 50 bar. Nello specifico, sono state effettuate 5 prove catalitiche variando il rapporto tra H₂/CO₂ tra 3,6 e 5,0, il rapporto H₂/(CO+CO₂) compreso tra 2,9 e 3,7 e la velocità spaziale tra 42000 e 60000 NmL/(gct*h).

Tabella 2.8. Condizioni operative delle prove sperimentali di idrogenazione catalitica della CO₂ in presenza di ricircolo alla pressione di 50 bar.

Test	GHSV NmL/(g _{ct} *h)	P bar	T °C	H ₂ /CO ₂	H ₂ /(CO+CO ₂)	% vol gas (sperimentali)			
						H ₂	CO ₂	N ₂	CO
PAR-16-CO_50_42K	42000	50	250	3,6	3,1	66,7	18,1	10,2	5,1
PAR-9-CO_50_42K	42000	50	250	3,8	2,9	66,4	17,5	10,6	5,5
PAR-11-CO_50_42K	42000	50	250	4,5	3,4	69,0	15,4	10,7	5,0
PAR-10-CO_50_42K	42000	50	250	5,0	3,7	70,7	14,1	10,4	4,7
PAR-12-CO_50_60K	60000	50	250	4,8	3,7	70,5	14,7	10,3	4,5

Tabella 2.9. Risultati catalitici della reazione di idrogenazione della CO₂ in presenza di ricircolo alla pressione di 50 bar.

Test	Da BM sul C (mol %)		da sola CO ₂		da CO+CO ₂	
	X _{CO2}	X _{CO+CO2}	Y _{MeOH} (mol %)	STY (mg _{MeOH} /g _{ct} *h)	Y _{MeOH} (mol %)	STY (mg _{MeOH} /g _{ct} *h)
PAR-16-CO_50_42K	32,11	24,03	11,93	1276,16	9,31	1276,16
PAR-9-CO_50_42K	32,57	25,99	13,73	1425,25	10,47	1425,25
PAR-11-CO_50_42K	34,78	26,18	14,51	1320,16	10,96	1319,90
PAR-10-CO_50_42K	36,80	26,93	17,07	1429,69	12,79	1429,69
PAR-12-CO_50_60K	34,14	23,97	12,48	1551,20	9,55	1551,20

In Tabella 2.9 sono riportati i risultati degli esperimenti descritti, mentre la Figura 2.13 riporta la conversione della CO₂ per tutti gli esperimenti analizzati. Le conversioni della CO₂ osservate nelle prove con ricircolo condotte a 50 bar sono comprese tra il 32 e il 37%. In condizioni analoghe di prova, scendere con la pressione da 65 a 50 bar corrisponde ad una riduzione della produttività oraria da 2142 mg_{MeOH}/(g_{ct}*h) a 1321 mg_{MeOH}/(g_{ct}*h).

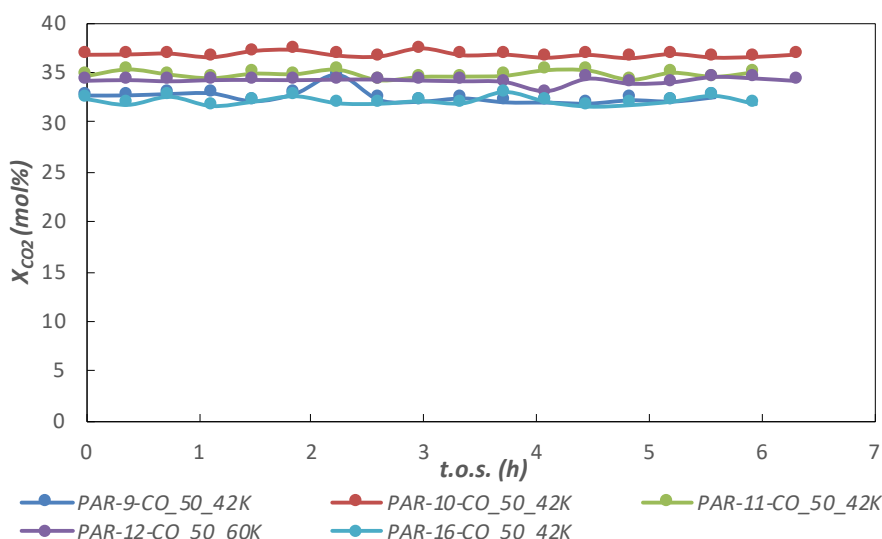


Figura 2.13. Conversione di miscele di CO, CO₂ e H₂ simulanti un ricircolo nelle diverse condizioni operative riportate in Tabella 2.8

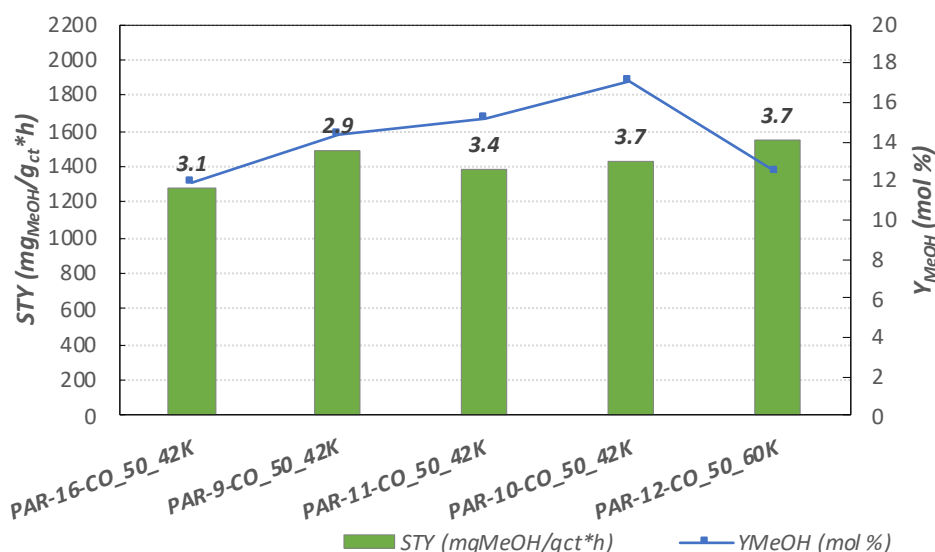


Figura 2.14. Produttività oraria a metanolo per grammo di catalizzatore e per ora (STY), in grassetto è riportato il rapporto $H_2/(CO+CO_2)$.

In queste condizioni operative, si ha un aumento della resa con l'aumento del rapporto $H_2/(CO+CO_2)$ (Figura 2.14). Mentre il valore più alto di produttività oraria (STY) si ottiene per la prova condotta con più alta velocità spaziale. Anche in queste prove, un aumento della velocità spaziale da 42000 a 60000 NmL/(gct*h) porta ad un aumento della STY a discapito di resa e conversione della CO_2 . Questo risultato è giustificato da una diminuzione del tempo di residenza dei reagenti all'interno del reattore che hanno un minore tempo di contatto con il catalizzatore e quindi un tempo di reazione insufficiente per trasformare in modo più completo i reagenti. L'aumento della STY è giustificato da una maggiore portata di gas inviata all'ingresso del reattore per ottenere, a parità di catalizzatore utilizzato, una velocità spaziale più elevata.

2.2 Prove di appoggio sezione di cattura della CO₂

Nell'ambito delle attività di sperimentazione a supporto dell'impianto prototipale, sono stati effettuati dei test di assorbimento-desorbimento di CO₂ su soluzioni acquose di MEA 5M con l'obiettivo di valutare le condizioni di processo della corrente di CO₂ uscente dall'unità di rigenerazione del solvente e per completare l'analisi globale del processo, con l'integrazione della sezione di cattura CO₂ e rigenerazione solvente con il nuovo impianto prototipale. Le sperimentazioni hanno permesso di simulare diverse condizioni operative di cattura della CO₂ da fumi provenienti da impianti industriali (fonderie, acciaierie, cementifici). Inoltre l'attività sperimentale ha avuto lo scopo di prevenire problemi operativi derivanti dall'utilizzo dell'impianto P2G/L, come, ad esempio l'accumulo di condense nei componenti dell'impianto posti a valle del sistema di cattura. Sono state determinate le condizioni di processo della corrente di CO₂ (concentrazione, presenza di residui di solventi, umidità, temperature e pressione) uscente dalla colonna di rigenerazione, da inviare all'impianto prototipale.

2.2.1 Impianto di assorbimento della CO₂ e di rigenerazione solventi

Il sistema di assorbimento chimico della CO₂ e di rigenerazione della soluzione acquosa di ammine (Figura 2.15) si compone principalmente di due sezioni:

- Colonna di assorbimento della CO₂.
- Colonna di rigenerazione dei solventi.

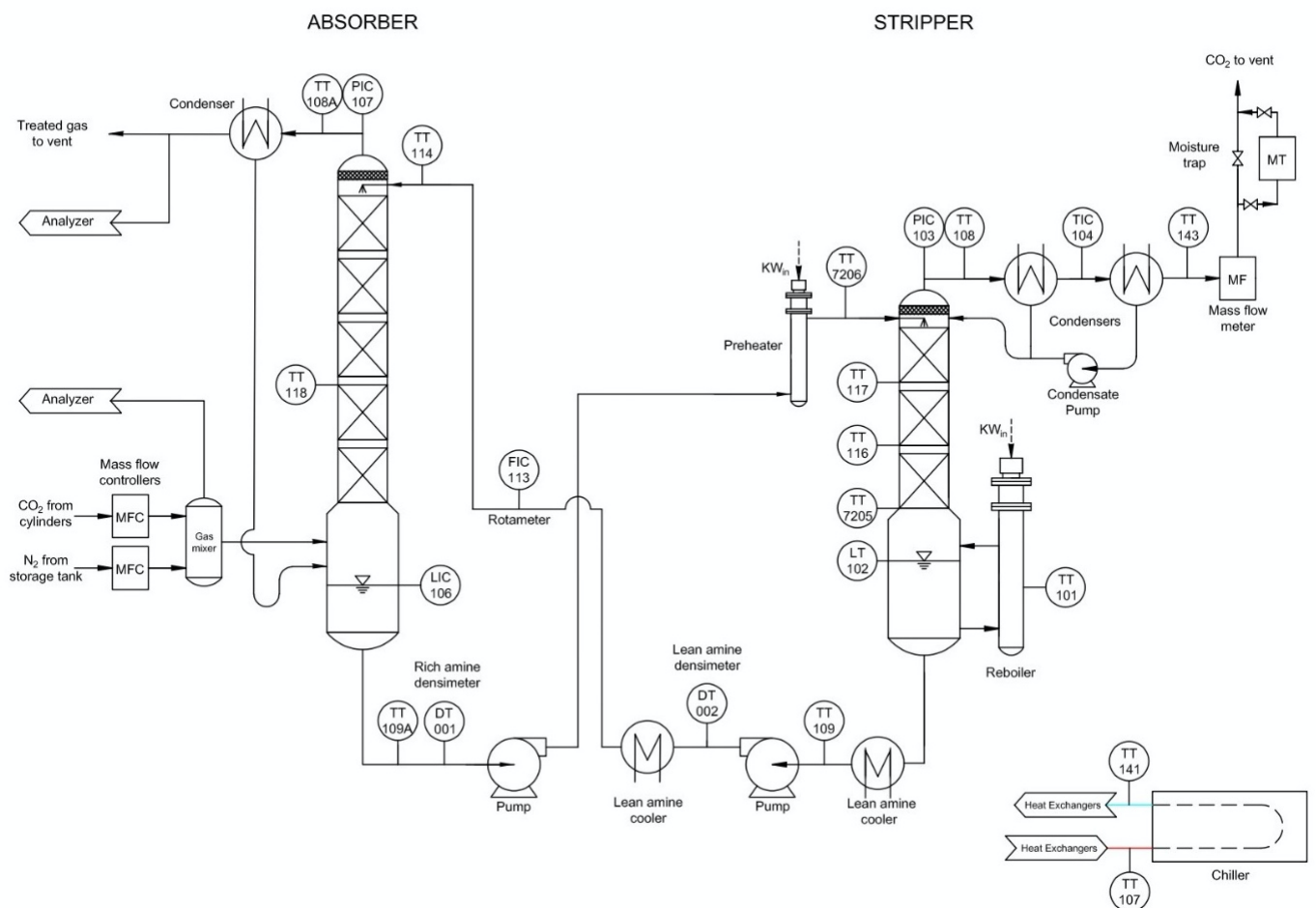


Figura 2.15. Schema della configurazione impiantistica della sezione di assorbimento e rigenerazione.

2.2.2 Fase di assorbimento

La corrente gassosa da trattare è costituita da una miscela di gas CO₂ e N₂. Le linee di adduzione di questi gas, a partire dai rispettivi serbatoi di stoccaggio, si compongono ognuna di un doppio stadio di riduzione della pressione e di un regolatore di portata, che garantiscono l'invio al sistema di miscelazione, a monte della colonna di assorbimento, delle quantità corrette di CO₂ e N₂, prima dell'introduzione della miscela all'interno dell'assorbitore attraverso un diffusore. L'assorbitore è costituito da una colonna a riempimento in acciaio inossidabile (AISI 316), caratterizzata da un'altezza totale di 6320 mm ed un diametro interno di 108 mm (Figura 2.16).

La miscela di gas attraversa il reattore dal basso verso l'alto in controcorrente con il solvente (ammina). Quest'ultimo viene immesso attraverso un distributore, posizionato in testa alla colonna, che assicura un bagnamento uniforme del riempimento.

La miscela depurata, costituita da una corrente contenente principalmente azoto (in percentuali variabili in relazione all'efficienza di assorbimento del sistema), viene raffreddata attraverso uno scambiatore a piastre e scaricata in atmosfera. Lo scarico della miscela è controllato da una valvola pneumatica che permette il mantenimento della pressione nella colonna nelle condizioni operative individuate per il processo.

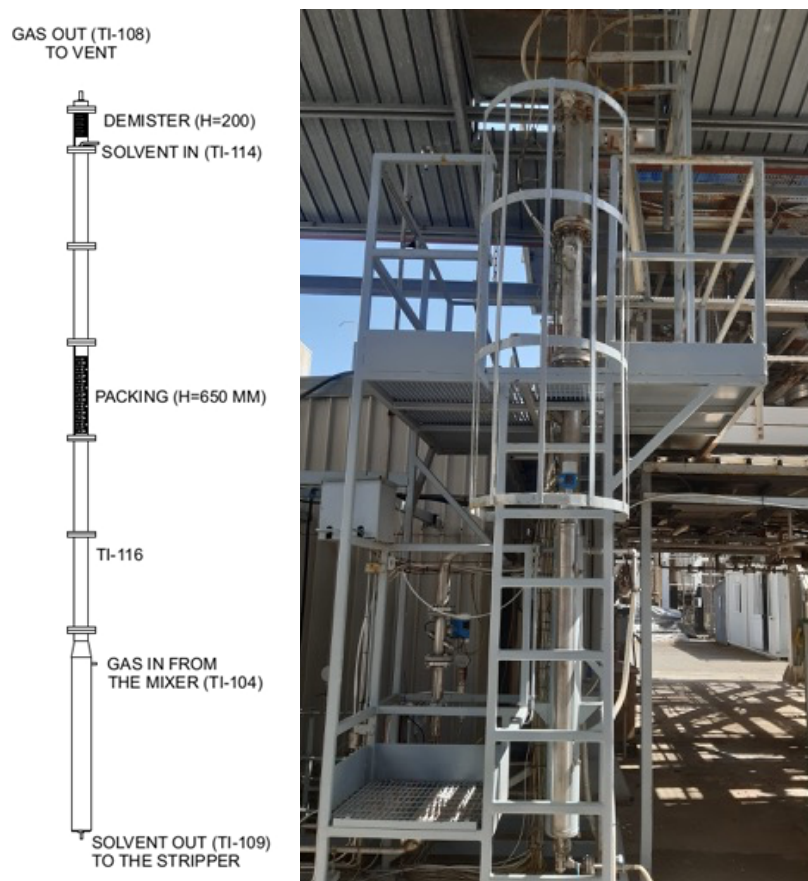


Figura 2.16. Schema costruttivo e immagine della colonna di assorbimento.

La colonna di assorbimento è stata progettata per operare fino a 0,49 barg, con portata massima di 25 kg/h di gas e 100 kg/h di solvente e si compone di tre sezioni:

- una sezione inferiore cilindrica (lunghezza 1500 mm / diametro interno 162 mm) suddivisa in due parti:
 - La parte bassa in cui viene raccolto il solvente da inviare alla colonna di rigenerazione.
 - La parte alta in cui viene immesso il gas.
- Una sezione intermedia, di diametro interno pari a 108 mm, costituita da 5 tronchetti sovrapposti, ciascuno alto 800 mm. Al fine di garantire un'elevata superficie di contatto gas-liquido ogni tronchetto

contiene un letto di elementi di riempimento. Questi sono costituiti da anelli Pall (Figura 2.17) in acciaio da 10 mm di diametro e spessore 0,3 mm (superficie specifica: $482,54 \text{ m}^2/\text{m}^3$; volume libero: 92,76 %). L'altezza totale del letto inerte in colonna è di 3150 mm (30 litri in volume).

- Una sezione superiore che contiene il distributore del solvente in ingresso, un demister e la tubazione di uscita del gas depurato (Figura 2.17).



Figura 2.17. Anelli Pall (a sinistra) e particolare interno della testa della colonna con distributore del solvente e demister (a destra).

Le prese di campionamento, posizionate sul miscelatore di azoto e anidride carbonica e sulla tubazione di uscita del flusso gassoso dalla colonna, permettono l'invio del gas ad un analizzatore per la determinazione della composizione.

Il solvente, dopo aver eseguito il lavaggio della corrente gassosa, si deposita sul fondo e viene inviato, con l'utilizzo di una pompa volumetrica alternativa (pressione massima ammissibile pari a 0,6 barg), al sistema di rigenerazione. La regolazione continua della portata del solvente, attraverso l'utilizzo di un inverter collegato alla pompa, permette di mantenere costante il livello di liquido sul fondo della colonna di assorbimento.

2.2.3 Fase di rigenerazione

Il solvente viene riscaldato prima del suo ingresso nel rigeneratore, con l'utilizzo di un riscaldatore elettrico posizionato a monte della colonna di stripping, in cui avviene il desorbimento della CO_2 . Quest'ultima (Figura 2.18) è costituita da una colonna in acciaio AISI 316 coibentata, di altezza pari a 3053 mm e diametro interno di 108 mm.

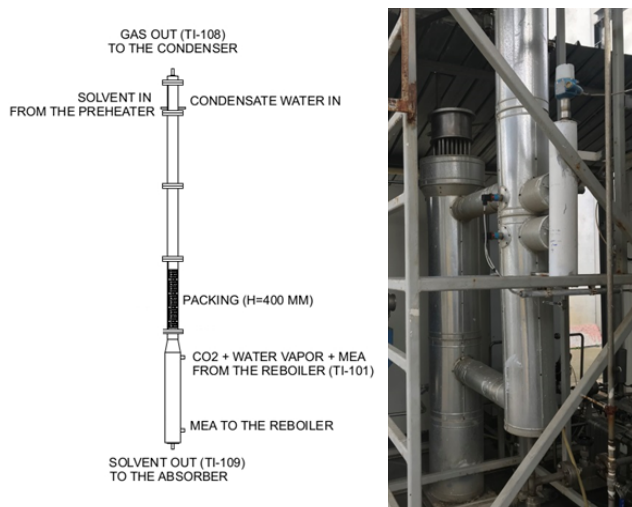


Figura 2.18. Schema costruttivo e immagine della colonna di rigenerazione con ribollitore.

La colonna di stripping si compone di tre sezioni:

- Una sezione inferiore (lunghezza 1033 mm circa) in cui viene raccolto il solvente rigenerato da inviare all'assorbitore.
- Una sezione intermedia, di diametro interno di 108 mm, costituita da 3 tronchetti sovrapposti ciascuno alto 560 mm. Al fine di garantire un'elevata superficie di contatto gas-liquido ogni tronchetto contiene un letto di riempimento di altezza pari a 400 mm. L'altezza totale del riempimento della sezione mediana risulta dunque pari a 1200 mm.
- Una sezione superiore che contiene il sistema di distribuzione del solvente in ingresso, la tubazione di uscita del gas desorbito e il bocchello di ingresso delle condense provenienti dal condensatore a valle.

Un riscaldatore a resistenza, con un assorbimento pari a 14,5 kW, fornisce il calore necessario al desorbimento della CO₂, con la temperatura impostata da quadro di controllo. Il ribollitore è installato in un cilindro (*drum*) parallelo alla colonna e collegato a quest'ultima attraverso due tubazioni che permettono il passaggio delle fasi liquida e gassosa: attraverso la tubazione inferiore il solvente presente sul fondo della colonna entra nel riscaldatore, mentre attraverso quella superiore il gas desorbito ed il vapore prodotto nel serbatoio del ribollitore vengono inviati alla testa della colonna.

I gas, passando attraverso il riempimento, cedono parte del proprio calore preriscaldando ulteriormente il solvente in controcorrente proveniente dall'assorbitore e vengono convogliati verso la testa della colonna dove subiscono un ulteriore raffreddamento all'interno di uno scambiatore del tipo a *piastre e gusci*. Il liquido condensato viene poi reimpresso per caduta nella colonna attraverso un sifone di raccordo.

La tubazione di uscita della CO₂ desorbita si compone inoltre di:

- Un polmone di separazione ed estrazione condense e uno scambiatore a doppio tubo, progettati per massimizzare il raffreddamento del gas ed eliminare la possibilità di trascinamento di umidità residua.
- Una valvola pneumatica per il controllo della pressione all'interno della colonna (con set-point impostato da quadro di controllo).
- Un misuratore massico Bronkhorst® modello IN-FLOW F-112AI Mass Flow Meters (Figura 2.19), per consentire una misurazione precisa della CO₂ desorbita fino ad un valore di 5 Nm³/h.



Figura 2.19. Misuratore massico della CO₂ desorbita.

Il solvente rigenerato in uscita dal fondo della colonna subisce un raffreddamento attraverso uno scambiatore a piastre e viene rilanciato verso la sezione di assorbimento da una pompa volumetrica alternativa dotata di inverter che regola la portata di ricircolo impostata sul quadro di controllo.

Un ulteriore scambiatore a piastre garantisce un adeguato raffreddamento del solvente prima del suo ingresso nella colonna di assorbimento.

2.2.4 Sistema di raffreddamento

Il sistema di raffreddamento si compone dei seguenti scambiatori di calore già citati e di cui si riportano alcune immagini in Figura 2.20:

- Scambiatore a piastre (gas in uscita dalla colonna di assorbimento).
- Scambiatore a piastre e gusci (gas in uscita dalla colonna di rigenerazione).
- Polmone separatore di condense (gas in uscita dalla colonna di rigenerazione).
- Scambiatore a doppio tubo (gas in uscita dalla colonna di rigenerazione).
- Scambiatore a piastre (solvente in uscita dalla colonna di rigenerazione).
- Scambiatore a piastre (solvente in ingresso alla colonna di assorbimento).



Figura 2.20. Scambiatore a piatti e gusci, polmone separatore di condense e chiller.

Tutti gli scambiatori elencati sono alimentati con acqua raffreddata alla temperatura di 7°C da un chiller (immagine a destra in Figura 2.20) GreenBox MR0210 da 3,8 kW. Come riportato in Figura 2.21, dove è schematizzato l'impianto con le due sezioni di assorbimento e rigenerazione integrate, il chiller chiude il circuito raccogliendo l'acqua surriscaldata proveniente dagli scambiatori.

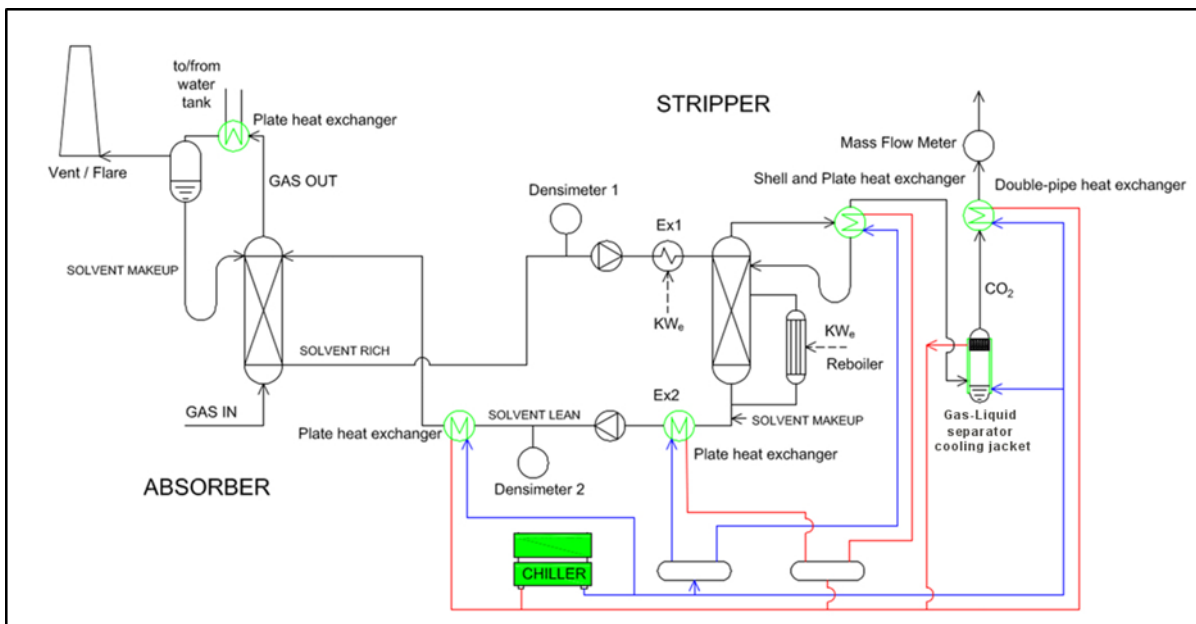


Figura 2.21. Schema del circuito dell'acqua di raffreddamento.

2.2.5 Misurazione pH, densità del solvente

Per la determinazione del pH e della densità del solvente, vengono raccolti e analizzati dei campioni prelevati ogni ora a valle della colonna di assorbimento e a valle di quella di rigenerazione.

L'impianto è inoltre equipaggiato con due densimetri in linea (Figura 2.22) posizionati sulle tubazioni di scarico della colonna di assorbimento e di quella di rigenerazione, in grado di monitorare i dati relativi alla densità dell'ammina in tempo reale, permettendo la registrazione dei dati attraverso il sistema di regolazione e controllo.



Figura 2.22. Densimetro installato sulla linea del solvente esausto.

2.2.6 Misurazione consumo di energia elettrica

Durante la rigenerazione, un parametro significativo per valutare le prestazioni del processo è rappresentato dall'energia elettrica consumata per fornire il calore necessario al desorbimento di 1 kg di anidride carbonica; allo scopo di definire questo parametro sono stati installati due contatori di energia Lovato Electric DME D300 T2 (Figura 2.23) che misurano rispettivamente:

- L'energia elettrica consumata dal sistema di rigenerazione (pompe, ribollitore, quadri di controllo e strumentazioni di corredo).
- L'energia elettrica consumata dal sistema di preriscaldamento dell'ammina in alimentazione al sistema di rigenerazione.

Questi valori sono registrati tramite un *data logger* INTAB PC-logger 3100 USB.



Figura 2.23. Contatore di energia Lovato Electric DME D300 T2.

Un *power logger* Chauvin Arnoux 83-36 installato sul sistema di alimentazione delle resistenze del ribollitore permette di misurare e registrare i consumi del riscaldatore di fondo della colonna di rigenerazione.

Ai fini del calcolo dell'*Heat Duty* del processo verranno utilizzati i valori di energia assorbita da preriscaldatore e ribollitore.

2.2.7 Sistema di cattura e campionamento condense

A valle dell'ultima batteria di scambiatori e del misuratore massico sulla linea della CO₂ desorbita, è stata installata una trappola per la cattura e la successiva quantificazione delle condense di vapore. Questa è costituita da una serie di 6 bottiglie di vetro posizionate in un bagno termostato operante alla temperatura di 5°C.

2.2.8 Sistema di controllo

Il sistema di controllo è stato progettato per permettere l'esecuzione della prova in modalità manuale, pertanto, per la gestione delle varie fasi del processo, è necessario l'intervento dell'operatore. Tuttavia per agevolarne il lavoro sono stati programmati dei loop di controllo. Il sistema di regolazione e controllo, inoltre, permette la registrazione dei parametri principali, quali: temperature, portate, pressioni e livelli. Eventuali allarmi di malfunzionamento sono visualizzati tramite apposite spie applicate sul quadro.

2.2.9 Condizioni operative e analisi gas/liquido delle prove sperimentali

In Tabella 2.10 sono riportate le condizioni operative di processo impiegate e mantenute pressoché costanti per i test condotti. Le uniche variazioni sostanziali hanno riguardato, evidentemente, le temperature di desorbimento e di conseguenza le pressioni corrispondenti. Tutti gli altri parametri sono stati mantenuti costanti, al di là di alcune minime variazioni necessarie per la corretta gestione dell'impianto durante la sua marcia (livello liquidi, reintegro condense, ecc.)

Tabella 2.10 - Condizioni operative di processo impiegate nei test sperimentali.

Colonna di assorbimento	
volume di ammina per esperimento	120 l
volume del riempimento	0,03 m ³
dimensione principale corpi di riempimento	10 mm
concentrazione di CO ₂ nel gas simulato	15%
rapporto liquido/gas	4 (wt/wt)
portata di ricircolo del solvente	50 kg/h
portata di invio del gas simulato	12,5 kg/h
set-point del livello di solvente sul fondo dell'assorbitore	850 mm
pressione in testa alla colonna di assorbimento	120 mbar
caricamento della soluzione di ammina (prima del desorbimento)	0,35÷0,40 mol _{CO2} /mol _{solvente}
Colonna di rigenerazione	
volume del riempimento	0,011 m ³
dimensione principale corpi di riempimento	10÷12 mm
set-point del livello di solvente al fondo della col. di rigenerazione	155 mm
pressione in testa alla colonna di rigenerazione	25÷450 mbar
temperatura di rigenerazione	105÷115 °C
temperatura chiller in uscita dal rigeneratore	7 °C
temperatura preriscaldatore in ingresso al rigeneratore	90 °C

L'andamento di ciascuna prova è stato monitorato attraverso misuratori e sensori collegati all'impianto (misurazione della concentrazione del gas in ingresso e in uscita e della densità del solvente rigenerato/esausto) e operanti in continuo durante tutta la durata della prova. Con cadenza oraria, invece, sono stati prelevati i campioni liquidi in uscita dall'assorbitore e dal desorbitore per l'analisi in laboratorio di pH, densità e loading CO₂. La Tabella 2.11 riassume i parametri monitorati e le modalità di campionamento.

Tabella 2.11. Caratterizzazione del gas e del solvente: misura, strumentazione e tempistiche.

Misura GAS	Strumentazione	Tempistiche
Concentrazione gas in ingresso alla colonna di assorbimento	Sistema di analisi online ABB	In continuo fino al verificato raggiungimento delle concentrazioni di set-point all'ingresso
Concentrazione gas in uscita dalla colonna di assorbimento	Sistema di analisi online ABB	In continuo a partire dal raggiungimento delle concentrazioni di set-point all'ingresso e fino al termine del test sperimentale
LIQUIDO		
Densità del solvente	Densimetro online DT001/DT002, compensazione a 20°C	In continuo
Loading CO ₂	FT-IR Cary (Agilent)	60 minuti
pH	pH-metro	60 minuti
Viscosità	Viscosimetro	60 minuti
Densità	Densimetro	60 minuti

Sono stati effettuati 8 test della durata complessiva di 12 giorni per un totale di circa 72 h di funzionamento, con temperature comprese tra 104 e 115°C. Sono state raccolte le condense attraverso una trappola posta all'interno di un bagno ad acqua termostato alla temperatura di 5°C.

Le condense così raccolte sono state pesate e successivamente sono state rapportate alla quantità di CO₂ desorbita, in quell'intervallo di tempo.

Nella Tabella 2.12 sono riportate le condizioni operative dei test effettuati sulla MEA 5M.

Tabella 2.12. Test sperimentali condotti su una soluzione di MEA 5M al variare della temperatura e dei corpi di riempimento all'interno del desorbitore.

Entry	Concentrazione	T _{DES} (°C)	Riempimento assorbitore e volume (m ³)	Riempimento rigeneratore e volume (m ³)
Test-9a	MEA 5M	105	anelli Pall (0,03)	anelli Raschig 12 mm (0,011)
Test-9b	MEA 5M	107	anelli Pall (0,03)	anelli Raschig 12 mm (0,011)
Test-9c	MEA 5M	112	anelli Pall (0,03)	anelli Raschig 12 mm (0,011)
Test-9d	MEA 5M	115	anelli Pall (0,03)	anelli Raschig 12 mm (0,011)
Test-16a	MEA 5M	105	anelli Pall (0,03)	anelli Raschig 10 mm (0,011)
Test-16b	MEA 5M	107	anelli Pall (0,03)	anelli Raschig 10 mm (0,011)
Test-16c	MEA 5M	112	anelli Pall (0,03)	anelli Raschig 10 mm (0,011)
Test-16d	MEA 5M	115	anelli Pall (0,03)	anelli Raschig 10 mm (0,011)

2.2.10 Risultati sperimentali delle prove con MEA 5M: parametri di processo ed efficienza di assorbimento

Durante gli esperimenti, come descritto nei paragrafi precedenti, sono stati effettuati dei prelievi di MEA 5M in uscita dall'assorbitore e dal desorbitore. I campioni, prelevati con cadenza oraria, sono stati sottoposti a misure di densità, pH e viscosità per il monitoraggio dell'andamento del processo. Una piccola aliquota prelevata è stata utilizzata per sottoporre il campione ad analisi FT-IR. Tale analisi, messa a punto in Sotacarbo, permette di determinare il loading della CO₂ nella soluzione contenente ammina.

I loading determinati per la soluzione esausta e rigenerata, oltre a fornire un'indicazione dell'andamento del processo, permettono di calcolare la capacità ciclica del processo di assorbimento-rigenerazione. Insieme con l'efficienza di assorbimento forniscono un quadro completo delle prestazioni del sistema di assorbimento e rigenerazione.

In Tabella 2.13 e Tabella 2.14 sono riportate le medie allo stazionario dei parametri misurati per gli esperimenti condotti con il riempimento di anelli Rashig 12 mm e 10 mm, rispettivamente.

Tabella 2.13. Monitoraggio dei parametri chimico-fisici per i test effettuati su una soluzione di MEA 5M con riempimento del desorbitore costituito da anelli Rashig da 12 mm.

Parametro misurato	Esausta				Rigenerata			
	105°C	107°C	112°C	115°C	105°C	107°C	112°C	115°C
	TEST-9-a	TEST-9-b	TEST-9-c	TEST-9-d	TEST-9-a	TEST-9-b	TEST-9-c	TEST-9-d
pH	8,747	9,290	9,530	9,617	9,353	10,477	10,497	10,530
Densità	1,083	1,089	1,091	1,090	1,084	1,030	1,031	1,033
Viscosità	2,833	2,927	3,077	3,180	2,740	2,373	2,497	2,567
Loading	0,260	0,414	0,406	0,420	0,216	0,122	0,104	0,108
CC (%)	19,38	70,65	74,34	74,18	-	-	-	-

Tabella 2.14. Monitoraggio dei parametri chimico-fisici per i test effettuati su una soluzione di MEA 5M con riempimento del desorbitore costituito da anelli Rashig da 10 mm.

Parametro misurato	Esausta				Rigenerata			
	105°C	107°C	112°C	115°C	105°C	107°C	112°C	115°C
	TEST-16 -a	TEST-16 -b	TEST-16 -c	TEST-16 -d	TEST-16 -a	TEST-16 -b	TEST-16 -c	TEST-16 -d
pH	8,993	9,640	9,347	10,080	9,673	10,720	10,533	11,027
Densità	1,083	1,089	1,088	1,088	1,085	1,034	1,032	1,030
Viscosità	3,590	3,653	3,870	3,900	3,447	3,073	2,983	3,257

I parametri chimico-fisici monitorati e riportati in Tabella 2.13 e Tabella 2.14 sono stati usati esclusivamente per il monitoraggio dell'andamento del processo. Osservando i grafici riportati in Figura 2.24, i risultati degli esperimenti in termini di pH, densità e viscosità e possono essere considerati in linea con quelli di un tipico processo di assorbimento-rigenerazione per la MEA 5M.

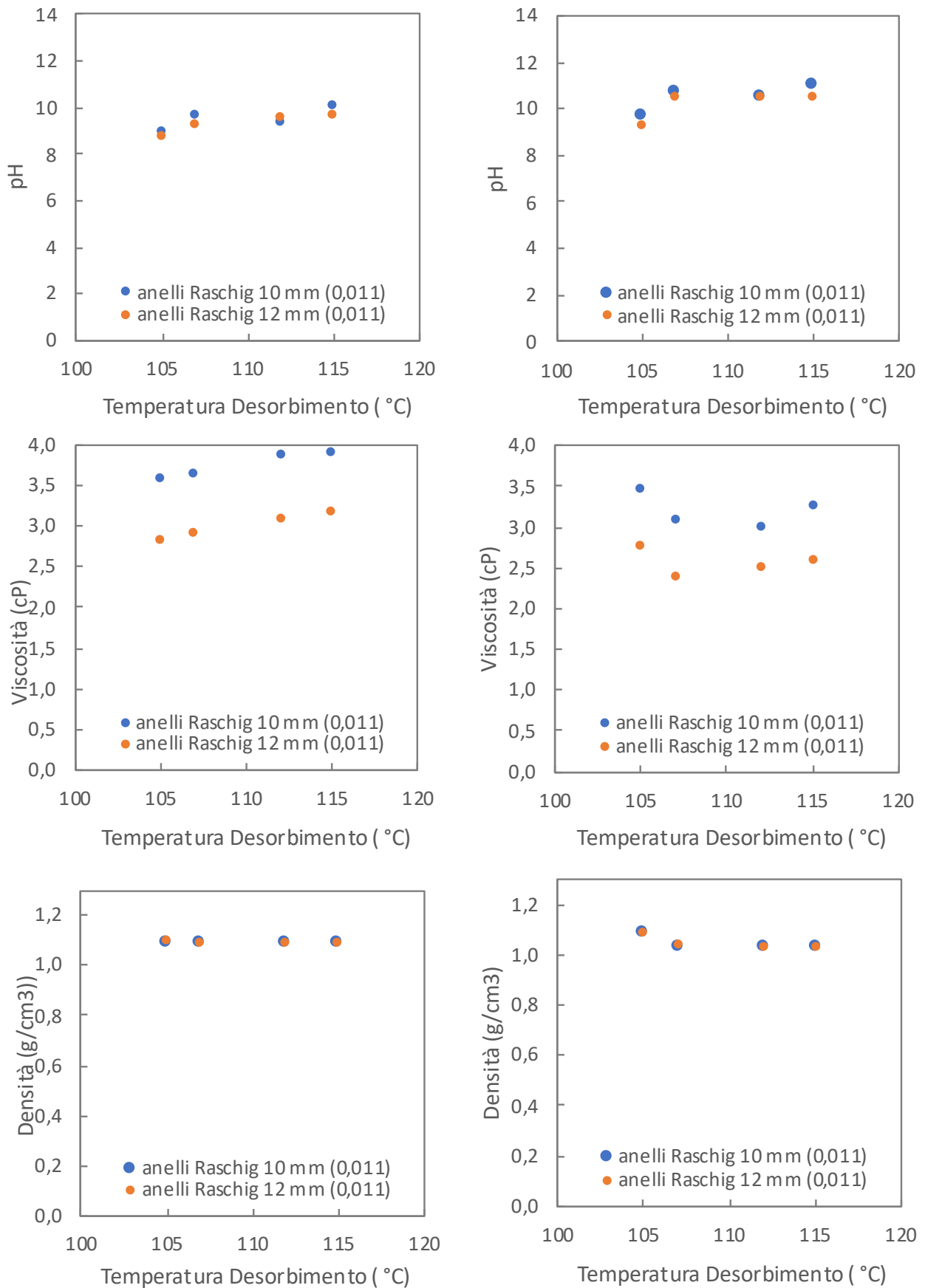


Figura 2.24. Andamento del pH, della viscosità e della densità al variare della temperatura di desorbimento per una soluzione di MEA 5M esausta (a sinistra) e rigenerata (a destra).

Un'analisi quantitativa è stata effettuata utilizzando i dati del monitoraggio online della CO₂ in uscita dall'assorbitore e i risultati, al variare della temperatura, sono espressi in termini di efficienza di assorbimento (Tabella 2.e Figura 2.25).

Osservando i test eseguiti si può rilevare che alla temperatura di desorbimento di 112 °C e 115 °C le prestazioni del sistema sono pressoché simili con un'efficienza di assorbimento tra il 99,90 ÷ 100% sia nel caso di riempimento costituito da anelli Raschig da 12 mm che in quello con Raschig da 10 mm. In entrambi i casi, comunque, le prestazioni del sistema mostrano bassi valori di efficienza per temperatura di desorbimento sotto i 105 °C.

Tabella 2.15. Risultati dei test sperimentali condotti al variare della temperatura di desorbimento per una soluzione di MEA 5M con utilizzo di riempimenti differenti nel desorbitor.

Nome TEST	T _{des} (°C)	Riempimento	Eff. Ass (%)
TEST-9-a	105	Raschig 12 mm	< 2%
TEST-9-b	107	Raschig 12 mm	97,70%
TEST-9-c	112	Raschig 12 mm	99,90%
TEST-9-d	115	Raschig 12 mm	100%
TEST-16 -a	105	Raschig 10 mm	14,80%
TEST-16 -b	107	Raschig 10 mm	99,80%
TEST-16 -c	112	Raschig 10 mm	99,90%
TEST-16 -d	115	Raschig 10 mm	99,90%

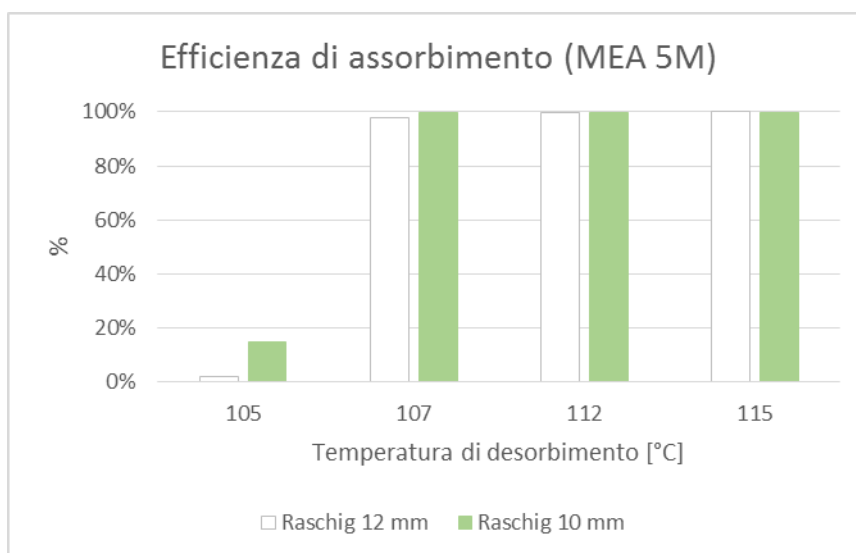


Figura 2.25. Efficienza di assorbimento al variare della temperatura di desorbimento per una soluzione di MEA 5M con utilizzo di riempimenti differenti nel desorbitor.

La variazione delle prestazioni del sistema inizia a osservarsi già a 107 °C, in particolare quando nel desorbitor si introduce un riempimento caratterizzato da una superficie specifica superiore, come quello rappresentato dagli anelli Raschig da 10 mm. A causa di una più efficiente rigenerazione del solvente, per questa temperatura, rispetto al test condotto con riempimento costituito da anelli Raschig da 12 mm, si osserva un'efficienza di assorbimento superiore di 2 punti percentuali.

2.2.11 Risultati sperimentali delle prove con MEA 5M: contenuto d'acqua nel flusso di gas desorbito

Le prove di appoggio su assorbimento-desorbimento di CO₂ sono state effettuate al fine di valutare il trascinarsi di condense in uscita dalla colonna di rigenerazione solventi, con l'obiettivo di prevenire eventuali problemi derivanti dall'accumulo di acqua nelle apparecchiature dell'impianto P2G/L posto a valle del sistema di cattura.

La determinazione della portata di acqua trascinata con il flusso di gas desorbito uscente dalla sezione di desorbimento è stata eseguita attraverso un sistema di cattura a bassa temperatura (5°C) posto a valle del misuratore massico della portata di CO₂.

Come si può osservare dal grafico riportato in Figura 2.26, la percentuale di acqua trascinata con il flusso desorbito all'esterno della sezione di desorbimento, risulta compresa tra il 0,03 e il 0,3%.

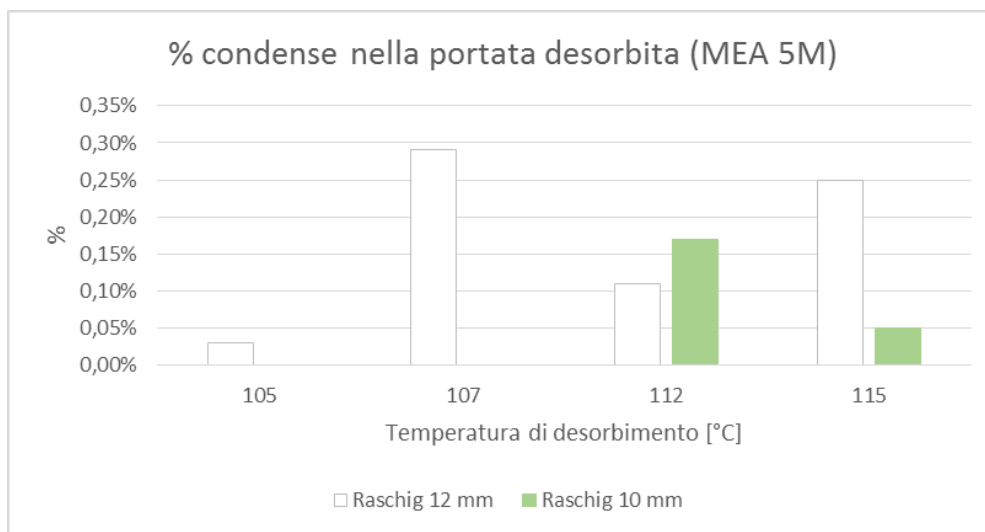


Figura 2.26. Condense (%) traccinate nel flusso di CO₂ desorbita alle temperature di 105, 107, 112 e 115°C nelle differenti configurazioni della colonna di desorbimento.

Attraverso i valori misurati non è stato possibile rilevare una precisa correlazione tra le portate di condensa misurate la superficie specifica dei corpi di riempimento, né una definita influenza della temperatura di desorbimento su tale parametro.

La Tabella 2.16 riassume alcuni dati relativi alle condense traccinate con la CO₂ desorbita, espresse in percentuale rispetto alla portata di gas uscente dalla sezione di rigenerazione solventi nei test con la MEA 5M, per le due tipologie di riempimento utilizzato.

Tabella 2.16. Percentuale di condensa sulla portata di gas desorbito nei test con MEA 5M.

Temperatura di desorbimento [°C]	Tipologia di Riempimento	
	Raschig da 12 mm	Raschig da 10 mm
105	0,03%	-
107	0,29%	-
112	0,11%	0,17%
115	0,25%	0,05%

3 Progettazione di un sistema di accumulo e compressione della CO₂

Vista l'importanza dell'anidride carbonica (CO₂) tra i gas climalteranti di origine antropica, gli obiettivi della ricerca Sotacarbo sono stati sempre più indirizzati allo sviluppo di soluzioni che possano limitarne le emissioni in atmosfera. Sotto questi auspici è stato pensato, progettato e realizzato un impianto prototipale per la conversione della CO₂ e di idrogeno in: metanolo, DME e metano (impianto P2G/L).

È stato inoltre previsto l'interfacciamento dell'impianto prototipale con altri sistemi/impianti già presenti nella piattaforma pilota. Nello specifico è stata valutata la connessione con l'impianto di assorbimento della CO₂ e rigenerazione dei solventi, di cui si riporta di seguito il disegno 3D e un'immagine dello stesso (Figura 3.1).

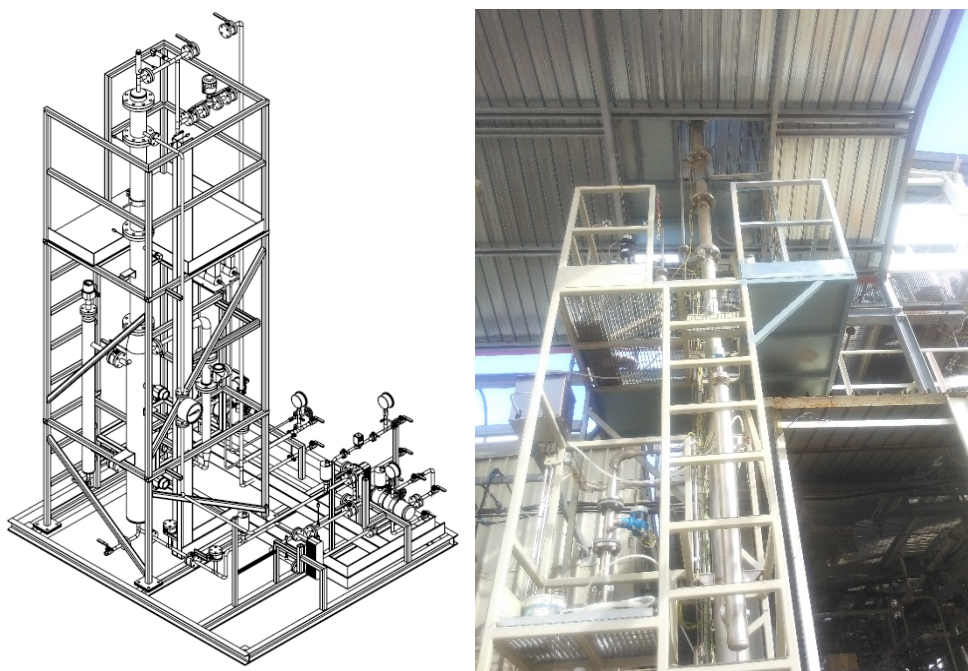


Figura 3.1. Rappresentazione grafica e foto della sezione di assorbimento.

Il suddetto impianto è in grado di elaborare una portata di gas in ingresso pari a 50 m³/h di gas con una concentrazione di CO₂ massima pari al 15% (7,5 m³/h di CO₂). Per l'integrazione dell'unità di assorbimento della CO₂ e rigenerazione ammine con l'impianto P2G/L è stato elaborato il seguente schema impiantistico (Figura 3.2):

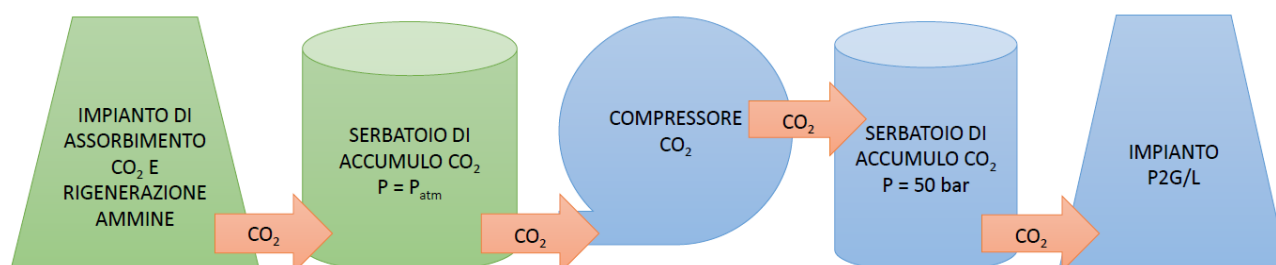


Figura 3.2. Schema semplificato di integrazione fra l'impianto di assorbimento CO₂ e rigenerazione ammine e l'impianto P2G/L.

Nello specifico l'unità di collegamento tra i due impianti è costituita da:

- Un serbatoio di accumulo a pressione atmosferica, posizionato a valle dell'impianto di assorbimento della CO₂ e rigenerazione ammine.
- Un compressore della CO₂.

- Un serbatoio di accumulo della CO₂ caratterizzato da una pressione minima di 50 bar e posto a valle del compressore.

Il gas in uscita dall'impianto di assorbimento della CO₂ e rigenerazione ammine, avente una portata pari a 1,5÷5 Nm³/h, viene convogliato e stoccato nel serbatoio polmone alla pressione atmosferica, per alimentare successivamente un compressore che necessita di una portata in ingresso pari a circa 5 m³/h (portata minima garantita).

Il gas, in uscita dal compressore, viene poi stoccato in un serbatoio ad alta pressione (minimo 50 bar), per poi poter essere utilizzato nell'impianto P2G/L per la produzione di combustibili liquidi o gassosi.

Per la compressione della CO₂, sono necessari componenti specifici e una progettazione molto accurata, dovuta alle caratteristiche termo-fluidodinamiche di questo gas. Particolare attenzione dev'essere posta nella scelta del compressore, che risulta essere il componente più sollecitato dell'impianto.

La compressione della CO₂ richiede che l'apparecchiatura possa soddisfare alcuni requisiti, in particolare deve sopportare: stress termici molto elevati ed elevate pressioni differenziali, inoltre dovrà possedere specifiche caratteristiche meccaniche (alesaggi molto ridotti) e deve essere posta particolare attenzione nella scelta del lubrificante a causa della estrema solubilità della CO₂.

Nella scelta del compressore, si è optato per una macchina che abbia le caratteristiche tecniche riportate in Tabella 3.1 e che consenta di evitare fuoriuscite di CO₂, anche in caso di guasto. Di seguito si riporta un esempio di compressore tipo (Figura 3.3 e Figura 3.4).

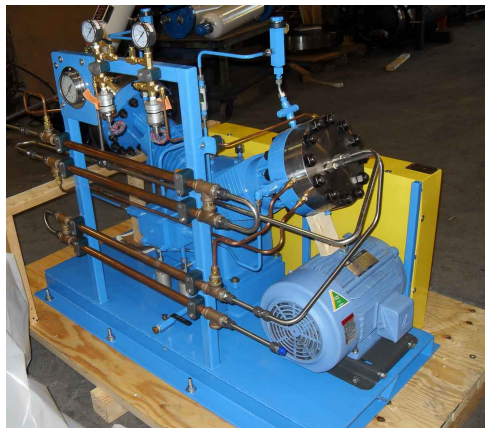


Figura 3.3. Esempio di un compressore per CO₂.

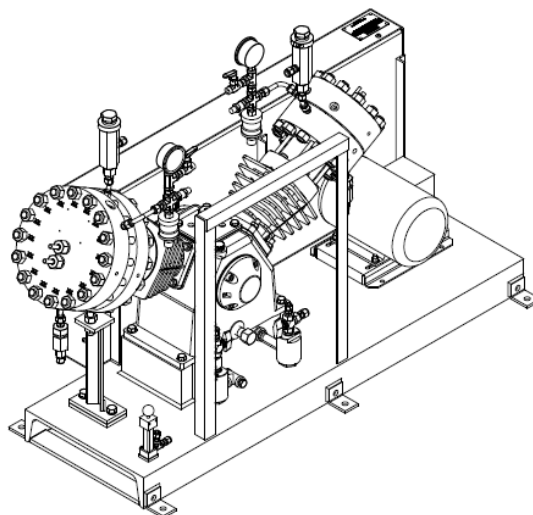


Figura 3.4. Schema di un compressore per CO₂.

Tabella 3.1. Caratteristiche tecniche di un compressore per CO₂.

Caratteristiche	
Tecnologia di compressione	Diaframma
Numero di stadi	2
Pressione di prelievo	Atmosferica
Temperatura di prelievo	20°C
Pressione massima di esercizio/scarico	50 barg
Portata	1,5 Nm ³ /h
Materiali	AISI 316, AISI 301
Potenza	2,2 kW
Alimentazione	400V trifase, 50 Hz
Velocità	1500 rpm
Peso	230 kg

Il compressore deve essere dotato di:

- Sistema di rilevamento automatico delle perdite costituito da: manometri, valvola di sfogo, valvola di sfiato e pressostato).
- Piastra di base.
- Paracintura in alluminio.

Da una prima analisi è emerso che il costo complessivo del sistema di compressione e stoccaggio è pari a circa 50.000 €, di cui il costo del solo compressore è di circa 35.000€.

Al fine di valutare l'investimento è stata effettuata un'analisi economica sull'apparecchiatura attraverso la valutazione del costo del ciclo di vita del compressore, LCC (*Life Cycle Costing*). Tale metodologia si basa sulla stima dei costi sotto riportati.

- *Capital Equipment Expenditure* (Capex), il costo di acquisto del componente (compressore). Il costo iniziale del componente di solito rappresenta una parte minima del costo di ciclo di vita totale del macchinario. Un costo iniziale basso significa anche un basso costo del ciclo di vita: ad esempio, un risparmio iniziale dovuto all'acquisto di un compressore a bassa efficienza energetica, può causare nel corso degli anni un costo di energia elettrica tale da superare il costo di acquisto di un macchinario ad alta efficienza energetica.
- Costi di manutenzione. I costi per la manutenzione includono le parti di ricambio, la manodopera di un tecnico specializzato, visite ispettive e revisioni, schedate sulla base delle ore di funzionamento annuali del compressore: queste attività sono necessarie per mantenere la macchina in condizioni ottimali e abbassare quanto più possibile il rischio di spese impreviste. I costi totali per la manutenzione sono influenzati dai seguenti fattori: tipo di compressori, componenti ausiliari (essiccatori, filtri e dispositivi di controllo e regolazione), ciclo di funzionamento a carico/scarico, condizioni di installazione, qualità del supporto, scelta del livello di sicurezza, sistema di recupero energetico/sistema di raffreddamento, grado di utilizzo. Quanto appena elencato, va tenuto in considerazione per calcolare il budget di manutenzione necessario per gli anni successivi all'acquisto di un nuovo macchinario. Il costo annuale della manutenzione si attesta solitamente sul 5÷10% dell'investimento effettuato per la macchina.
- Costi energetici. L'efficienza energetica di un compressore è il parametro che, se tenuto in considerazione durante la scelta di acquisto, può determinare a un risparmio ingente sul costo totale del ciclo di vita. Le aziende attente a questo parametro, grazie alle azioni sopracitate, ottengono risparmi a lungo termine in grado di ripagare in pochi mesi il prezzo di acquisto del macchinario, ammortizzandone l'investimento.

In Figura 3.5 è riportata la ripartizione dei costi del ciclo di vita del compressore tipico su un'applicazione industriale.

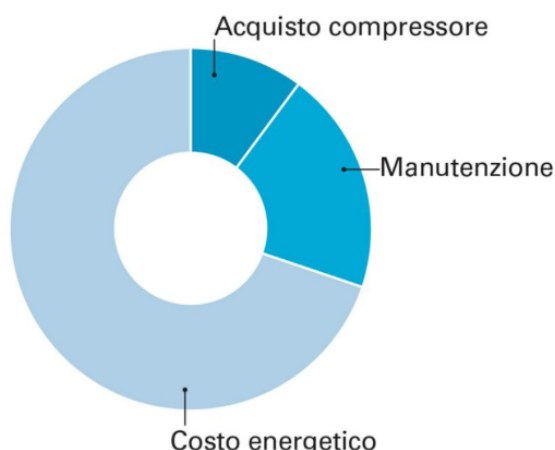


Figura 3.5. Ripartizione dei costi del ciclo di vita di un tipico compressore industriale.

Dal grafico il costo dell'energia appare essere preponderante rispetto al costo di acquisto ed al costo di manutenzione. Dal momento che ci sono molti fattori da considerare quando si acquista un compressore, saper determinare il costo del ciclo di vita del compressore può avere un impatto rilevante sul budget. L'analisi del costo del ciclo di vita viene spesso utilizzata come strumento di confronto fra diverse opzioni di investimento, ad esempio per prodotti o sistemi con una funzione equivalente. Il risultato delle analisi del costo del ciclo di vita viene spesso utilizzato come guida in questioni relative a processi o elementi specifici di progettazione.

I risultati delle analisi LCC possono fungere da base per decisioni che riducono al minimo l'impatto operativo di prodotti o servizi sull'ambiente.

L'analisi LCC viene utilizzata in misura crescente come strumento di valutazione delle varie opzioni di investimento. Questa tiene conto dei costi combinati derivanti dal funzionamento del prodotto per un periodo specifico, che a loro volta includono i costi di capitale, quelli di esercizio e quelli di assistenza e manutenzione.

Riassumendo quanto sopra specificato, mentre il Capex è fisso, sia i costi di manutenzione che i costi di utilizzo variano in base ad alcuni fattori quali il numero di ore di funzionamento annuali e i costi locali per l'energia elettrica.

Nel nostro caso specifico, considerata l'applicazione su un impianto sperimentale, il compressore lavorerà un numero di ore limitato rispetto ad una applicazione industriale. Sulla base delle ore di sperimentazione e delle quantità di CO₂ ipotizzate per il funzionamento dell'impianto (per maggiori approfondimenti vedasi il report "Progettazione di massima dell'impianto sperimentale P2G/L" - RDS/PAR(2021)/281) sono state calcolate circa 2000 ore di funzionamento per anno. Nella Tabella 3.2 riportiamo i dati considerati per la valutazione del LCC.

Tabella 3.2. Parametri considerati per l'analisi del LCC.

Parametri	Dati
Portata elaborata dal compressore	0,025 Nm ³ /min
Energia specifica	88 kW/m ³ /min
Costo d'acquisto	35.000 €
Costo manutenzione	2.000 €/anno
Ore di funzionamento	2000 ore/anno
Costo dell'energia	0,3 €/kWh
Ciclo di vita medio	5 anni
CAPEX	35.000 €

$$\text{Costo Manutenzione totale} = \text{costo manutenzione annuo} \times \text{ciclo di vita medio} \quad (3.1)$$

$$\text{Costo energia totale} = \text{costo energia} \times \text{ore funzionamento} \times \text{ciclo di vita medio} \times \text{energia specifica} \times \text{portata} \quad (3.2)$$

Nella Tabella 3.3 sono riportati i valori relativi al ciclo di vita del compressore (valori assoluti e percentuali).

Tabella 3.3. Calcolo del LCC.

Parametri LCC	Costi	% Costi
CAPEX	35.000 €	68%
Costo di manutenzione totale (equazione 3.1)	10.000 €	19%
Costo di energia totale (equazione 3.2)	6.600 €	13%
Costo totale del LCC	51.600€	

Dalla tabella si evince che, per l'applicazione del presente progetto, il costo di investimento del compressore è pari al 68% del LCC, preponderante rispetto ai costi dell'energia pari al 13 % ed al costo della manutenzione pari 19%. Questa ripartizione dei costi è diversa rispetto al LCC di un compressore per una applicazione di tipo industriale dove: circa il 70% è rappresentato dai costi dell'energia, il 15% dai costi di manutenzione ed il restante 15% dal costo di investimento. La differenza è dovuta principalmente a due fattori la taglia del compressore e il numero di ore di funzionamento annue, progettato per un'attività sperimentale di ricerca e non per una attività industriale.

4 Descrizione dell'impianto sperimentale

L'impianto prototipale, dedicato alla conversione della CO₂ in metano, metanolo e dimetiletere (DME), è stato progettato per una produzione massima di 5 kg/h (120 kg/giorno) di prodotto finale. Nella Figura 4.1 è riportato uno schema semplificato del processo, mentre in Figura 4.2 si riporta lo schema di processo (*Process Flow Diagram, PFD*) definitivo dell'impianto.

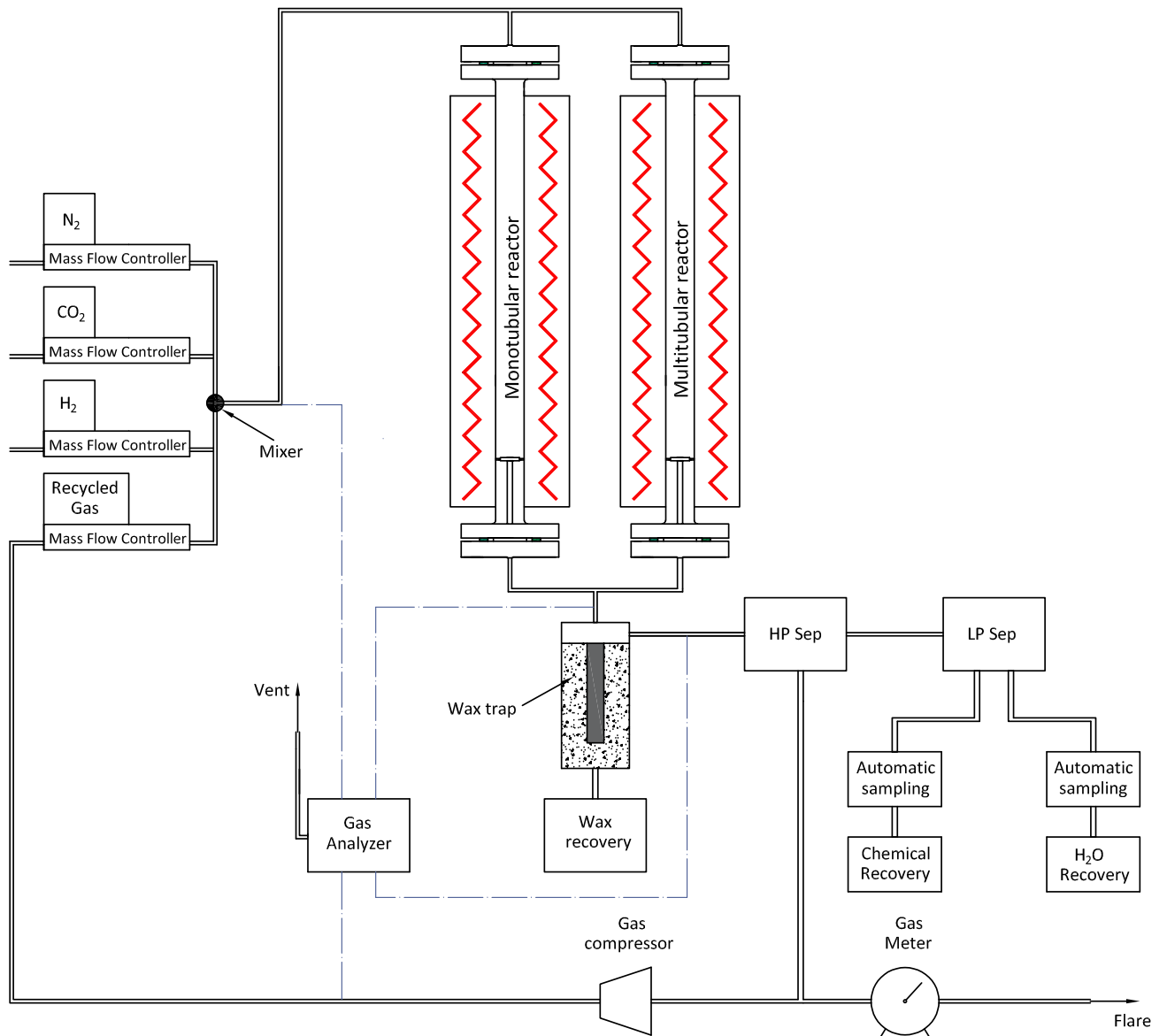


Figura 4.1. Schema semplificato del processo.

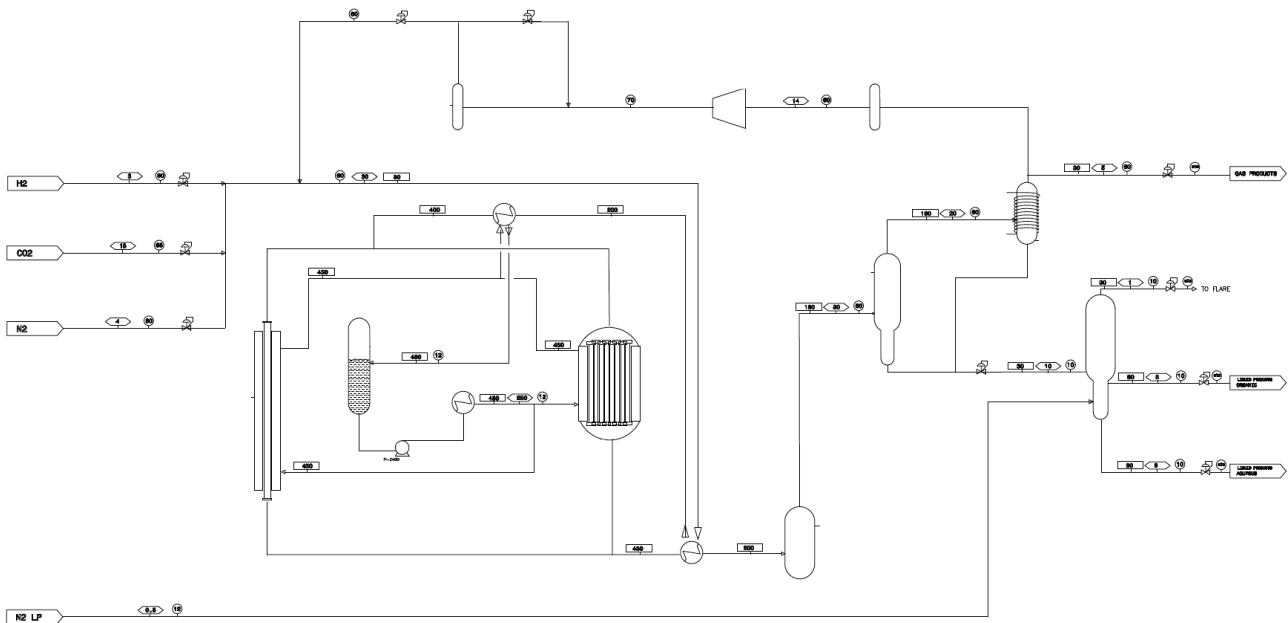


Figura 4.2. Process Flow Diagram (PFD) definitivo dell'impianto.

Nello specifico, l'impianto risulta costituito principalmente da:

- Sezione di alimentazione.
- Sezione di miscelazione.
- Sezione di reazione.
- Sezione di ricircolo.
- Sezione di separazione e raccolta dei prodotti.
- Sistema campionamento e analisi dei prodotti.
- Sistema di regolazione e controllo.
- Strumentazione.

Data la natura sperimentale dell'impianto, è stata adottata una configurazione estremamente flessibile (costituita da due differenti reattori, uno monotubolare e uno multitubolare, con elevato rapporto lunghezza/diametro) che consenta da un lato l'ottimizzazione dei processi di interesse in diverse condizioni operative e dall'altro l'acquisizione di dati sperimentali per il futuro scale-up delle tecnologie. Ciascun reattore è stato progettato e realizzato in rispondenza alle condizioni operative individuate per tutti i processi di interesse (60 barg @ 350 °C e 30 barg @ 450 °C).

La sezione di alimentazione è costituita da un impianto di decompressione, distribuzione e regolazione dei flussi di anidride carbonica, idrogeno e azoto. Ogni linea di alimentazione è dotata di un filtro, un trasduttore di pressione, una valvola di sfiato per sovrappressione, un regolatore di pressione preceduto e seguito da un misuratore di pressione, un regolatore di portata massica ad effetto Coriolis e una valvola di ritegno. Per quanto riguarda il controllo della temperatura, l'impianto è dotato di un sistema, basato su un design a doppia camicia, che consente una regolazione efficiente della temperatura anche con reazioni particolarmente esotermiche come quelle oggetto della sperimentazione. La miscela gassosa, prima di entrare nel reattore, viene preriscaldata attraverso uno scambiatore di calore che scambia a sua volta il calore con l'olio uscente dalla camicia del reattore. Inoltre, la linea in ingresso al reattore è elettroriscaldata e isolata termicamente. Dopo il preriscaldamento, un sistema di valvole automatizzate permette di selezionare il reattore a cui inviare la miscela gassosa (il monotubolare oppure il multitubolare).

Nello specifico, il modulo di regolazione della temperatura è costituito da:

- Due scambiatori di calore in contro-corrente.

- Un riscaldatore del fluido circolante.
- Un condensatore raffreddato ad aria.
- Una pompa di circolazione del fluido ad alte prestazioni.
- Quattro separatori del fluido della capacità di 8 litri ciascuno.

A valle della sezione di reazione, è presente un sistema di separazione dei prodotti composto da:

- Una trappola per il recupero di eventuali prodotti ad elevato peso molecolare.
- Un separatore gas-liquido ad alta pressione.
- Un separatore gas-liquido a bassa pressione per separare la fase gassosa dalle due fasi condensate (acquosa e organica).

In particolare, l'effluente gassoso caldo in uscita dal reattore scambia calore con l'alimentazione fresca e viene inviato successivamente alla trappola per cere. Questa viene mantenuta a una temperatura idonea per la separazione dei composti più alto-bollenti. I gas in uscita dalla trappola vengono poi convogliati al separatore di alta pressione che, attraverso l'abbassamento di temperatura, condensa l'acqua, il metanolo e il DME formati durante la reazione. La fase gas in uscita dal separatore viene inviata a un condensatore che ha la funzione di ottimizzare la separazione gas-liquido; questo viene fatto attraverso il raffreddamento indotto da un gruppo chiller a circuito chiuso. I gas in uscita dal condensatore vengono inviati in parte alla sezione di ricircolo dei gas non reagiti (sezione di fondamentale importanza per aumentare la resa del processo), in parte al vent di processo e al sistema di analisi. L'effluente liquido in uscita dal separatore di alta pressione viene miscelato con quello proveniente dal condensatore e viene inviato al separatore di bassa pressione dove avviene la separazione tra la fase acquosa e organica. Nel sistema viene inviato un piccolo flusso di azoto a bassa pressione per consentire il massimo recupero del gas, eventualmente presente.

La fase organica dei prodotti liquidi è costituita principalmente da DME. Acqua e metanolo vengono inviati al sistema di campionamento a pressione ambiente e stoccati in appositi serbatoi. Infine, le cere eventualmente recuperate vengono inviate tramite una linea riscaldata al sistema di campionamento a pressione atmosferica e successivamente stoccate in un apposito serbatoio.

Al fine di aumentare la resa di reazione, specialmente per la sintesi del metanolo, è stata predisposta una linea di ricircolo dei gas non reagiti. La sezione di ricircolo è costituita da un compressore di tipo elettrico a diaframma metallico, con raffreddamento a liquido, funzionante in modalità ad anello; due vasi di espansione e controllori di flusso massico ad effetto Coriolis per la misura e il controllo della portata di gas ricircolato.

Tutti i componenti e tutte le linee dell'impianto sono stati realizzati in materiali compatibili con le condizioni operative definite durante la progettazione. L'impianto è dotato, infine di tutti i dispositivi necessari per garantire la corretta operatività e sicurezza, in accordo con la normativa vigente.

5 Commissioning impianto sperimentale e sistemi ausiliari

Al termine delle operazioni di realizzazione e installazione dell'impianto e dei sistemi ausiliari si è dato avvio alle attività di pre-commissioning e commissioning (Figura 5.1), che comprendono lo svolgimento di tutte le procedure atte a verificare, ispezionare e/o controllare ogni componente, apparecchiatura e dispositivo della fornitura. In particolare le attività di pre-commissioning hanno riguardato la pulizia delle linee e delle apparecchiature dell'impianto, le prove di tenuta, gli allineamenti a freddo della apparecchiature rotanti, la calibratura degli strumenti, i test di sicurezza e in generale la verifica che l'impianto sia stato costruito secondo gli schemi di progetto. Le attività di commissioning hanno invece riguardato, la verifica dinamica delle apparecchiature rotanti, come pompe, compressore con l'impiego di fluidi inerti; inoltre comprende la verifica e il corretto funzionamento dei sistemi di regolazione e controllo, dei dispositivi di sicurezza, il caricamento dei catalizzatori, l'introduzione dei fluidi di processo e le prove di tenuta con i suddetti fluidi e infine la messa in esercizio dell'impianto fino al corretto e regolare funzionamento nel rispetto dei parametri di processo, in conformità al progetto: questa ultima fase altro non è che il collaudo prestazionale dell'impianto e dei sistemi ausiliari.

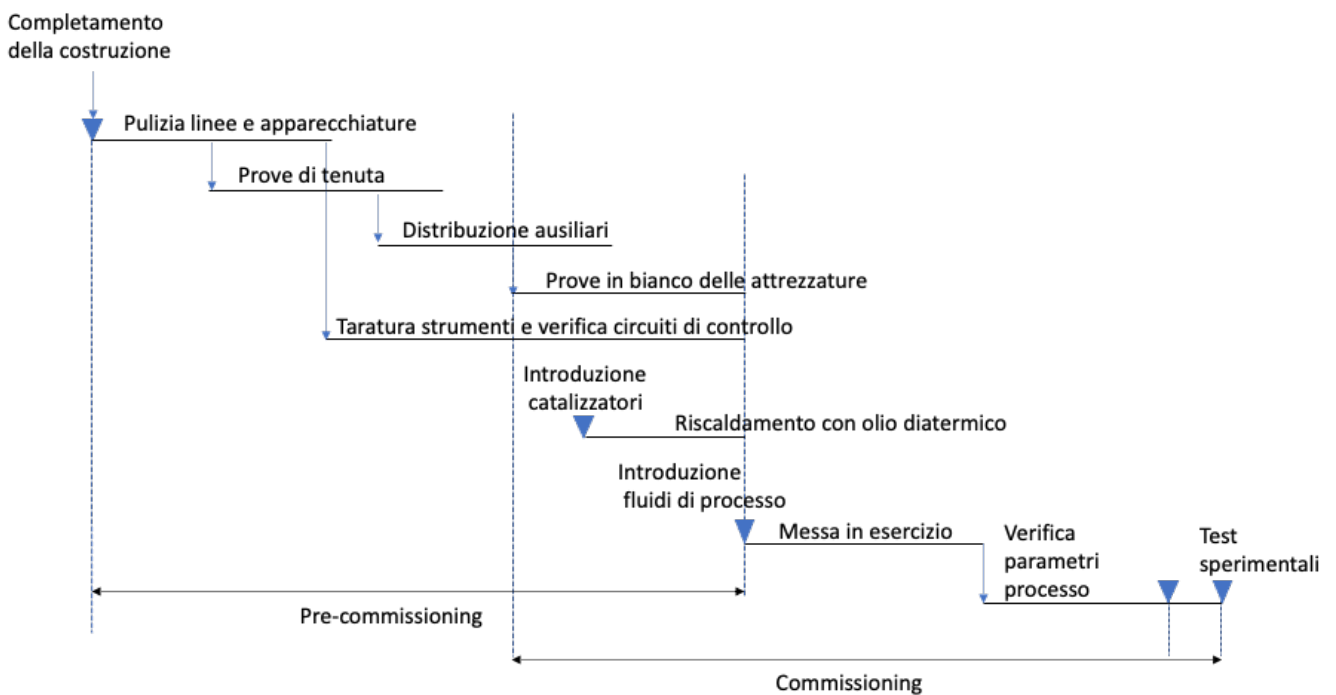


Figura 5.1. Sequenza delle operazioni di avviamento (pre-commissioning e commissioning).

L'approccio seguito è stato quello di suddividere l'impianto in sezioni/sistemi aventi una specifica identità (sezione di miscelazione, di reazione, di ricircolo, di separazione e raccolta prodotti; sistema di campionamento e analisi prodotti, di regolazione e controllo, di alimentazione gas e strumentazione) e di suddividere ulteriormente ogni sezione/ sistema in sottosistemi costituiti da una o più apparecchiature. Per i test idraulici e per il pre-commissioning, i sottosistemi sono stati suddivisi in circuiti che consistono in una o più apparecchiature o linee collegate anche temporaneamente.

Di seguito si riporta una descrizione generale delle principali azioni messe in atto durante il pre-commissioning e commissioning dell'impianto.

Pulizia delle linee

L'obiettivo è quello di rimuovere ogni corpo estraneo, per evitare intasamenti delle linee e conseguente danneggiamento delle apparecchiature. I metodi utilizzati per la pulizia sono stati:

- Mediante circolazione di acqua.
- Mediante aria compressa.
- Mediante vapore.
- Pulizia meccanica (per linee di diametro maggiore di 30 mm).
- Mediante lavaggio chimico per elevati livelli di pulizia.

Pulizia delle apparecchiature

L'obiettivo è quello di rimuovere i residui di costruzione dalle apparecchiature, tramite operazioni di tipo meccanico.

Prove di tenuta

L'obiettivo è quello di verificare che ogni tipo di collegamento, come giunzioni, saldature, valvole o altri componenti che potrebbe potenzialmente trafilare del fluido o gas, non presentino delle perdite. In generale si procede con l'identificazione del circuito che si vuole verificare, dove vengono installati un numero adatto di manometri. Successivamente si pressurizza il circuito con aria o azoto oppure con una miscela di azoto con una piccola percentuale di elio, quest'ultimo facilmente rilevabile da analizzatori molto sensibili. Il circuito viene pressurizzato fino al valore di test (solitamente <0,5 bar) e si verifica il regolare aumento della pressione. La durata del test deve essere almeno di 4 ore.

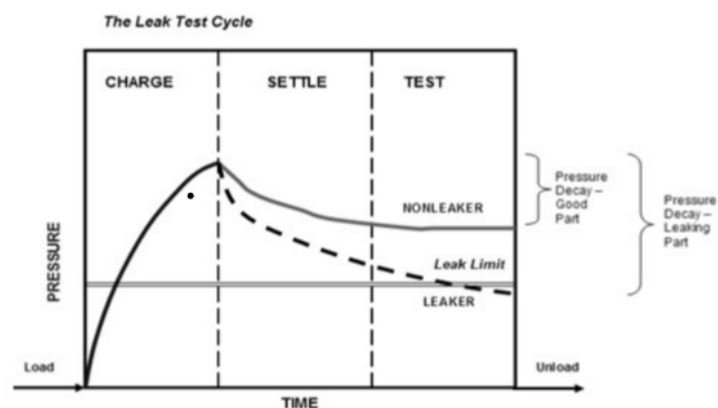


Figura 5.2- Prova di tenuta.

Nei paragrafi successivi sono descritte nel dettaglio la sequenza delle operazioni svolte sia per l'impianto "power-to-Fuels" (P2G/L) che per i sistemi ausiliari.

5.1 Pre-Commissioning dell'impianto sperimentale

Il pre-commissioning ha avuto inizio dopo il completamento della fase di realizzazione dell'impianto P2G/L presso le officine della società Vinci Technologies e ha compreso le attività necessarie a garantire la transizione tra il completamento meccanico e l'avviamento dell'impianto P2G/L. Nello specifico, il pre-commissioning ha compreso: "L'insieme di prove energizzate e statiche che costituiscono la verifica che l'apparecchiatura o il componente sia fabbricato, installato, pulito e testato in conformità al progetto e pronto per la messa in servizio", come definito nello Standard API RP 1FSC dell'American Petroleum Institute. Prima delle attività di pre-commissioning è stata effettuata la bonifica di tutte le linee dell'impianto (tubazioni, reattori, serbatoi, ecc..) con azoto per rimuovere eventuali piccoli residui di lavorazione o polvere accumulata.

Si riporta di seguito una tabella riassuntiva dei test effettuati insieme ai parametri operativi impiegati e ai risultati ottenuti.

Tabella 5.1. Elenco dei test di effettuati nella fase di pre-commissioning con descrizione, parametri impiegati e risultati ottenuti.

N°	Prova	Descrizione	Parametri processo	Risultati
1	Prova di pressione nella sezione di alimentazione	Verifica simultanea di tutte le linee, dall'OSBL (Outside Battery Limits) al miscelatore di gas	P = 50 bar Fluido: N ₂ Durata: 20 min	Le piccole perdite rilevate nei raccordi sono state riparate.
2	Prova di pressione negli scambiatori	Verifica sulla linea dal gas mixer fino all'uscita degli scambiatori.	P = 60 bar Fluido: Aria Durata: 20 min	Le piccole perdite rilevate nei raccordi sono state riparate.
3	Prova di pressione nei separatori olio	Apertura delle valvole e verifica sull'intero circuito dell'olio.	P = 20 bar Fluido: Aria Durata: 13 h	Le piccole perdite rilevate nei raccordi sono state riparate. Non è stata evidenziata alcuna variazione di pressione durante la notte.
4	Prova di pressione nel reattore multitubolare (lato camicia)	Apertura delle valvole e verifica sull'intero circuito dell'olio.	P = 20 bar Fluido: Aria Durata: 13 h	Le piccole perdite rilevate nei raccordi sono state riparate. Non è stata evidenziata alcuna variazione di pressione durante la notte.
5	Prova di pressione nel reattore a singolo tubo (lato camicia)	Apertura delle valvole e verifica sull'intero circuito dell'olio.	P = 20 bar Fluido: Aria Durata: 13 h	Le piccole perdite rilevate nei raccordi sono state riparate. Non è stata evidenziata alcuna variazione di pressione durante la notte.
6	Prova di pressione nel reattore multitubolare (lato processo)	Verifica simultanea dei reattori multitubolari.	P = 60 bar Fluido: Aria Durata: 15 h	Le piccole perdite rilevate nei raccordi sono state riparate. Non è stata evidenziata alcuna variazione di pressione durante la notte.
7	Prova di pressione nel reattore a singolo tubo (lato processo)	Verifica del reattore a singolo tubo.	P = 60 bar Fluido: Aria Durata: 15 h	Non è stata evidenziata alcuna variazione di pressione durante la notte.
8	Prova di pressione nella sezione di ricircolo		P = 50 bar Fluido: N ₂ Durata: 2 h	Non sono state rilevate perdite.
9	Controllo del livello nella trappola cere	Introduzione di acqua nel serbatoio per l'attivazione degli interruttori di livello.	P = atmosferica e 60 bar	Gli interruttori di livello rispondono correttamente alla variazione di pressione.
10	Calibrazione dei livelli nel separatore LP	Configurazione dello strumento per il rilevamento degli strati d'acqua e di etere (sistema bifasico). Test dinamici per lo studio della risposta con l'aggiunta o la rimozione di acqua e di etere.	Misurazione dinamica del livello T = amb P = atm	L'uscita 1 del trasduttore fornisce un segnale analogico da 4 a 20 mA proporzionale al livello massimo del liquido nel serbatoio. L'uscita 2 dà un segnale analogico da 4 a 20 mA proporzionale al livello del liquido nel fondo (acqua).
11	Calibrazione dei livelli nel separatore HP	Il misuratore di livello DP (Differential Pressure) è stato calibrato con il sistema di controllo e verificato con una colonna d'acqua.	P = atm	Il segnale elettrico in uscita dal DP è di tipo analogico da 4 a 20 mA corrispondente ad una pressione differenziale da 0 a 650 mbar.
12	Calibrazione del controllore massico di portata FE-1201	Calibrazione dei parametri interni e flussaggio di aria all'interno.		È stata stabilita la comunicazione ed è stata ottenuta una lettura stabile con aria. La valvola si apre con un valore DP inferiore a 20 bar.

13	Calibrazione del controllore massico di portata FE-3121	Calibrazione dei parametri interni e flussaggio di aria all'interno.	P = atm	I parametri sono stati impostati internamente con il cavo di comunicazione dedicato e tramite il sistema di controllo è stato rilevato il flusso d'aria utilizzato.
14	Calibrazione dei controllori massici di portata FE-3301, -3311, -3321, -3401, -5101	Calibrazione dei parametri interni e flussaggio di aria all'interno.	P = 20 bar	I parametri sono stati impostati internamente con il cavo di comunicazione dedicato e tramite il sistema di controllo è stato rilevato il flusso d'aria utilizzato.
15	Calibrazione dei regolatori di flusso FIC-1101, -1301, -1501	Calibrazione dei parametri interni e introduzione di aria all'interno impostando un valore di set-point per controllare il flusso.	P = 20 bar	È stata stabilita la comunicazione ed è stata ottenuta una lettura stabile con aria. La valvola si apre con un valore di pressione differenziale inferiore a 20 bar.
16	Calibrazione della valvola di pressione PV-3401	La pressione del trasduttore IP di controllo è stata impostata tra 0,2 e 1 bar rispettivamente per lo 0 % e il 100 % di apertura della valvola.		La posizione della valvola può essere controllata tramite il sistema di controllo, mentre la pressione del sistema può essere controllata impostando un valore di set-point.
17	Calibrazione delle valvole di livello LV-3201, -3321, -4101	La pressione del trasduttore IP di controllo è stata impostata tra 0.2 e 1 bar rispettivamente per lo 0% e il 100% di apertura della valvola.		La posizione della valvola può essere controllata tramite il sistema di controllo.
18	Calibrazione della valvola di portata FV-5101	La pressione del trasduttore IP di controllo è stata impostata tra 0,2 e 1 bar rispettivamente per lo 0 % e il 100 % di apertura della valvola.		La posizione della valvola può essere controllata con il sistema di controllo.
19	Campionamento cere	È stata verificata la sequenza di campionamento per le cere.	P= atm e 10 bar	Quando l'interruttore di livello è acceso, le valvole UV-3121 e UV-3122 si aprono e chiudono alternativamente per far uscire il liquido dal sistema senza depressurizzarlo.
20	Campionamento prodotti acquosi	È stata verificata la sequenza di campionamento per i prodotti acquosi.		La sequenza di campionamento è stata verificata dopo aver impostato i parametri di campionamento in SCADA.
21	Campionamento GC	Verifica della sequenza per il campionamento GC.		È stata verificata la funzionalità della sequenza di campionamento GC.

5.1.1 Prova di pressione nella sezione di alimentazione

La sezione di alimentazione è costituita da un impianto di decompressione, distribuzione e regolazione dei seguenti gas puri necessari ad alimentare l'impianto: anidride carbonica (CO₂), idrogeno (H₂) e azoto (N₂). La prova in pressione è stata effettuata a partire dai limiti di batteria fino al miscelatore di gas e impiegando un flusso di gas inerte (azoto) a 50 bar per 20 minuti. Nei raccordi sono state rilevate piccole perdite che sono state prontamente riparate agendo sul serraggio delle giunzioni dopo aver ridotto la pressione della sezione a quella atmosferica.

5.1.2 Prova di pressione negli scambiatori di calore

La prova in pressione è stata condotta flussando aria dal gas mixer fino all'uscita degli scambiatori, per 20 minuti. Nel gas mixer M-1400 vengono miscelati i gas provenienti dalla sezione di alimentazione insieme al flusso di ricircolo proveniente dal reattore. Il gas proveniente dal mixer attraversa due scambiatori di calore

(E-2000 e E-2010) in modo da raggiungere le temperature di reazione richieste. Il gas uscente dal reattore attraversa nuovamente lo scambiatore di calore (E-2000) al fine di diminuire la sua temperatura prima di giungere alla sezione di separazione. Tale prova è stata condotta alla pressione massima con cui esercirà l'impianto, ovvero di 60 bar. La prova ha evidenziato la presenza di piccole perdite nei raccordi prontamente riparate attraverso un maggiore serraggio delle giunzioni.



Figura 5.3. Valore di pressione raggiunto durante la prova di pressione negli scambiatori.

5.1.3 Prove di pressione nel reattore multitubolare e nel reattore a singolo tubo

Le prove in pressione sia nel reattore multitubolare (R-2200) sia in quello monotubolare (R-2100) sono state condotte flussando aria ad una pressione di 20 bar, e mantenute a tale pressione per 13 ore nel lato in cui fluisce l'olio diatermico, mentre all'interno dei reattori (lato processo) è stato utilizzato un flusso di aria a 60 bar, mantenuto per 15 ore. Il reattore multitubolare è composto da 12 tubi gestiti in modalità parallela. Ciascun reattore ha un'orientazione verticale e la testa di ciascun tubo rappresenta l'ingresso dei gas di processo mentre la parte inferiore costituisce l'uscita dei prodotti di reazione e dei gas non convertiti. Il reattore monotubolare è composto da un singolo tubo con dimensioni confrontabili alla scala industriale. Entrambe le tipologie di reattori sono corredate da un ingresso del fluido di riscaldamento/raffreddamento e dalla corrispondente uscita. Le prove di pressione hanno rilevato la presenza di piccole perdite prontamente riparate attraverso un maggior serraggio di tutte le connessioni. A seguito di questo, durante la notte non è stata evidenziata alcuna variazione di pressione.



Figura 5.4. Valore di pressione sul manometro utilizzato durante la prova di pressione nel mantello del reattore multitubolare.



Figura 5.5. Misura di pressione tramite manometro (sinistra) e software di gestione dell'impianto (destra) durante la prova di pressione nel reattore multitubolare (lato processo).

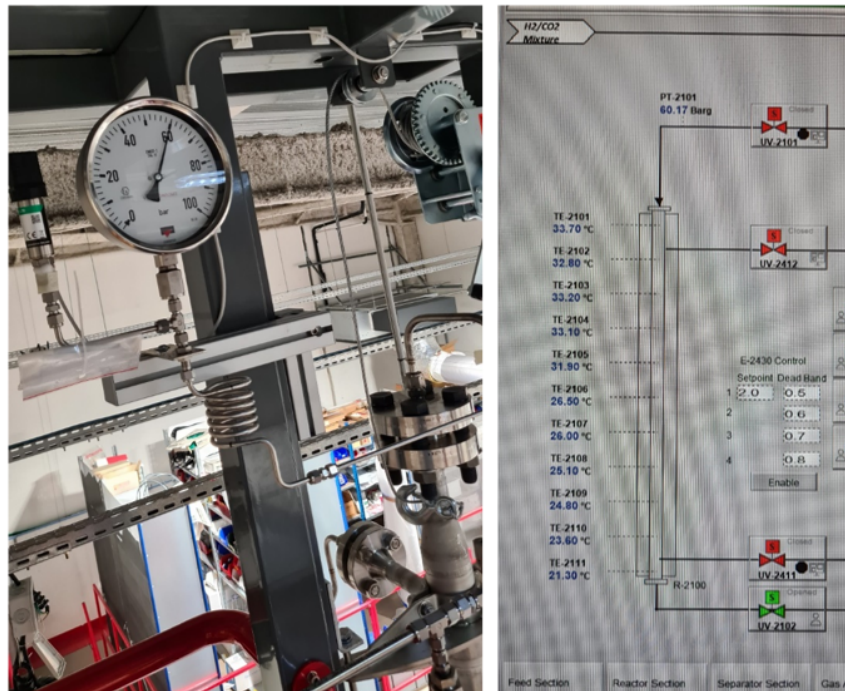


Figura 5.6. Misura di pressione tramite manometro (sinistra) e software di gestione dell'impianto (destra) durante la prova di pressione nel reattore a singolo tubo (lato processo).

5.1.4 Prova di pressione nella sezione di ricircolo

Al fine di aumentare la resa di reazione, specialmente per la sintesi del metanolo, è stata predisposta una linea di ricircolo dei gas non reagiti. La tenuta delle linee e dei vasi espansori è stata verificata flussando azoto alla pressione di 50 bar per 2 ore.



Figura 5.7. Misura di pressione durante la prova di pressione nella sezione di ricircolo.

5.1.5 Controllo dei livelli nella trappola cere

La trappola per cere a valle della sezione di reazione permette il recupero di eventuali prodotti ad elevato peso molecolare che potrebbero formarsi durante la reazione. Pertanto, il controllo dei livelli nella trappola cere risulta fondamentale per verificare la funzionalità del sistema. Durante la prova è stata introdotta acqua sia alla pressione atmosferica, che pressurizzando il serbatoio a 60 bar. Gli interruttori di livello hanno risposto correttamente alla variazione di pressione.



Figura 5.8. Introduzione di acqua nella trappola cere per l'attivazione degli interruttori di livello.

5.1.6 Calibrazione dei livelli nei separatori a bassa ed alta-pressure (LP e HP)

I test di calibrazione dei livelli nel separatore a bassa pressione (V-3300), sono finalizzati al corretto rilevamento della fase gassosa dalle due fasi condensate (acquosa e organica). A tal proposito, il sistema bifasico è stato testato utilizzando acqua ed etere. Le prove sono state condotte in modalità dinamica

aggiungendo o rimuovendo l'acqua e l'etere a pressione e temperatura ambiente. Il trasduttore ha fornito un segnale analogico (uscita 1) da 4 a 20 mA che risulta proporzionale al livello massimo del liquido nel serbatoio. Un ulteriore segnale analogico (uscita 2) fornisce un segnale analogico da 4 a 20 mA proporzionale al livello del liquido nel fondo (acqua).

La quantità di liquido che fluisce nel separatore ad alta pressione (V-3200) è funzione della differenza di pressione fra la parte alta e quella bassa del serbatoio, e viene rilevata con un sensore di pressione differenziale (DP-3201). Questa informazione viene inviata al PLC che interpreta a seconda del suo settaggio e trasforma la grandezza in un livello in percentuale. Il DP è stato calibrato con il sistema di controllo e la verifica è stata effettuata utilizzando una colonna d'acqua. Il segnale elettrico in uscita dal differenziale (DP) è di tipo analogico da 4 a 20 mA corrispondente ad un' pressione differenziale da 0 a 650 mbar.



Figura 5.9. Calibrazione del livello nel separatore LP da parte dell'operatore (sinistra) e rilevamento dell'altezza di livello tramite il trasmettitore LT-3300 (destra).

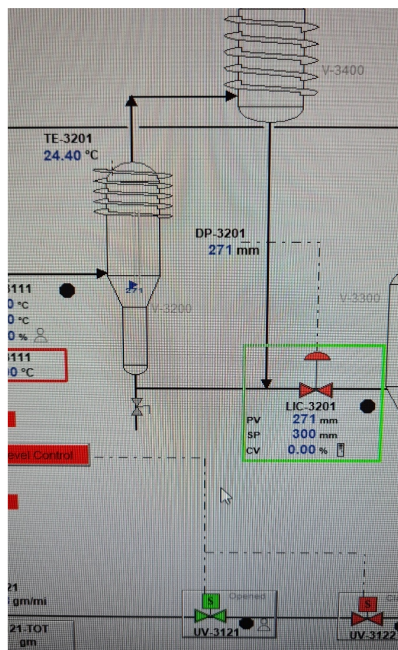


Figura 5.10. Schermata del programma di gestione dell'impianto durante la prova di calibrazione del livello nel separatore ad alta pressione.

5.1.7 Campionamento dei prodotti

Le prove sono state svolte per verificare la corretta funzionalità della sequenza di campionamento delle cere, dei prodotti acquosi e dei prodotti gassosi. Il campionamento delle cere avviene in seguito all'accensione dell'interruttore di livello che apre e chiude alternativamente le valvole UV-3121 e UV-3122 al fine di non depressurizzare il sistema. La sequenza di campionamento dei prodotti in fase organica e acquosa è stata

verificata dopo aver impostato i parametri di campionamento nel sistema SCADA (Supervisory Control And Data Acquisition). L'apertura della valvola LV-4101 per il campionamento della fase organica viene regolata dal livello del liquido nel separatore di bassa pressione. Per l'uscita della fase acquosa dallo stesso separatore, l'apertura della valvola LV-3321 è dettata dal sensore di livello intelligente LS-3321. La sequenza di campionamento dei prodotti gassosi è stata verificata tramite il gascromatografo.

Al termine delle attività di verifica effettuate presso le officine della società Vinci Technologies, a cui hanno partecipato due tecnici Sotacarbo è stato redatto e controfirmato il certificato di collaudo (Figura 5.11).



CERTIFICATO DI COLLAUDO PRESSO LA DITTA AGGIUDICATARIA

Ricerca di Sistema Elettrico PTR 2019-2021 – Progetto 1.2 - Linee attività: LA 3.18 e LA 3.20
CUP: I34I19005780001

Contratto N. 10/21 per la progettazione, fornitura, installazione, collaudo e messa in esercizio di un Impianto Prototipale P2G/L.

In data 02-03/12/2021, si è tenuto presso la Ditta Vinci Technologies sita in Nanterre, Francia, il collaudo della fornitura in conformità con quanto previsto nel contratto.

Le verifiche hanno riguardato:

- controllo visivo, dimensionale ed ispezione della fornitura:
 - struttura di sostegno dell'impianto;
 - valvole;
 - strumentazioni;
 - dispositivi elettrici, macchinari e componenti;
 - circuiti di riscaldamento o di raffreddamento;
- verifica della rispondenza al progetto (riferita ai disegni esecutivi);
- controllo visivo ed ispezione del quadro di controllo principale;
- verifica delle logiche alla base della safety grid;
- controllo visivo e verifica del software e dell'hardware del sistema di controllo,

Tabella 1– Esito delle verifiche

Descrizione verifica	Stato verifica (✓ / x)	Note integrative
Controllo visivo, dimensionale ed ispezione della fornitura	✓	
struttura di sostegno dell'impianto	✓	
valvole	✓	
strumentazioni	✓	
dispositivi elettrici	✓	
macchinari e componenti	✓	
circuiti di riscaldamento	✓	
circuiti di raffreddamento	✓	
Rispondenza al progetto	✓	
Controllo visivo ed ispezione del quadro di controllo principale	✓	
Verifica delle logiche alla base della safety grid	✓	
Controllo visivo e verifica del software e dell'hardware del sistema di controllo	✓	



Il collaudo ha dato esito positivo.

Per Sotacarbo
Gabriele Cali

Mauro Mureddu

Per Vinci Technologies

Luis Woolfoik

Vehivo - (GOWAAD)

VINCI TECHNOLOGIES S.A.S.
27B, Rue du Port - Parc de l'Île
92000 Nanterre - France
Tél +33 (1) 41 37 92 20 - Fax +33 (1) 41 37 04 76
Siret : 689 801 686 00072 - APE 2651B

Figura 5.11. Certificato di collaudo impianto presso la ditta aggiudicataria.

5.2 Commissioning dell'impianto sperimentale

5.2.1 Commissioning sezioni principali dell'impianto

Durante il commissioning sono state eseguite tutte le verifiche dinamiche e di corretto funzionamento delle singole sezioni e dell'intera unità prototipale, per confermare la conformità alle specifiche definitive e ai disegni progettuali dello stesso impianto. I test di commissioning includono le prove eseguite presso il centro ricerche Sotacarbo, che hanno riguardato nello specifico:

- Test dinamici.
- Test con fluido per lo startup.
- Test sul piping e su tutti i serbatoi.
- Test di sicurezza.

Tutti i test eseguiti e i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2. Elenco dei test di effettuati nella fase di commissioning con descrizione, parametri impiegati e interventi effettuati.

N°	Prova	Descrizione	Interventi
1	Consegna e installazione	Montaggio della struttura supervisionato dal Project Manager di Vinci	-
2	Assemblaggio delle parti	Connessione del piping e delle linee elettriche dei diversi moduli disassemblati per il trasporto	-
4	Verifica dimensionale	Verifica della corrispondenza dimensionale dell'impianto, ultima il suo montaggio	-
3	Accensione e comunicazione	Accensione dell'impianto e del computer, verifica delle comunicazioni con il PLC	-
4	Connessioni dei gas	Connessioni dal limite di batteria e successivo <i>leak</i> test	-
5	Prova di tenuta (<i>Leak Test</i>)	Test eseguito alla massima pressione di esercizio, monitoraggio delle perdite ed eventuali variazioni di pressione. Fluido impiegato: Aria	Le piccole perdite rilevate nei raccordi sono state riparate. Non è stata evidenziata alcuna variazione di pressione durante la prova
6	Assemblaggio degli elementi riscaldanti e dei materiali isolanti	Installazione degli elementi riscaldanti in ogni punto "freddo" e dove necessario raggiungere velocemente alte temperature. Isolamento di tutto il circuito, dei reattori e dei separatori dell'olio	È stato necessario predisporre un riscaldatore elettrico aggiuntivo
7	Verifica risposta dello shut-down di emergenza	Controllo delle azioni del software in caso di <i>shutdown</i> del sistema	-
8	Verifica funzionamento dei controllori di flusso	Controllo del flusso di tutti i gas per confermare le portate previste dai calcoli di progetto	Piccole modifiche alle unità di misura dei controllori per un confronto più diretto nelle varie sezioni dell'impianto
9	Verifica del compressore di ricircolo	Verifica del compressore e di tutto il sistema di ricircolo	-
10	Verifica del sistema di riscaldamento	Verifica del funzionamento della pompa e del sistema di riscaldamento e raffreddamento con olio diatermico	-
11	Verifica del sistema di analisi	Test sul sistema di analisi online e della configurazione del GC	-
12	Caricamento del reattore	Procedure di caricamento del reattore con una miscela di inerte e una piccola percentuale di catalizzatore	-
13	Test sperimentale	Test con H ₂ e CO ₂ a 50 bar e 450 °C	È in corso l'ottimizzazione dei sistemi.

Consegna e installazione

L'unità prototipale è stata consegnata al Centro Ricerche Sotacarbo divisa in tre strutture modulari costituite da castelletti in carpenteria metallica composte da colonne e travi saldate tra loro in profili tubolari 80x80x4 centimetri atte ad accogliere e sostenere i reattori, le apparecchiature ed il *piping* che lo costituiscono. Le tre strutture modulari sono state connesse tra di loro mediante giunzioni bullonate. La ditta installatrice si è occupata dello scarico e del montaggio delle strutture.

La struttura modulare è stata alloggiata sul basamento appositamente realizzato, di dimensioni di 490x350x20 centimetri, sulla quale sono state inghisate le colonne del castelletto tramite l'installazione di opportune piastre metalliche. La lavorazione è stata eseguita a regola d'arte e non è stata riscontrata nessuna criticità nel montaggio delle parti.



Figura 5.12. Consegna delle strutture modulari costituenti l'impianto prototipale.



Figura 5.13. Movimentazione (sinistra), posizionamento (centro) e fissaggio (destra) delle diverse strutture modulari.

Assemblaggio delle parti

Una volta assemblati i moduli si è proceduto alle loro interconnessioni meccaniche ed elettriche. Nello specifico sono stati ricollegati tutti i tubi e le apparecchiature che sono state smontate per il trasporto, e collegate tutte le linee dei gas e quelle elettriche. Le linee elettriche sono state collegate al quadro elettrico a bordo *skid* che gestirà nella globalità sia la parte di potenza che quella di controllo. Inoltre è stato predisposto un sistema di alimentazione UPS da 1kW al quale è stato collegato il sistema di controllo e regolazione.



Figura 5.14. Esecuzione delle diverse interconnessioni meccaniche ed elettriche dei singoli moduli.



Figura 5.15. Posizionamento e installazione finale del reattore monotubolare.

Accensione e comunicazione

Questo test è stato effettuato per verificare il corretto funzionamento dell'unità e le comunicazioni tra la componentistica hardware e software installata. A monte di questa operazione, i tecnici Sotacarbo hanno effettuato il passaggio di tutti i cavi di comunicazione (tipo Ethernet) dall'armadio elettrico dell'impianto sino al box in cui è posizionato il computer di gestione e controllo dello stesso. Per effettuare il test è stato necessario verificare anticipatamente il funzionamento delle linee elettriche, sia quella a 400 V che quella a 230 V. E' stato inoltre installato al piano terra dell'impianto un monitor di sola visualizzazione che replica la finestra di "overview" del software presente in sala controllo (Figura 5.16).

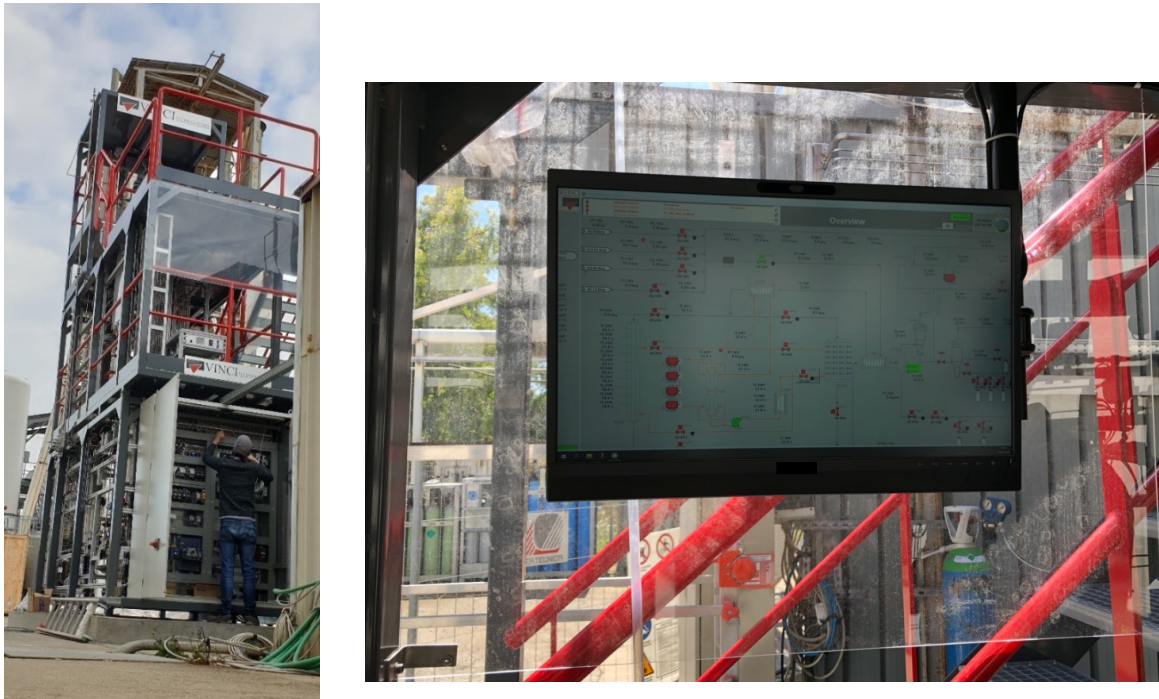


Figura 5.16. Verifica delle connessioni elettriche ed Ethernet nel cabinet elettrico installato a bordo skid (sinistra) e monitor di sola visualizzazione installato in impianto (destra).

Connessioni dei gas

Tutte le linee dei gas presenti nell'impianto prototipale sono state collegate al sistema di alimentazione, costituito dalle linee di anidride carbonica (CO₂), idrogeno (H₂) e azoto (N₂); quest'ultimo ad alta e bassa pressione. Queste fanno capo ad una rastrelliera in cui convergono tutti i gas provenienti dal sistema di decompressione, distribuzione e regolazione dei gas puri necessari ad alimentare l'impianto. Tutte le connessioni sono dotate di valvole di *shut-off* ed effettuate attraverso giunzioni Swagelok da 3/8" e 1/4". È stata inoltre predisposta una linea di aria tecnica proveniente dal compressore, comune alla piattaforma pilota, necessaria sia per l'attuazione delle valvole pneumatiche che per il raffreddamento della pompa dell'olio.



Figura 5.17. Connessione di tutti i gas al limite di batteria dell'unità prototipale.

Prova di tenuta (Leak Test)

Trattando H₂, CO₂ ed eventualmente CO anche ad elevate concentrazioni, è indispensabile verificare l'eventuale perdita di gas in ogni sezione e interconnessione dell'impianto. L'obiettivo di questa prova è stato quello di verificare che ogni tipo di collegamento (come giunzioni, saldature, valvole o altri componenti che potrebbero potenzialmente trafilare del fluido o gas) non presenti delle perdite. Il test è stato effettuato pressurizzando, tramite l'impiego di un "gas booster", l'intero circuito fino alla pressione massima di esercizio (60 bar) in atmosfera di aria e lasciando l'intero sistema in pressione per due notti.

Il suddetto test deve essere effettuato prima di avviare l'impianto e deve soddisfare determinati requisiti, tra i quali una caduta di pressione non superiore a 0,5 barg/h, per evitare la presenza di miscele pericolose. In linea generale, eventuali perdite di gas vanno tempestivamente individuate e rimosse dal circuito. Un test simile è stato condotto sul circuito del fluido diatermico, pressurizzando fino alla pressione massima di esercizio di 22 barg. La prova in pressione ha rilevato la presenza di un'unica piccola perdita sul circuito dell'olio diatermico causata da una ghiera difettosa del giunto a vite con attacco rapido tipo VCR, prontamente sostituita. Dopo tale sostituzione, sono state infine verificati tutti i giunti VCR e le connessioni flangiate, di cui sono dotati i reattori eliminando le minime perdite rilevate.

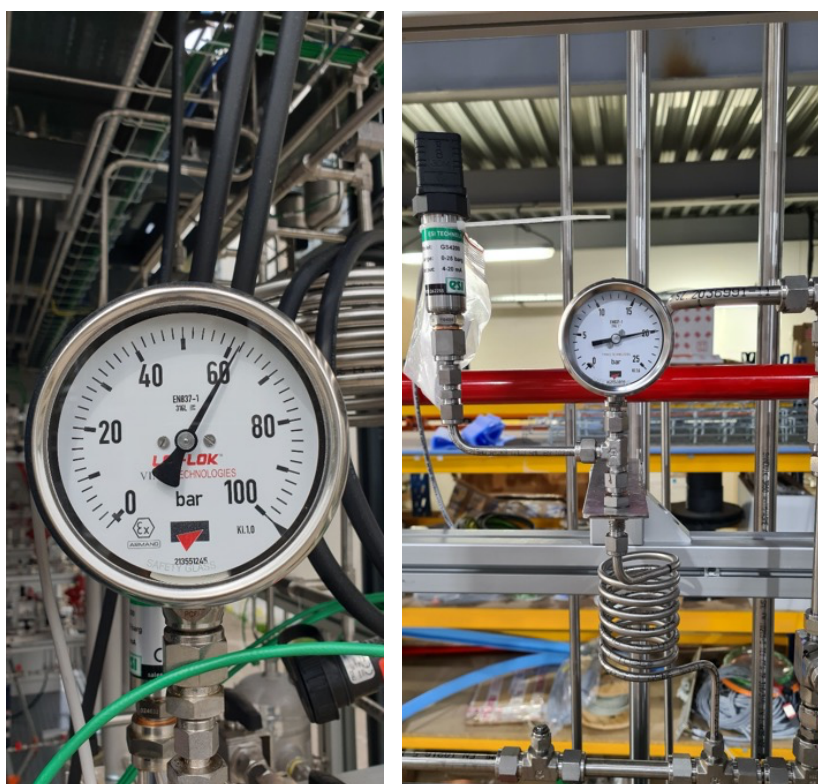


Figura 5.18. Test in pressione e leak-test sul circuito dei gas di processo (sinistra) e sul circuito del fluido di riscaldamento (destra).

Assemblaggio degli elementi riscaldanti e dei materiali isolanti

Una volta accertata l'assenza di perdite di gas in tutto il sistema (*piping*, reattori, strumentazione e giunzioni varie), si è proceduto al montaggio degli elementi riscaldanti e isolanti ove previsti. Gli elementi riscaldanti sono riscaldatori elettrici installati sia per innalzare la temperatura dell'olio da temperatura ambiente alla temperatura desiderata, sia per evitare la "condensazione" nei punti a rischio, sia per soddisfare la richiesta di un surplus di calore quando questo non viene soddisfatto dai soli scambiatori di calore. In seguito, sono stati assemblati gli elementi coibentanti per l'isolamento termico dello scambiatore di calore posizionato in ingresso al reattore; una seconda coibentazione è stata installata in uscita al secondo riscaldatore situato nella linea di scarico (trappola cere). Tutti i reattori sono stati appositamente coibentati attraverso l'impiego di materiali termoisolanti (rotoli in lana di roccia). L'isotermicità necessaria per la reazione è garantita grazie

al circuito ad olio diatermico, appositamente progettato, circolante nella camicia esterna dei reattori attraverso una pompa (il cui funzionamento è stato verificato con un apposito test descritto di seguito). Una linea elettroriscaldata è stata installata in uscita dal separatore per l'invio dei prodotti e dei reagenti non convertiti al sistema di analisi. Dopo l'installazione di tutti i materiali coibentanti e delle sonde elettroriscaldare non sono state riscontrate criticità degne di essere segnalate.



Figura 5.19. Lana di roccia pre-formata impiegata come primo rivestimento termico per tutti i reattori e i separatori dell'olio (in alto). Messa in opera del primo strato di rivestimento termico sui quattro separatori dell'olio (in basso).



Figura 5.20. Primo strato di rivestimento termico per i 12 tubi costituenti il reattore multitubolare (sinistra) e coibentazione finale del reattore monotubolare (destra).



Figura 5.21. Realizzazione della coibentazione dello scambiatore di calore con il rivestimento iniziale di fibra di vetro.

Verifica risposta dello *shut-down* di emergenza

Per l'esecuzione della verifica di risposta dello *shut-down* di emergenza, sono stati definiti una serie di test ipotizzando alcune situazioni di emergenza che potrebbero verificarsi durante la normale marcia dell'impianto. In particolare è stato valutato il corretto funzionamento dello *shut-down* dell'impianto su tutti i pulsanti di emergenza presenti in tutti i piani dell'unità, da quello gestibile dal software di controllo ed infine da quello presente nell'armadio elettrico. In particolare è stato verificato che ciascun interblocco durante una situazione di emergenza sia stato correttamente implementato. A titolo esemplificativo si è verificata l'avvenuta chiusura delle valvole che comandano l'erogazione dei gas di alimentazione, l'ingresso dei gas nei reattori, lo spegnimento del compressore di ricircolo, del *chiller* e della pompa dell'olio, la depressurizzazione dell'impianto, la chiusura della valvola di ricircolo. Questi test hanno lo scopo di individuare eventuali situazioni di criticità che potrebbero verificarsi nella normale operatività dell'impianto e stabilire le procedure di sicurezza da mettere in atto per evitare incidenti.

Verifica funzionamento dei controllori di flusso

I controllori di flusso sono componenti fondamentali dell'impianto prototipale poiché consentono di regolare e valutare in maniera precisa e puntuale i bilanci di materia coinvolti nel processo. Per questa ragione tutti i controllori di flusso sono stati calibrati in fabbrica e verificati in loco. La risposta dei dispositivi installati è stata verificata su tutti i controllori delle diverse sezioni dell'unità (sia per quelli di tipo massico che per quelli di tipo volumetrico). Per quelli principali, ovvero quelli installati nella sezione di alimentazione (CO₂, H₂, N₂), è stata effettuato un controllo quantitativo del gas inviato. La verifica del corretto funzionamento è stata effettuata nell'intervallo di calibrazione dei dispositivi. Nella Tabella 5.3 vengono riportate le condizioni operative impiegate nella verifica del corretto funzionamento dei controllori di portata dei tre principali gas in ingresso all'unità.

Tabella 5.3. Condizioni operative della sezione di alimentazione.

Gas	Pressione massima (barg)	Temperatura (°C)	Portata massima (kg/h)
CO ₂	55	Ambiente	15,0
H ₂	50	Ambiente	3,0
N ₂	50	Ambiente	4,0

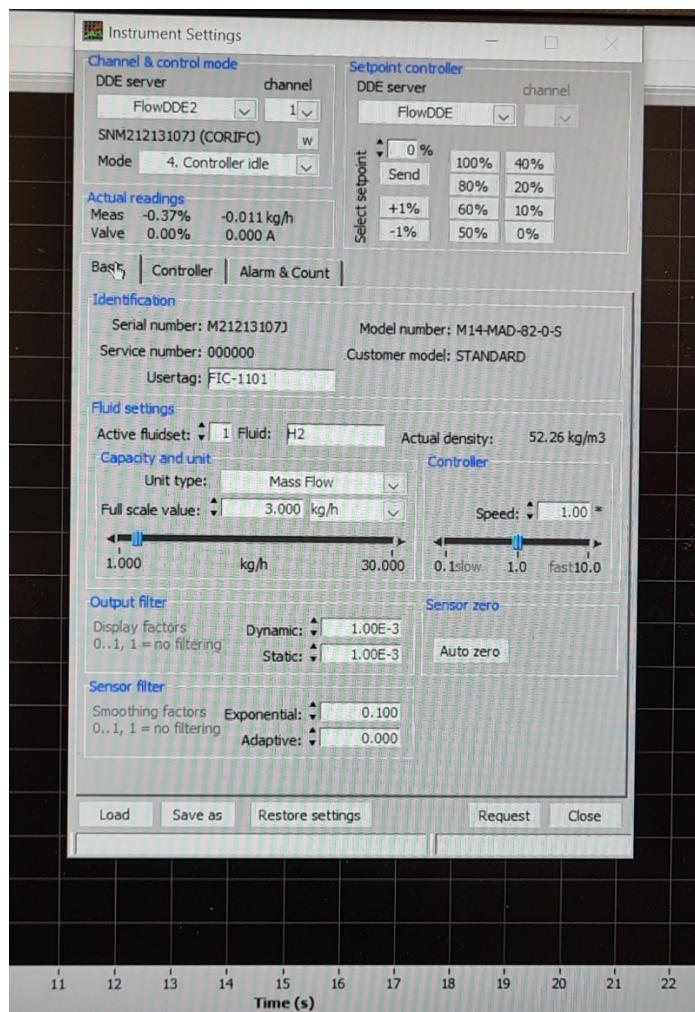


Figura 5.22. Verifica e calibrazione dei controllori di flusso attraverso il software.

Verifica del compressore di ricircolo

Il compressore è stato installato per consentire il ricircolo dei fluidi reagenti non convertiti in ingresso al reattore. Sono stati pertanto individuati dei test che hanno consentito di valutare il corretto funzionamento del componente. Nello specifico, durante il primo test, è stato valutato il corretto funzionamento del compressore in differenti condizioni di ricircolo, mentre il secondo ha riguardato la valutazione del suo funzionamento al massimo della sua portata (70 Nm³/h alla pressione di 60 bar). Entrambi i test eseguiti hanno fornito esito positivo.



Figura 5.23. Posizionamento finale (in alto) e collegamento del compressore alla sezione di ricircolo dell'impianto (in basso).

Verifica del sistema di riscaldamento

Per mantenere costante la temperatura all'interno dei reattori si è scelto come fluido riscaldante un olio diatermico, che circola all'interno della camicia esterna dei reattori attraverso una pompa. Il test ha riguardato la verifica del funzionamento della pompa di circolazione dell'olio alla sua massima portata (7÷8 L/min) e di tutto il modulo di regolazione assieme al raggiungimento delle temperature desiderate. Il test del riscaldatore da 5kW è stato eseguito impostando una temperatura operativa di 450 °C e pressione di 20 bar del fluido circolante.

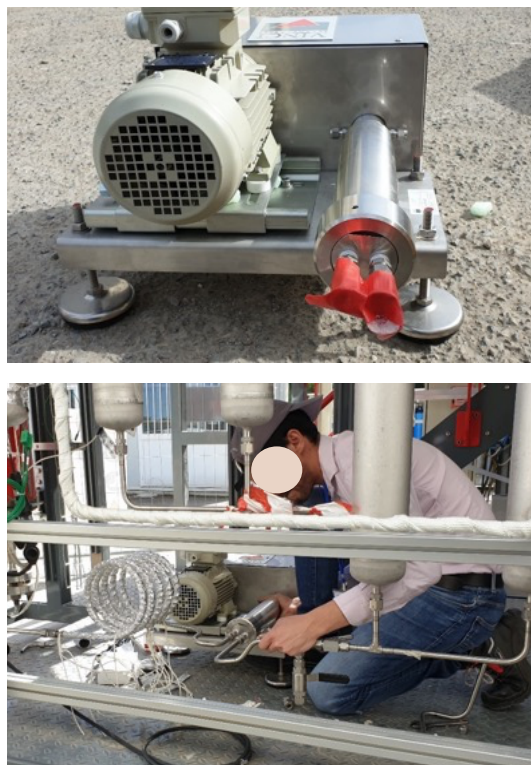


Figura 5.24. Pompa dell'olio (in alto) e installazione dell'intero circuito dell'olio diatermico (in basso).

I primi test eseguiti hanno messo in evidenza delle criticità che non permettono il raggiungimento in tempi rapidi delle temperature desiderate all'interno dei reattori, pertanto è stata effettuata una modifica impiantistica in fase di commissioning. È stato quindi realizzato un secondo riscaldatore elettrico costituito da un tubo in acciaio inox da 1", riempito con degli anelli di acciaio spirali della lunghezza di circa 1 cm, il cui corpo esterno è stato avvolto da un riscaldatore elettrico della potenza di 1,5 kW in grado di riscaldare fino a 500 °C (Figura 5.25). Questo riscaldatore aggiuntivo è stato posto in serie a quello originariamente installato.



Figura 5.25. Riscaldatore elettrico aggiuntivo (in alto) e installazione in serie al primo riscaldatore originariamente installato (in basso).

Sono in fase di valutazione ulteriori migliorie e integrazioni per ottimizzare la sezione e ridurre ulteriormente i tempi di raggiungimento delle condizioni operative desiderate.

È stato altresì testato il sistema di raffreddamento dell'olio diatermico costituito da uno scambiatore di calore a convezione forzata con aria. Il test ha dato esito positivo dal punto di vista funzionale, ma andrà ripetuto al fine di verificare lo scambio termico dopo l'ottimizzazione della sezione.

Verifica del sistema di analisi

Il sistema di analisi è stato fornito contestualmente all'installazione dell'impianto prototipale. Il sistema è costituito da un analizzatore *online* del tipo ad infrarossi in grado di monitorare i gas (CO₂, H₂, CO, CH₄) e un altro sistema, anch'esso *online*, capace di monitorare i prodotti della reazione quali metanolo, DME, CH₄ ed eventuali idrocarburi leggeri che si dovessero formare nel corso della reazione. A monte del gas cromatografo (GC) sono state predisposte delle sonde elettroriscaldare necessarie per il collegamento della sezione di reazione con quella di analisi. Successivamente all'installazione della strumentazione e prima di effettuare prove successive, si è calibrata la strumentazione installata (in particolare il GC), nel range di concentrazione utili ai fini della sperimentazione (maggiori dettagli sono riportati al successivo paragrafo 5.2.2).

Caricamento del reattore

I reattori devono essere caricati seguendo procedure standardizzate. Per questa ragione è stato mostrato al personale Sotacarbo le procedure da seguire e gli accorgimenti sulla sicurezza a cui è necessario attenersi. Il test è stato eseguito con un materiale inerte (alfa-allumina), a titolo dimostrativo, e ha previsto l'apertura e l'aggiunta del materiale individuato per il test. Al termine del caricamento il reattore è stato serrato ed è stato ripetuto il *leak test*. La corretta procedura di caricamento del catalizzatore garantisce la riproducibilità della lunghezza del letto catalitico ed evita la segregazione del catalizzatore che potrebbe causare deviazioni dal comportamento di "*plug-flow*", ovvero creare il cosiddetto effetto-parete, indurre percorsi preferenziali creando zone dove non avviene la reazione, ossia "*dead zone*". Tale procedura è di fondamentale importanza anche dal punto di vista della sicurezza per quanto riguarda la formazione di *hot-spot*.

Per la verifica finale si è optato per il caricamento del reattore monotubolare da 7 m, con una miscela di inerte di alfa-allumina e una piccolissima percentuale di catalizzatore idrogenante per la produzione di metanolo. Nella Figura 5.26 si riportano alcune delle fasi di preparazione della miscela catalitica e le procedure seguite per il caricamento del catalizzatore nel reattore monotubolare (Figura 5.27).

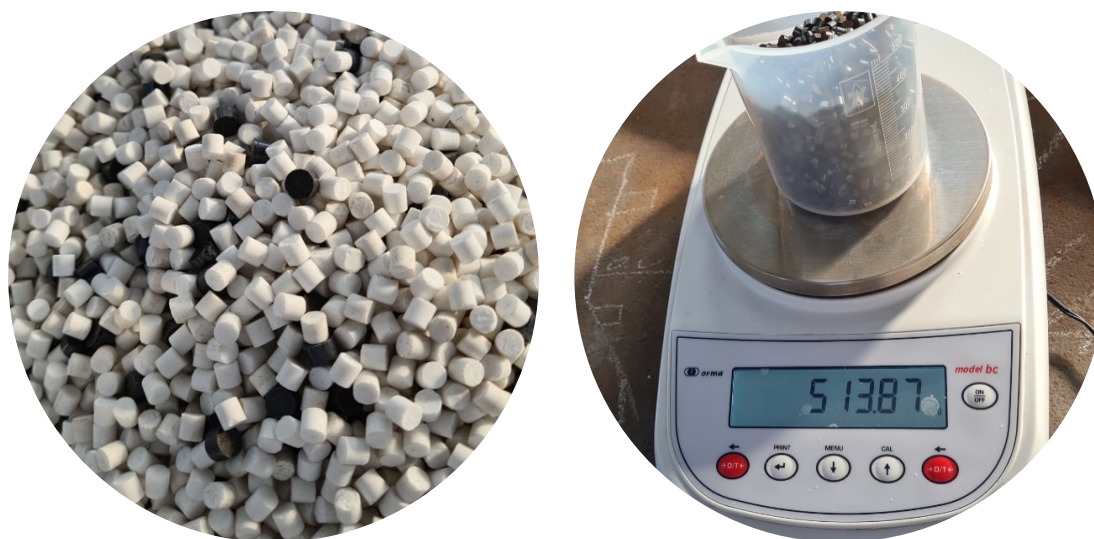


Figura 5.26. Pesata del catalizzatore idrogenante (sinistra) e preparazione della miscela catalitica con il materiale inerte (destra).

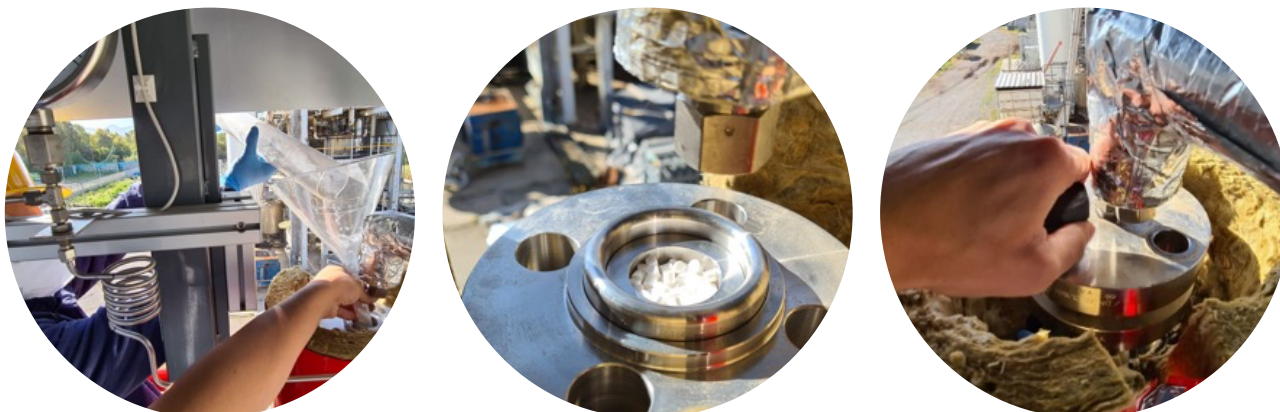


Figura 5.27. Procedura di caricamento della miscela catalitica all'interno del reattore monotubolare.

Test sperimentale

Dopo aver caricato il reattore come descritto al punto precedente, il reattore è stato portato alla pressione di 50 bar. Durante l'arco di un'ora, è stato verificato che fossero assenti eventuali cadute di pressione. A questo punto è stata impostata la temperatura sino a 450 °C ed è stata inviata una miscela di H₂ e CO₂ (H₂/CO₂ = 3 mol/mol) all'interno del circuito per verificare il funzionamento dell'intera unità in modalità reazione. Contemporaneamente al funzionamento dell'impianto prototipale è stato verificato il funzionamento del sistema di analisi *online* e del gascromatografo.

5.2.2 Sistema campionamento e analisi dei prodotti

Le attività effettuate hanno principalmente riguardato l'installazione, la messa in servizio tramite i vari collegamenti (elettrici, pneumatici ecc.) e il collaudo del gas-cromatografo per l'analisi delle specie fluide coinvolte nel processo.



Figura 5.28. Gas-cromatografo per l'analisi delle specie fluide.

In particolare, lo strumento è stato posizionato al primo piano dell'impianto, in posizione attigua all'altro analizzatore gas per le misure online. Per il funzionamento del gas-cromatografo sono necessari alcuni gas come idrogeno, argon, azoto e aria. Sono state così fissate al piano terra le bombole necessarie dei suddetti gas, ciascuna col relativo riduttore, al fine di poter garantire e regolare la pressione operativa. Sono state poi realizzate le linee di adduzione dei gas che sono state collegate all'ingresso dello strumento. La Figura 5.29 mostra il pannello posteriore dello strumento dove sono stati realizzati tutti gli innesti, compresi quelli dei vent dello strumento.



Figura 5.29. Pannello posteriore gas-cromatografo.



Figura 5.30. Bombe di aria e idrogeno per il funzionamento del gas-cromatografo, posizionate nei pressi dell'impianto.

Durante il commissioning il gas-cromatografo è stato acceso, sono state verificate le connessioni e tarate le pressioni. Le due colonne analitiche (Molsieve e Pora-Plot), installate all'interno dello strumento, sono state settate e portate in temperatura (Figura 5.31). E' stata verificata la loro corretta operatività, così come l'assenza di perdite pneumatiche al passaggio dei gas. Lo strumento è stato poi settato tramite il software dedicato per poter essere controllato da remoto nella apposita sala.



Figura 5.31. Pannello frontale GC con indicate le informazioni sullo stato dello strumento e delle colonne analitiche.

Non si segnalano, invece, ulteriori attività di messa a punto dell'analizzatore gas *online*. Con riferimento al report "Realizzazione dell'impianto sperimentale P2G/L" – RdS/PTR(2021)/285, l'analizzatore è stato collegato e installato (Figura 5.32). Lo strumento è stato consegnato già tarato.



Figura 5.32. Analizzatore gas *online* (sotto) e gas cromatografo (sopra).

5.2.3 Struttura metallica

Il collaudo della struttura metallica è stato eseguito da un professionista abilitato, dopo aver verificato che i lavori sono stati eseguiti nel rispetto del progetto. Nello specifico durante il collaudo statico si è esaminato lo stato delle parti in vista della struttura e non sono stati rilevati difetti di alcun genere che possano influire sulla sicurezza e stabilità delle opere. E' stata inoltre attentamente esaminata e controllata in sede di collaudo la documentazione dell'impresa realizzatrice e i certificati delle prove sui materiali forniti. Inoltre dall'esame della relazione di calcolo si è potuto verificare che le sollecitazioni prodotte sulla struttura dai carichi agenti sono inferiori ai valori massimi ammissibili per il tipo di materiale utilizzato.

È stato infine effettuato un accurato controllo delle strutture portanti, accertando la loro corretta esecuzione, senza rilevare difetti costruttivi nelle diverse parti. Tali strutture risultano corrispondenti alle prescrizioni ed ai disegni esecutivi di progetto. Non sono state riscontrate deformazioni, che facciano dubitare della stabilità né tanto meno abbassamenti visibili. Al termine delle verifiche è stato emesso il certificato di collaudo nel rispetto della normativa vigente, considerato che:

- Le ipotesi di calcolo assunte alla base dei calcoli stessi corrispondono ai carichi realmente agenti sulla struttura metallica.
- I valori delle sollecitazioni sono ammissibili.

- Il dimensionamento delle strutture è stato eseguito in conformità ai risultati dei calcoli, del progetto e della normativa vigente.
- Le dimensioni delle strutture sono state riscontrate corrispondenti a quelle dei disegni di progetto.
- La qualità e i tipi di materiali impiegati corrispondono ai requisiti posti alla base dei calcoli.
- Le prove di laboratorio eseguite sui materiali hanno fornito risultati compatibili con i carichi di sicurezza adottati.
- Le opere sono state ben eseguite e prive di evidenti manchevolezze o difetti costruttivi.
- Non si sono rilevate lesioni che facciano dubitare per la stabilità delle strutture.
- I lavori sono stati eseguiti e diretti a regola d'arte.

5.3 Commissioning sistemi ausiliari dell'impianto

Di seguito è riportata una breve descrizione del commissioning dei seguenti sistemi ausiliari:

- Sistema di alimentazione gas all'impianto.
- Strumenti di rivelazione e misurazione gas.

5.3.1 Sistema di alimentazione gas all'impianto

Il sistema di alimentazione gas realizzato (H_2 , CO_2 , N_2) è stato testato e collaudato alle pressioni massime riportate in Tabella 5.4.

Tabella 5.4. Pressioni di collaudo per sistemi adduzione gas

Tipologia gas	Pressione di collaudo
Sistema adduzione H_2	50 bar
Sistema adduzione CO_2	55 bar
Sistema adduzione N_2	50 bar

Sistema di adduzione dell'idrogeno

L'impianto di adduzione idrogeno è stato regolato, attraverso la centrale di riduzione della pressione (Figura 5.33), alla pressione massima di esercizio di 50 bar a partire dalla pressione di stoccaggio pari a 200 bar.



Figura 5.33. Centrale di riduzione della pressione dell'idrogeno.

Per testare il funzionamento di rilevazione perdite di idrogeno e del blocco del flusso è stata simulata una perdita di idrogeno, prima dell'invio del gas ai limiti di batteria dell'impianto prototipale. Il rilevatore di idrogeno ha verificato la presenza del gas e contemporaneamente è stato inviato un impulso di chiusura alla valvola pneumatica automatica, interrompendo così il flusso di idrogeno. In Figura 5.34 sono riportate le diverse fasi registrate dalla centrale di rilevazione dell'idrogeno.



Figura 5.34. Centrale di rilevazione della concentrazione di idrogeno (fasi del collaudo).

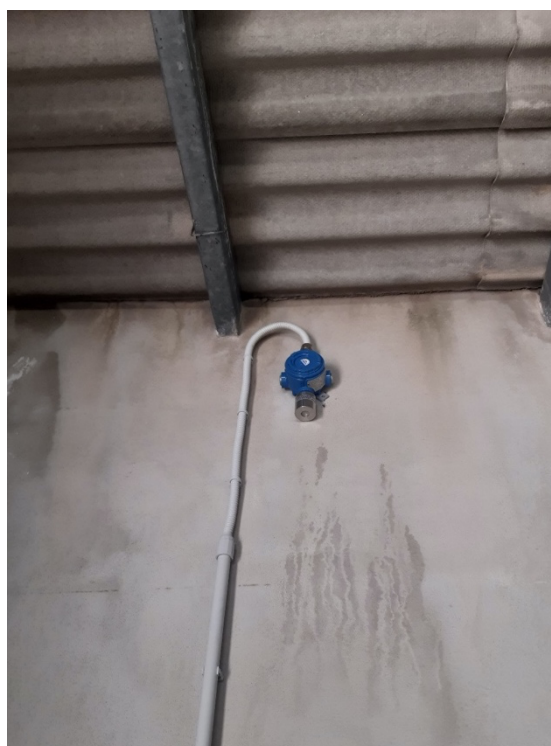


Figura 5.35. Rilevatore dell'idrogeno.

Successivamente l'idrogeno è stato inviato all'impianto, con una portata pari al valore di 3 kg/h.

Sistema di adduzione dell'anidride carbonica

L'impianto di adduzione di anidride carbonica è stato regolato, attraverso la centrale di riduzione (Figura 5.36), alla pressione massima di esercizio di 55 bar a partire dalla pressione di stoccaggio pari a 60 bar.



Figura 5.36. Centrale di riduzione della pressione dell'anidride carbonica.

La centrale è costituita da riscaldatori elettrici per evitare che la CO₂ arrivi in fase liquida ai riduttori di pressione creando dei gravi danni meccanici. Il collaudo della linea di CO₂ è stato completato inviando all'impianto prototipale una portata di circa 15 kg/h (portata massima ammissibile per tale sistema).

Sistema di adduzione dell'azoto

L'impianto di adduzione azoto è stato regolato, attraverso la centrale di riduzione (Figura 5.37) alla pressione massima di esercizio di 50 bar a partire dalla pressione di stoccaggio pari a 200 bar.



Figura 5.37. Centrale di riduzione della pressione dell'azoto.

Successivamente l'azoto è stato inviato all'impianto prototipale, con una portata pari al valore di circa 15 kg/h.

5.3.2 Strumenti di rivelazione e misurazione gas

Nell'impianto prototipale sono stati installati dei rivelatori gas relativi alla misurazione del CO e del H₂. La disposizione è stata fatta in funzione del peso specifico dei gas; nello specifico a pavimento per la CO mentre in posizione alta per l'H₂ (Figura 5.38).

L'installazione è stata eseguita in ottemperanza delle seguenti norme tecniche:

- CEI 31-87 – EN 60079- 10-1 Zona Atex con pericolo di esplosione
- CEI 11- 1 Impianti elettrici con tensione superiore a 1 kV
- CEI 11-17 Impianti di produzione, trasmissione e distribuzione di energia elettrica
- CEI EN 50130-4 Impianti speciali di rilevazione incendi
- CEI 20-40 guida all'uso di cavi in bassa tensione

I rilevatori in caso di intervento forniscono un segnale in sala controllo per indicare a monitor un alert visivo dovuto alla presenza di gas esplosivi. Analogamente in campo sono state installate delle sirene che avvisano acusticamente della presenza di tali gas.

Dopo l'installazione, i rilevatori sono stati alimentati con una tensione pari a 24 Vdc e per il collaudo si è provveduto a simulare elettricamente l'intervento dei rilevatori con esito positivo.



Figura 5.38. Rilevatori gas (CO e H₂).

6 Procedure di funzionamento dell'impianto

Per poter eseguire correttamente le campagne sperimentali ed al contempo operare in sicurezza sono fondamentali le procedure di funzionamento, queste devono consentire pertanto di poter raggiungere le condizioni stazionarie nei tempi compatibili con la sperimentazione evitando di danneggiare le apparecchiature e soprattutto preservando la sicurezza degli operatori.

Le procedure sono differenziate in diverse fasi:

- Fase di verifica funzionale dell'impianto, in particolare: degli ausiliari, delle varie apparecchiature che compongono l'impianto, dei consumabili necessari per il test sperimentale. Questa fase è preliminare alle altre e di solito è svolta diversi giorni prima del test sperimentale.
- Fase di accensione, durante la quale vengono messe in atto tutte quelle procedure per avviare l'impianto in sicurezza fino ad arrivare allo stazionare e dare il via alla fase successiva.
- Fase sperimentale, durante la quale vengono raggiunti i parametri di processo per le condizioni stazionarie e vengono raccolti i dati necessari a verificare gli obiettivi sperimentali.
- Fase di spegnimento, tale fase viene effettuata al termine del test sperimentale portando l'impianto nelle condizioni iniziali.

6.1 Stati impianto

Ad ogni fase vengono associati i seguenti stati dell'impianto:

- **Stato ON:** l'impianto è sotto tensione ed è in condizioni di poter essere avviato. Tutte le logiche di controllo sono disabilitate.
- **Stato Ready:** l'impianto è pronto per la fase operativa.
- **Stato OFF:** l'impianto non è sotto tensione e non può essere avviato.

6.2 Fasi di funzionamento

Le fasi di funzionamento sono di seguito descritte:

6.2.3 Fase di accensione

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

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

- Fornire l'alimentazione principale all'armadio elettrico.
- Avviare il software FTView ed effettuare il login come operatore.
- Attendere la stabilizzazione della comunicazione.
- Verificare che tutti i parametri siano allineati e che non ci siano allarmi nell'impianto: esaminare tutte le pagine del software per assicurarsi che tutti i parametri del sistema corrispondano allo stato attuale dell'impianto e verificare eventuali stati di allarmi.
- Abilitare la corrente trifase (400V) da software.
- Accendere il compressore aria strumenti e inviare l'aria strumenti all'impianto, non appena si raggiunge la pressione consigliata (7,5 bar).
- Verificare che il trasduttore di pressione dell'aria strumenti abbia raggiunto il valore di 7,5 bar.
- Accensione della torcia, previa accensione dei suoi ausiliari.
- Invio dei gas tecnici (N₂, CO₂, H₂) a bordo impianto alla pressione di esercizio rispettivamente pari a 80 bar, 60 bar e 80 bar.
- Verificare che i trasduttori di pressione relativi ai gas abbiano raggiunto la pressione riportata al punto precedente.

- Selezionare il reattore da utilizzare: nella visualizzazione dei reattori è possibile scegliere se utilizzare quello multi-tubolare o quello singolo.
- Impostare un flusso di N₂ a bassa pressione per l'invio all'unità di separazione e alla pompa dell'olio dell'impianto.

Posizione delle valvole per raggiungere lo Stato ON:

- Valvole manuali di radice a bordo impianto, relative ai gas tecnici (H₂, CO₂, N₂): posizione aperta.
- Valvola di invio dell'aria compressa.
- Valvola HV-1701 (aria strumenti): posizione aperta (Figura 6.1).
- Valvole HV-1101 – H₂, HV-1201 – CO₂, HV-1301 – N₂: posizione chiusa (Figura 6.2).
- Valvola HV-1501 e PCV-1501 azoto di bassa pressione al sistema di separazione: posizione aperta (Figura 6.3).
- Valvola HV 2431, azoto di bassa pressione alla pompa dell'olio: posizione aperta, un volta pressurizzato richiudere (Figura 6.4).

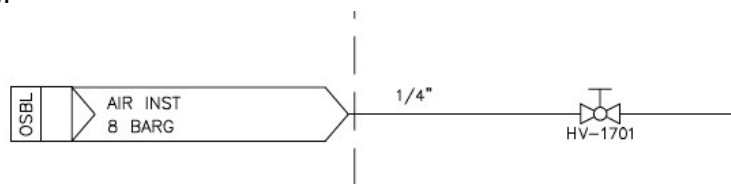


Figura 6.1. Valvola aria strumenti.

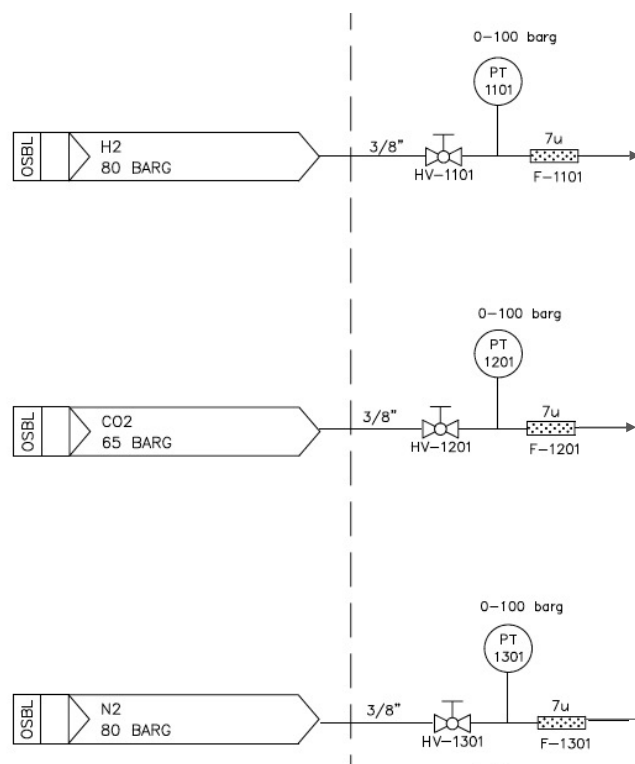


Figura 6.2. Valvole alimentazione H₂, CO₂ e N₂.

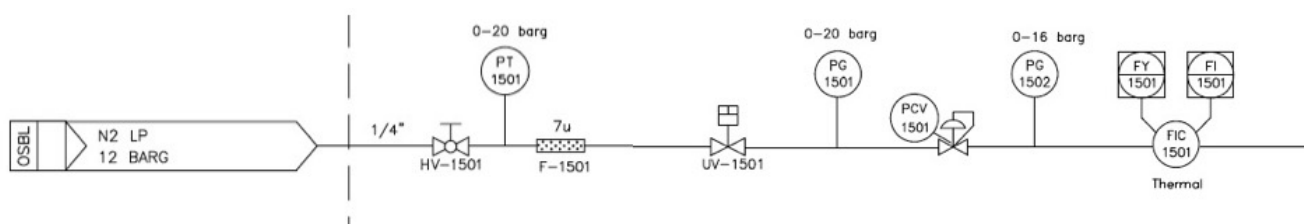


Figura 6.3. Linea di bassa pressione al sistema di separazione.

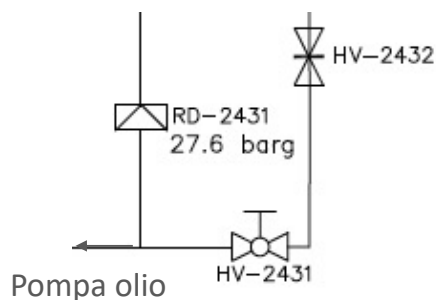


Figura 6.4. Linea di bassa pressione alla pompa dell'olio.

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

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

- Accendere la pompa dell'olio e impostare la velocità.
- Accendere il riscaldatore dell'olio e il preriscaldatore del reattore alla temperatura di esercizio.
- Inviare un flusso di H₂ puro, quando la temperatura è vicina a quella di reazione.
- Impostare la pressione sul set-point desiderato e attendere che il sistema sia pressurizzato.
- Portare il chiller alla temperatura operativa.
- Impostare il rapporto di ricircolo.
- Avviare il compressore.
- Impostare il rapporto H₂/CO₂.
- Inviare il flusso di CO₂ dando avvio alla reazione tra H₂ e CO₂.

Posizione delle valvole per raggiungere lo Stato Ready:

- Valvola HV-1101 H₂: posizione aperta (Figura 6.5).
- Regolatore di pressione PCV 1101 H₂: portare alla pressione di prova (Figura 6.5).
- Regolatore di portata FIC 1101 H₂: portare alla portata massica di prova (Figura 6.5).
- Valvola HV-1201 CO₂: posizione aperta (Figura 6.6).
- Regolatore di pressione PCV 1201 CO₂: portare alla pressione di prova (Figura 6.6).
- Regolatore di portata FV 1201 CO₂: portare alla portata massica di prova (Figura 6.6).
- Valvola HV-1301 azoto processo: posizione aperta (Figura 6.7).
- Regolatore di pressione PCV-1301 azoto processo: portare alla pressione di prova (Figura 6.7).
- Regolatore di portata FIC 1301 CO₂: portare alla portata massica di prova (Figura 6.7).

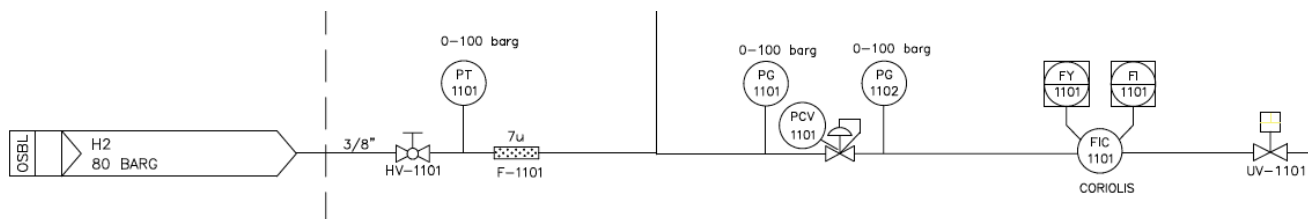


Figura 6.5. Linea H₂ (valvola HV, PCV, FIC).

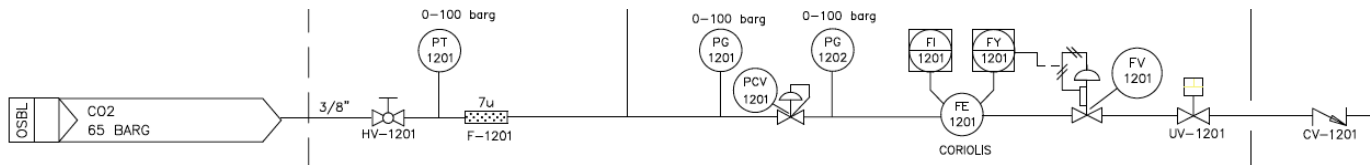


Figura 6.6. Linea CO₂ (valvola HV, PCV, FV).

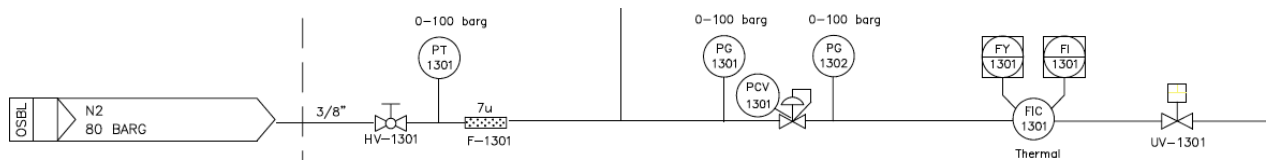


Figura 6.7. Linea N₂ (valvola HV, PCV, FIC).

6.2.2 Fase operativa/stato operation

Completata la fase precedente l'impianto è pronto per la fase operativa.

6.2.3 Fase di spegnimento/stato OFF

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

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

- Bloccare la reazione con l'invio di una portata di N₂ equivalente alla portata della miscela H₂ e CO₂.
- Interrompere l'invio di H₂ e CO₂.
- Impostare il set-point di temperatura a 0°C del sistema di preriscaldamento e della scaldiglia.
- Attendere che almeno la metà del volume del sistema sia stata sostituita da N₂.
- Depressurizzare l'impianto regolando la pressione a 0 bar.
- Spegner il compressore di ricircolo.
- Disalimentare i 400V, quando l'olio raggiunge la temperatura ambiente.
- Ridurre gradualmente ed eliminare il flusso di azoto.

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

- Spegner la torcia.
- Spegner il compressore aria strumenti.

Posizione delle valvole per lo stato di ON:

- Valvole HV-1101 – H₂, HV-1201 – CO₂: posizione chiusa.
- Valvola HV-1301 azoto processo: posizione aperta.
- Regolatore di portata FIC-1301 azoto di processo: regolare per ottenere la portata desiderata.
- Valvola HV-1501 azoto di inertizzazione: posizione aperta.

Posizione delle valvole per lo Stato di OFF:

- Valvola HV-1301 azoto processo: posizione chiusa.
- valvola HV-1501 azoto di inertizzazione: posizione chiusa.
- Valvola HV-1701 (aria strumenti): posizione chiusa.
- Valvole di radice a bordo impianto per N₂, CO₂, H₂: posizione chiusa.

6.3 Spegnimento rapido

La procedura di spegnimento rapido si adotta quando si verificano malfunzionamento legati alla gestione in sicurezza dell'impianto. In tal caso intervengono in automatico, i sistemi di sicurezza attivi. Il gas viene convogliato al vent e l'impianto viene depressurizzato. In tale fase gli operatori riportano l'impianto prima nello **Stato ON** e successivamente nello **Stato OFF**.

Nella Figura 6.8 è riportata una schematizzazione delle fasi e degli stati di funzionamento.

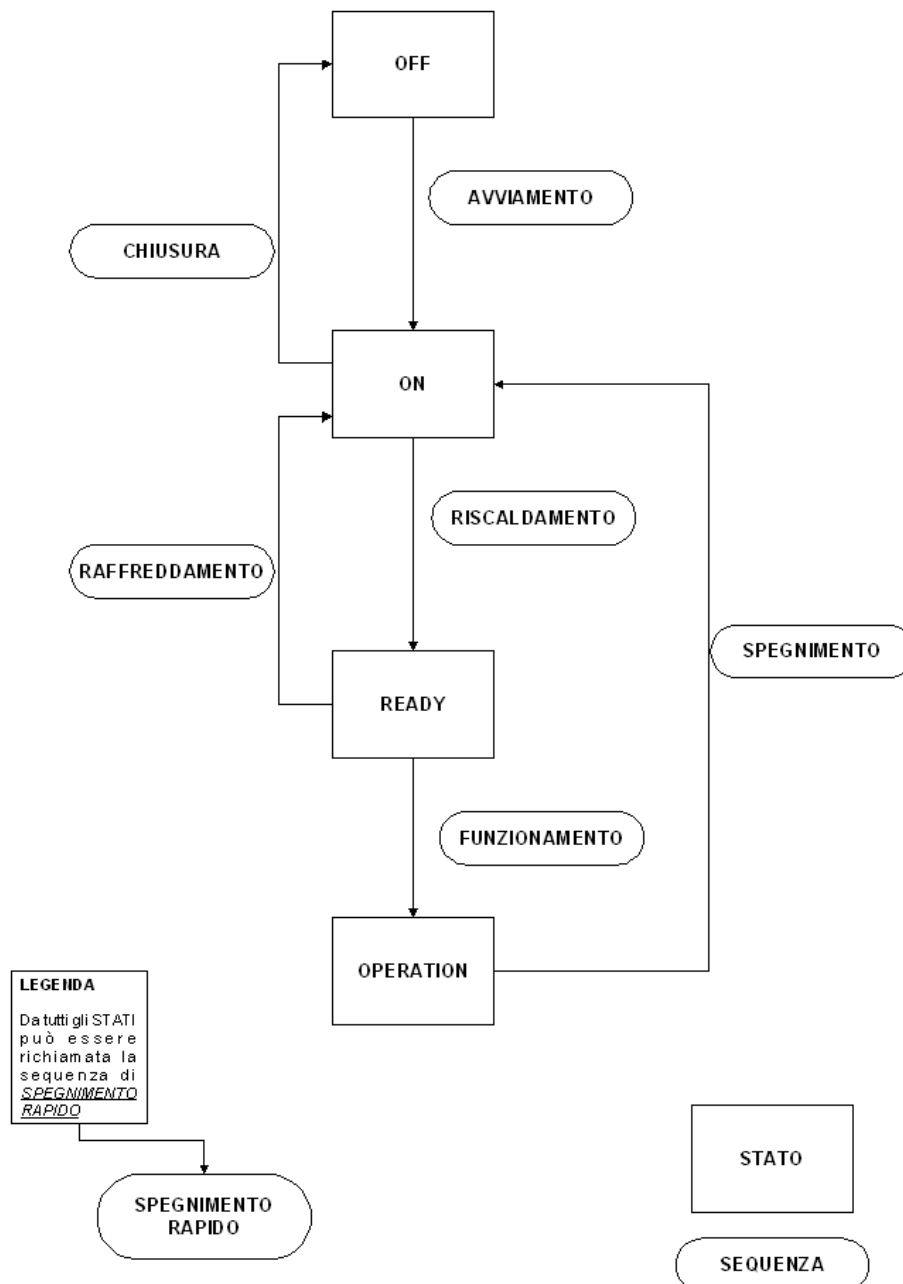


Figura 6.8. Diagramma delle fasi e degli Stati di funzionamento

7 Conclusioni

Nel presente rapporto tecnico sono stati descritti inizialmente i test sperimentali d'appoggio per l'ottimizzazione dell'esercizio sperimentale dell'impianto prototipale, infatti è emersa la necessità di integrare le attività sperimentali con prove d'appoggio, eseguite in parallelo alla fase di realizzazione dell'impianto. In particolare le prove sono state effettuate su:

- Impianto bench-scale XtL per determinare i parametri operativi ottimali (quali temperature, pressioni, composizione dell'alimentazione e ricircolo ecc) e verificare le condizioni di funzionamento di alcuni catalizzatori, permettendo, così, di ottimizzare le prove sperimentali sull'impianto prototipale limitandole alle condizioni operative più significative risultanti dai test in scala da laboratorio, con un conseguente contenimento sia dei tempi che dei costi di sperimentazione.
- Impianto di cattura della CO₂ per completare l'analisi globale del processo, con l'obiettivo di integrare il nuovo impianto prototipale con la sezione (esistente) di separazione della CO₂. In particolare sono state definite le condizioni di processo della corrente di CO₂ uscente dall'unità di rigenerazione del solvente con la valutazione delle condense presenti in tale corrente. Inoltre al fine di valutare l'accoppiamento tra l'unità di assorbimento e rigenerazione e l'impianto prototipale è stata valutata la realizzazione di un'unità di compressione che permetta di inviare la CO₂ nelle condizioni di pressione necessarie all'ingresso all'impianto.

Dopo il completamento della fase di realizzazione dell'impianto presso la sede della ditta Vinci Technologies è iniziata una fase di pre-commissioning di cui si riportano le principali attività:

- Test su tutte le strumentazioni.
- Test di funzionamento del quadro elettrico.
- Test di funzionamento del sistema di controllo e della comunicazione fra il suddetto sistema e l'impianto P2G/L.
- Test dell'impianto in pressione con l'utilizzo di aria compressa a 60 bar.

Successivamente alla consegna e all'installazione dell'impianto presso la sede Sotacarbo sono state eseguite le attività di commissioning, che hanno riguardato:

- Test in pressione a 60 bar con aria compressa.
- Test di funzionamento del quadro elettrico a seguito del collegamento con l'alimentazione elettrica Sotacarbo.
- Test del sistema di controllo a cui sono state effettuate alcune modifiche.
- Test di tutte le apparecchiature compresa la loro comunicazione con il sistema di controllo.
- Test sul circuito dell'olio diatermico, messo in pressione e portato in temperatura.
- Prova idraulica di circolazione dei gas sull'impianto.

Oltre ai collaudi dell'impianto P2G/L è stato eseguito il commissioning sugli ausiliari installati da Sotacarbo, che ha riguardato:

- Collaudo della struttura con relazione da parte di un tecnico abilitato.
- Collaudo dell'impianto di adduzione gas con test in pressione a 50 bar delle linee di H₂, CO₂, N₂, aria compressa, azoto di inertizzazione.
- Collaudo del misuratore di idrogeno e del sistema di sicurezza installato presso l'area di stoccaggio dell'idrogeno.

Infine sono state sviluppate le procedure di avvio, operatività e spegnimento dell'impianto. Tali procedure saranno implementate e migliorate grazie all'esperienza che verrà maturata durante le future campagne sperimentali.

8 Abbreviazioni ed acronimi

CAPEX	Capital Equipment Expenditure
CCUS	Carbon Capture Utilization and Storage
DME	Dimetil etere
DP	Differenziale
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas Cromatografo
HP	High Pressure
LCC	Life Cycle Costing
LP	Low Pressure
MEA	Membrane Electrode Assembly
MFC	Mass Flow Controller
P&ID	Piping and Instrumentation Diagram
P2G/L	Power to Gas / Liquid – Power-to-Fuels
PFD	Process Flow Diagram
PC	Personal Computer
PLC	Programmable Logic Controller
SCADA	Supervisory Control And Data Acquisition
STY	Produttività oraria
SNG	Synthetic Natural Gas
TCD	Thermal Conductivity Detector
UPS	Uninterruptible Power Supply (Gruppo di continuità)
XtL	Feed (coal, biomass, CO ₂ , ...) to Liquids

9 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

L'attività di ricerca oggetto di questo rapporto è stata condotta dai ricercatori della Sotacarbo SpA, Società nata originariamente con lo scopo di rilanciare con studi e ricerche scientifiche le attività legate al carbone Sulcis, ma che da anni ha cambiato radicalmente le finalità della propria attività di ricerca, focalizzata oggi sui sistemi di conversione dell'energia caratterizzati da **basse emissioni di anidride carbonica** – per applicazioni sia nel settore della generazione elettrica che nei settori industriali – nonché sulla produzione di combustibili puliti (principalmente metanolo, dimetiletere, metano e idrogeno) ottenuti attraverso l'accumulo chimico di energia da fonti rinnovabili.

In tale ambito, l'attività di ricerca si può schematizzare – in modo molto semplificato – nei cinque macro-temi riportati sinteticamente in Figura 9.1: energia da biomasse e materiali di scarto (prevalentemente mediante processi di gassificazione), separazione, riutilizzo e confinamento della CO₂ (con particolare riferimento, in quest'ultimo caso, ai sistemi di monitoraggio dei siti di confinamento geologico), produzione di e-fuels e idrogeno rinnovabile ed efficienza energetica.

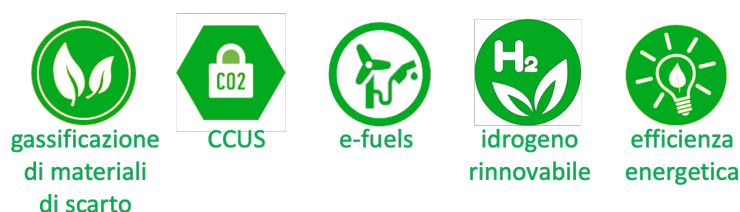


Figura 9.1. Schematizzazione delle tematiche di ricerca in corso presso Sotacarbo.

I temi di cui sopra sono, come detto, pienamente **coerenti con le strategie europee** sulla riduzione delle emissioni di CO₂, tanto che il Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca e il Ministero dello Sviluppo Economico – riconoscendo il ruolo di riferimento nazionale sulle tematiche legate alle tecnologie in questione – hanno nominato due ricercatori Sotacarbo come referenti italiani nell'*Implementation Working Group* sulle tecnologie CCUS del *SET Plan* europeo.

Una delle principali caratteristiche che differenzia le attività di ricerca di Sotacarbo da quelle di gran parte degli altri soggetti operanti nel settore (enti di ricerca, sistema accademico e spesso anche realtà industriali) è la disponibilità di **infrastrutture di ricerca all'avanguardia**, generalmente caratterizzate da un'elevata versatilità e dall'accuratezza dei sistemi di misura. Ciò consente di effettuare studi di ricerca applicata che costituiscono l'anello di congiungimento tra il mondo accademico (e, più in generale, della ricerca di base) e l'industria. Molte delle infrastrutture sperimentali a disposizione presso il Centro Ricerche Sotacarbo fanno parte della rete europea di laboratori di eccellenza ECCSEL-ERIC¹ e sono disponibili per attività scientifiche congiunte con partner internazionali.

Grazie alla natura della Società e dei finanziamenti (quasi esclusivamente di carattere pubblico), la quasi totalità dei risultati scientifici ottenuti da Sotacarbo è di **dominio pubblico** e l'attività sperimentale è sempre più finalizzata alla pubblicazione dei risultati su riviste scientifiche internazionali di alto livello.

Le attività di ricerca teorica e sperimentale sono affidate a **personale altamente qualificato**. In particolare, l'area tecnico/scientifica della società è composta da 25 ricercatori laureati (in Ingegneria, Chimica, Scienza dei Materiali e Scienze Geologiche) di cui oltre un quarto dottori di ricerca. L'attività sperimentale beneficia del supporto dell'officina meccanica interna, dell'area comunicazione e gestione progetti. Nello specifico le competenze sviluppate dal gruppo di ricerca impegnato nelle attività del piano triennale 2019-2021, riguardano:

¹ ECCSEL (the European Carbon Dioxide Capture and Storage Laboratory Infrastructure), rete internazionale di laboratori di eccellenza sulle CCUS – dei quali fa parte anche Sotacarbo – è stata costituita come ERIC (European Research Infrastructure Consortium) dai governi di Italia (rappresentata dal MIUR), Regno Unito, Francia, Olanda e Norvegia (che ospita la sede operativa)

- Attività di ricerca teorica e sperimentale su temi quali tecnologie di gassificazione di biomasse e rifiuti plastici e di separazione, utilizzo e confinamento della CO₂ (CCUS, carbon dioxide capture, utilization and storage).
- Produzione di combustibili liquidi (metanolo, dimetiletere, ecc.) e gassosi (idrogeno, metano) da biomasse e CO₂ attraverso processi termochimici ed elettrochimici.
- Ricerca teorica e sperimentale su tecnologie fotoelettrochimiche applicate in campo energetico ed ambientale.
- Ricerca e sperimentazione su tecnologie di separazione della CO₂ con tecniche pre-, post- e ossi-combustione.
- Analisi di caratterizzazione dei combustibili e studi cinetici attraverso metodi termogravimetrici.
- Studio, analisi e caratterizzazione chimico-fisica dei combustibili adatti all'impiego in sistemi per la produzione di energia.
- Studio e sviluppo delle tecnologie per la separazione dell'anidride carbonica tramite assorbimento su solventi, membrane e sorbenti solidi.
- Studi e sperimentazione su materiali e sistemi per la produzione di *e-fuels* attraverso processi termochimici e fotochimici.
- Studi di processo e analisi dei dati sperimentali.
- Studio e sviluppo di tecniche analitiche chimico-fisiche di appoggio alle attività sperimentali.
- Studi di impatto ambientale e gestione con gli enti preposti ai controlli.
- Progettazione di apparati sperimentali.
- Gestione di campagne sperimentali con strumenti da laboratorio e in impianti di taglia da banco, pilota e dimostrativa.
- Definizione di procedure e tecniche di analisi.
- Studi tecnico-economici e analisi di fattibilità sull'applicazione delle tecnologie CCUS in contesti industriali.
- Sviluppo di modelli economici avanzati per studi di fattibilità.