

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ENERGETICA

TESI DI LAUREA

in

GESTIONE ED IMPATTO AMBIENTALE DEI SISTEMI ENERGETICI

**ANALISI NUMERICA DI UN INNOVATIVO SISTEMA
“POWER-TO-GAS” PER L’ACCUMULO ENERGETICO**

CANDIDATO
Andrea Rendine

RELATORE
Chiar.mo Prof. Andrea De Pascale

CORRELATORE
Ing. Francesco Catena

Anno Accademico 2017/18

Sessione I

Indice

Capitolo 1 – Accumulo energetico	- 1 -
1.1 Introduzione	- 1 -
1.2 Sistemi di accumulo.....	- 4 -
1.2.1 Accumulo meccanico.....	- 4 -
1.2.2 Accumulo elettrochimico	- 7 -
1.2.3 Accumulo chimico	- 10 -
1.2.4 Accumulo elettromagnetico.....	- 14 -
1.2.5 Accumulo termico	- 17 -
1.3 Sistema Power-to-Gas	- 18 -
Bibliografia	- 21 -
Capitolo 2 – Descrizione e modellazione del sistema	- 22 -
2.1 Componenti.....	- 22 -
2.2 Co-elettrolizzatore.....	- 23 -
2.2.1 SOEC: tecnologia, funzionamento e curva di polarizzazione	- 24 -
2.2.2 Co-SOEC: reazioni e confronto	- 28 -
2.3 Metanatore	- 31 -
2.4 Modellazione.....	- 34 -
2.4.1 Caratteristiche generali del modello del co-SOEC	- 34 -
2.4.2 Modello Aspen HYSYS del co-SOEC	- 37 -
2.4.3 Caratteristiche generali del modello del metanatore.....	- 40 -
2.4.4 Modello Aspen HYSYS del metanatore	- 41 -
2.4.5 Modello Aspen HYSYS della fase di compressione	- 44 -
2.5 Parametri di valutazione	- 44 -
2.5.1 Rendimento di conversione <i>electric-to-fuel</i>	- 45 -
2.5.2 Rendimento di primo principio	- 45 -
2.5.3 Rendimento exergetico	- 46 -
Bibliografia	- 49 -
Capitolo 3 – Analisi prestazionali al variare della pressione	- 50 -
3.1 Introduzione allo studio di pressione e <i>conversion ratio</i>	- 50 -
3.1.1 Prestazioni del modello base	- 52 -
3.1.2 <i>Conversion ratio</i> e temperatura nel co-SOEC	- 53 -

3.1.3 <i>Conversion Ratio</i> e pressione nel co-SOEC.....	- 55 -
3.2 CO-SOEC pressurizzato	- 57 -
3.2.1 Modifiche rispetto al modello base	- 57 -
3.2.2 Adattamento del CR	- 60 -
3.2.3 Indici prestazionali	- 61 -
3.3 Pressurizzazione post reattore Sabatier sperimentale	- 62 -
3.3.1 Modifiche rispetto al modello base	- 62 -
3.3.2 Indici prestazionale, <i>intercooling</i> a 200°C.....	- 65 -
3.3.3 Indici prestazionale, <i>intercooling</i> a 25°C.....	- 66 -
3.4 Pressurizzazione mista	- 67 -
3.4.1 Co-SOEC pressurizzato a 30 bar + pressurizzazione pre-TREMP: <i>layout</i> e prestazioni.....	- 67 -
3.4.2 Co-SOEC pressurizzato a 30 bar + pressurizzazione post-TREMP: <i>layout</i> e prestazioni.....	- 69 -
Bibliografia	- 72 -
Capitolo 4 – Confronti prestazionali tra diverse soluzioni impiantistiche	- 73 -
4.1 Introduzione al confronto	- 73 -
4.2 Confronto tra indici prestazionali	- 73 -
4.3 Conclusioni	- 81 -
Bibliografia	- 83 -

Capitolo 1 – Accumulo energetico

1.1 Introduzione

L'energia viene definita rinnovabile nel momento in cui le fonti che la producono siano in grado di rigenerarsi in tempi *brevi*, in relazione al tempo caratteristico della storia umana. Le energie rinnovabili -in senso stretto- per antonomasia sono quella solare, l'eolica, l'idroelettrica e la geotermica; in parole povere, sfruttano sorgenti energetiche "inesauribili", quali, rispettivamente: irraggiamento solare, movimento di masse d'aria, bacini d'acqua ad alta quota e calore proveniente dal sottosuolo.

Spesso si tende a confondere, erroneamente, la stessa energia rinnovabile con un tipo di energia ad impatto ambientale nullo. In realtà attualmente, nella pratica, l'utilizzo di tale energia presuppone lo sfruttamento a monte di una fonte non rinnovabile. In particolare, si intende far notare il lampante caso dei pannelli fotovoltaici, la produzione dei quali, specialmente nel caso della tecnologia del silicio monocristallino, richiede processi ad alte temperature. Ad esempio, se si ricorre al metodo Czochralski (per la cui trattazione si rimanda ad [1]) per produrre il monocristallo di silicio, sono richieste temperature dell'ordine di 1200-1300°C: evidentemente per raggiungerle è richiesto l'ausilio di una fonte fossile, con inevitabile immissione in atmosfera, almeno, di anidride carbonica. Va inoltre considerato che a fine vita -vita, in media, di venticinque anni- un pannello fotovoltaico dev'essere opportunamente trattato, dato che al suo interno spesso contiene -ovviamente in ragione della tecnologia del pannello medesimo- sostanze tossiche, che andrebbero separate e smaltite. Preme con questo ragionamento osservare preliminarmente che, a fronte dei molteplici indubbi vantaggi delle fonti rinnovabili, si è comunque ben lontani dalla perfezione, intesa come *impatto zero* sul Pianeta. A quanto detto finora, si aggiungerà nel seguito un ulteriore fattore non trascurabile, che ad ora lega saldamente l'umanità alle fonti non rinnovabili: la *non programmabilità* della generica fonte rinnovabile.

In Italia, prendendo in esame i dati forniti da Terna [2] circa la produzione di energia elettrica, si può riscontrare un *trend* crescente legato alle fonti rinnovabili, come si può osservare nel grafico in Figura 1.1. In ascissa sono presi in considerazione gli anni compresi tra il 2009 ed il 2016, mentre in ordinata è indicata l'energia prodotta da fonte rinnovabile.

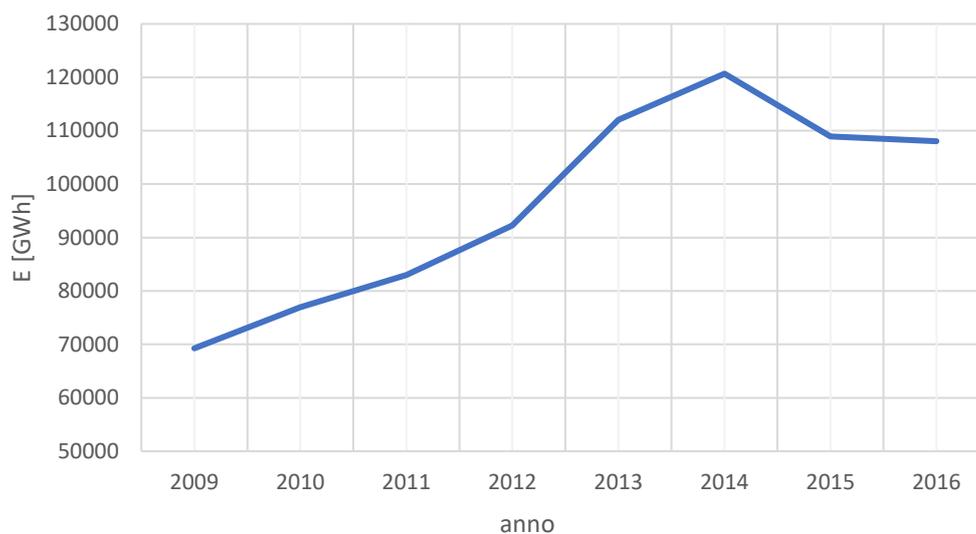


Figura 1.1: energia prodotta da fonte rinnovabile in Italia dal 2009 al 2016 [2]

Si nota che la produzione di energia da fonte rinnovabile, dal 2009 è aumentata di più del 50%. Le fonti rinnovabili prese in esame nel documento di Terna sono la idrica, l'eolica, la fotovoltaica, la geotermica e le bioenergie. Sempre da [2] è possibile ricavare il semplice diagramma "a torta" in Figura 1.2., relativo alla quota parte di energia prodotta da fonti rinnovabili nel 2016.

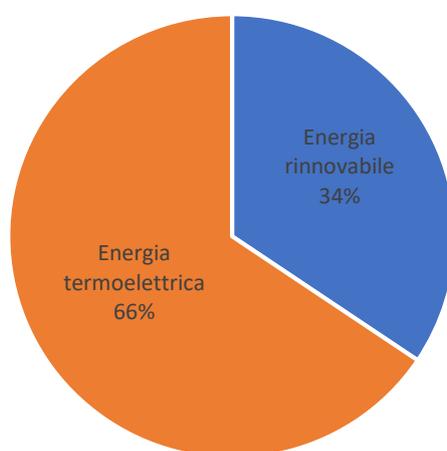


Figura 1.2: ripartizione tra energia termoelettrica e rinnovabile in Italia (2016) [2]

Nel documento [3] è riportato che, escluso l'idroelettrico, la percentuale di energia prodotta tramite fonti rinnovabili, a livello globale, è stata dell'11,3% nel 2016. L'energia idroelettrica prodotta in Italia, in accordo con [2], raggiunge il 13,5% dell'energia totale prodotta. Sottraendo dunque quella percentuale al 34%, si ha in questo Paese una produzione rinnovabile del 20,5%, decurtata del

contributo idroelettrico. A fronte di questo valore, l'Italia si può considerare ben al di sopra della media mondiale.

Si deve tuttavia considerare che le fonti rinnovabili sono soggette a due problemi considerevoli. Il primo è immediato: la *non uniformità* territoriale di distribuzione delle fonti stesse. Logico, ad esempio, il fatto che lo sfruttamento dell'irraggiamento sia tanto più favorito, durante l'anno, quanto più ci si avvicina all'equatore; logici anche i fatti che il dislivello delle maree non possa essere sfruttato sugli Appennini, che il vento non si possa adeguatamente utilizzare in Pianura Padana, e che le sorgenti geotermiche si trovino soltanto in specifiche zone. Il secondo problema, meno banale, riguarda la *non programmabilità*, attanagliante la maggior parte delle sorgenti d'energia rinnovabile. Le fonti rinnovabili dunque, non avendo un andamento temporale totalmente prevedibile -dipendente da condizioni meteorologiche ed ambientali- non consentono una produzione energetica che segua adeguatamente la domanda. Si viene pertanto a creare un disaccoppiamento tra offerta e domanda nel mercato dell'energia.

Prendendo ad esempio l'energia eolica, emblematico è il caso registrato in data 28/10/2017. In riferimento pedissequo all'articolo [4], si legge come quel giorno, un quarto della domanda elettrica europea sia stato coperto dalla generazione eolica, con un picco del 109% in Danimarca. L'output massimo delle turbine si è invece registrato in Germania, con 793 GWh. Si è dovuta così gestire una notevole sovraccapacità produttiva nel sistema elettrico, determinata appunto da condizioni ambientali estremamente favorevoli per l'eolico, che ha costretto le utility a fermare gli impianti convenzionali, o a pagare i consumatori per prelevare dalla rete l'elettricità eccedente.

L'unico metodo per bilanciare gli squilibri tra domanda ed offerta di energia, con il prevalere della prima, consiste nell'utilizzo di *sistemi di accumulo* energetico. L'accumulo consente quindi di massimizzare l'utilizzo dell'energia rinnovabile, tendendo al contempo a minimizzare l'impatto ambientale dei sistemi tradizionali. Si può quindi sfruttare la "sovrapproduzione" energetica, dunque l'energia a basso prezzo derivata dai picchi di funzionamento dei sistemi ad energia rinnovabile.

In sintesi, grazie a questi sistemi, si disaccoppiano temporalmente la produzione e l'utilizzo dell'energia da fonti rinnovabili, si compensa l'aleatorietà della produzione da rinnovabili (si immette in rete energia prodotta secondo un profilo prevedibile), si offrono servizi alla rete quali bilanciamento e regolazione di frequenza e di tensione. Sono infine fondamentali per la gestione ottimizzata delle microreti, nell'ottica di generazione distribuita.

1.2 Sistemi di accumulo

Come riportato in [5], in termini molto generali, l'accumulo energetico può avvenire mediante sistemi in grado di convertire l'energia disponibile in diverse forme, fra cui meccanica, chimica, elettrochimica, elettrostatica, elettromagnetica e termica.

Si può fare riferimento allo schema riassuntivo di Figura 1.3, i cui componenti saranno discussi nel seguito.

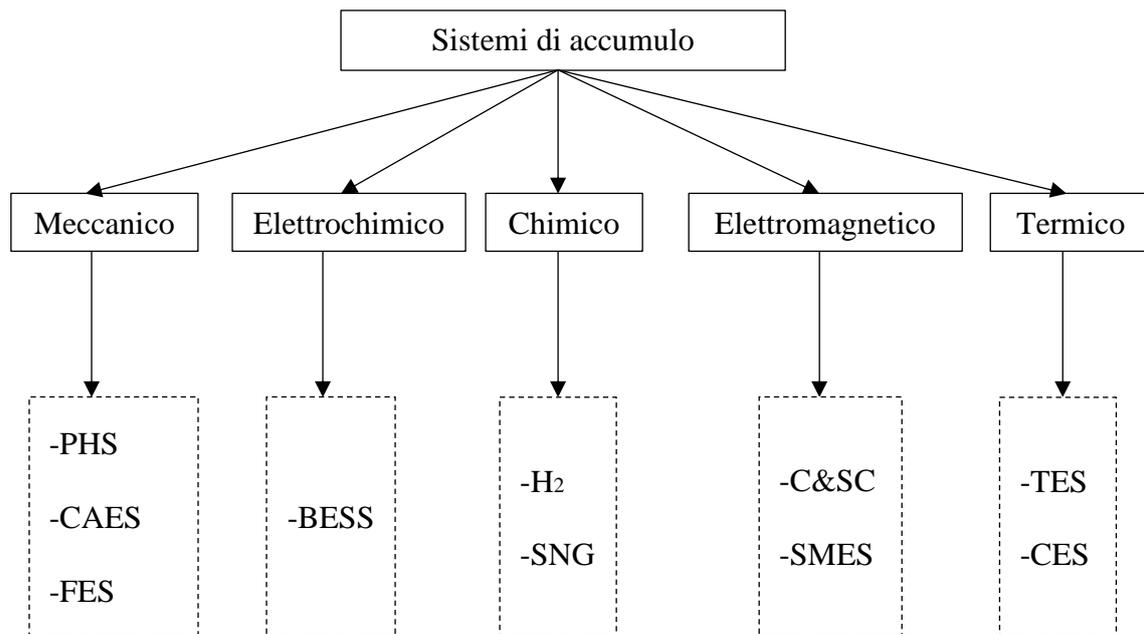


Figura 1.3: classificazione delle tipologie di accumulo

1.2.1 Accumulo meccanico

Tra i sistemi di accumulo di tipo meccanico, si segnalano qui, sempre con riferimento alla Figura 1.3, i sistemi di tipo idraulico (a), detti "Pumped Hydro Storage" (PHS), i sistemi basati sull'aria compressa (b), o "Compressed Air Energy Storage" (CAES), ed i volani meccanici (c), o "Flywheel Energy Storage" (FES).

(a) I PHS sono i primi sistemi di accumulo, sia dal punto di vista storico, sia da quello della diffusione mondiale (in relazione alla generazione stazionaria di energia). Sono abbinati alla produzione di energia idroelettrica. Nei momenti di sovrapproduzione, si occupano del recupero di energia potenziale, trasportando mediante pompaggio il fluido situato a valle fino al bacino idroelettrico a relativamente alta quota. Questi sistemi permettono di sviluppare teoricamente una potenza $P=Q \rho g H \eta$ (cfr. [6]), dove:

P = potenza nominale erogabile [W];

Q = portata volumetrica [m^3/s];

ρ = densità del fluido impiegato nel sistema (generalmente acqua) [kg/m^3];

H = altezza della colonna d'acqua che va dalla turbina all'inizio del bacino idroelettrico [m];

g = accelerazione di gravità $\approx 9,81 \text{ m}/\text{s}^2$;

η = efficienza del sistema (semplicemente definita come rapporto tra energia restituita all'esterno ed energia immagazzinata dal sistema di accumulo), compresa generalmente tra il 70 e l'85% [-].

Lo schema generale di un impianto di questo tipo si può osservare in Figura 1.4 [7], dove con E_{pomp} si indica la potenza di pompaggio, con relativo rendimento di pompaggio η_{pomp} , e con E_{turb} si denota la potenza della macchina motrice, dotata di rendimento η_{turb} (le espressioni sono analoghe a quella della potenza P definita in precedenza).

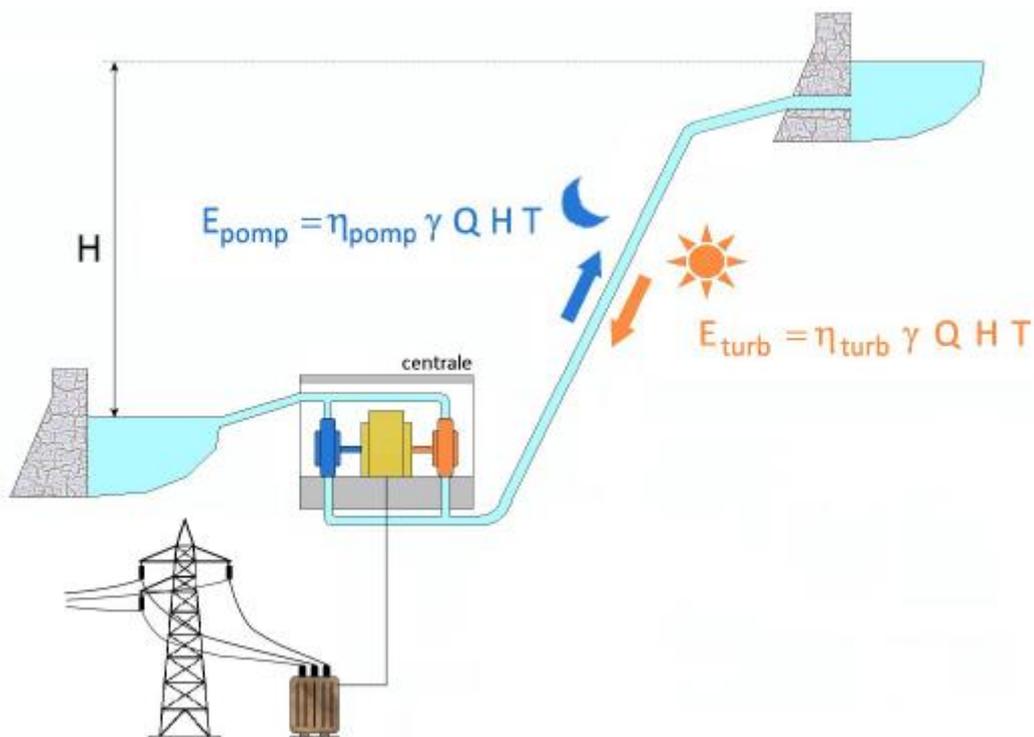


Figura 1.4: sistema PHS

Gli svantaggi di questi sistemi si riassumono nella necessità di grandi e particolari situazioni morfologiche, alti costi costruzione in caso di rocce particolari e non trascurabili difficoltà realizzative, a causa dell'impatto sul territorio.

(b) I CAES sono sistemi di accumulo ad aria compressa, noti fin dall'inizio del '900. Essi, utilizzando la "sovraproduzione" energetica, comprimono aria -o altro gas - in un ambiente confinato ed ermetico (in genere una caverna nel sottosuolo o contenimenti artificiali). Al momento di far ritornare disponibile l'energia immagazzinata, il gas viene fatto espandere all'interno di una turbina, e quindi riconvertito in energia elettrica. La caratteristica principale del sistema è che il processo di compressione è di natura esotermica e quindi raffredda il gas cedendo calore all'ambiente (calore che viene solitamente recuperato), mentre il processo di espansione è endotermico, caratterizzato dall'assorbimento da parte del gas (aria) di energia dall'ambiente e da un conseguente riscaldamento dell'aria di funzionamento (si ha una sorta di "camera di combustione"). Una rappresentazione schematica di questi sistemi è esemplificata in Figura 1.5 (cfr. [6]).

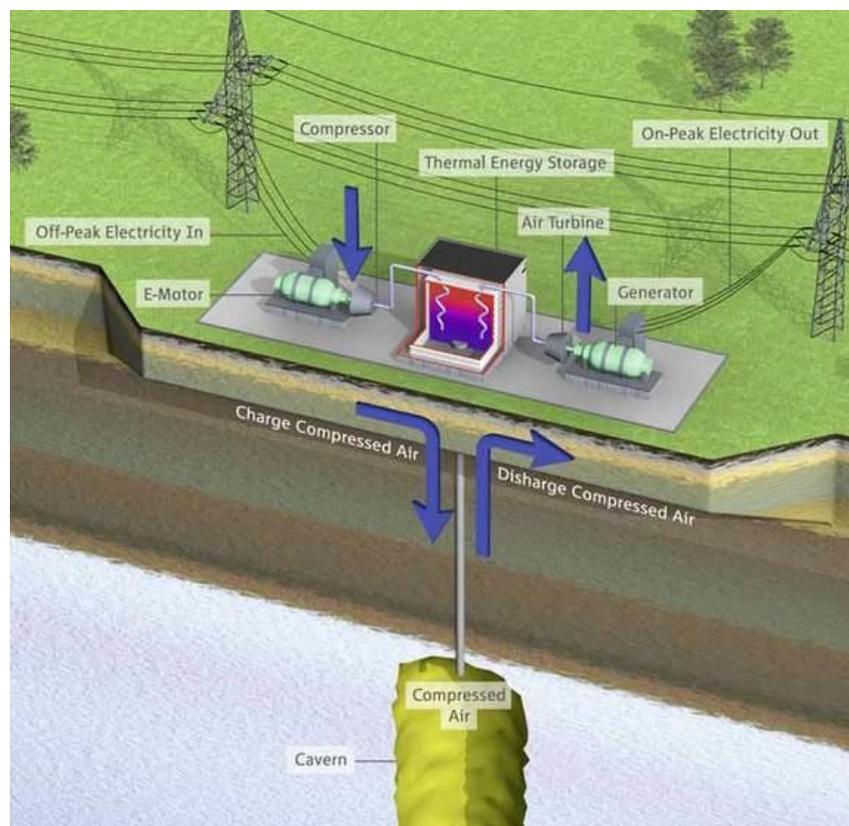


Figura 1.5: sistema CAES

Questa tecnologia è relativamente semplice e ben consolidata, permette di immagazzinare grandi quantità di energia e buona flessibilità di esercizio, data dalla bassa costante di tempo di inversione da regime di carica a scarica. È tuttavia necessario localizzare l'impianto in un luogo idoneo, dotato di insenature sotterranee capaci di immagazzinare il gas compresso; i costi di manutenzione sono variabili in base al tipo di tecnologia impiegata, in genere sono dovuti all'usura dei componenti. L'efficienza media globale -comprensiva del recupero termico del calore esotermico di compressione- non è molto alta, raggiunge il 70%.

(c) I FES sono i sistemi di accumulo meccanici più immediati e sfruttano l'inerzia di corpi in movimento. I volani (*flywheel*) sono semplicemente masse in grado di ruotare intorno al proprio asse, che vengono accelerate quando l'energia elettrica, convertita in meccanica, deve essere immagazzinata. Decelerano poi nel momento in cui l'energia dev'essere riceduta alla rete. A livello analitico, l'energia immagazzinata in un volano è pari a $E = \frac{1}{2} I \omega^2$ (formula che deriva ovviamente dalla definizione di energia cinetica rotazionale) dove:

ω = velocità angolare del corpo in rotazione [rad/s];

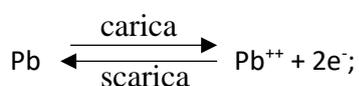
I = momento d'inerzia [Kg m²].

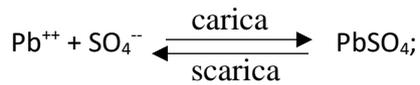
Lo svantaggio più evidente di questi sistemi è rappresentato dall'alta tendenza all'auto-scarica (raggiunge il 20% al giorno). I costi sono alti. L'efficienza globale (esclusa l'auto-scarica) può arrivare al 90% e la tecnologia è semplice e ben conosciuta.

1.2.2 Accumulo elettrochimico

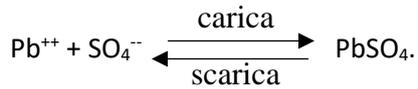
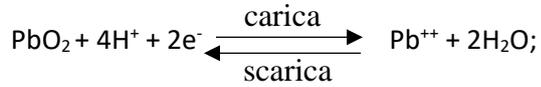
L'accumulo elettrochimico è rappresentato dalle batterie, "Battery Energy Storage Systems" (BESS). Tali batterie sono sostanzialmente costituite da più celle connesse in serie o in parallelo, nelle quali l'energia contenuta in forma elettrochimica viene convertita in energia elettrica (scarica), e viceversa, sebbene per un numero finito di cicli (carica). Esistono svariate tipologie di batterie; in tutti i casi funzionano grazie a reazioni di ossidoriduzione, dunque reazioni in cui i due elementi che costituiscono gli elettrodi si scambiano elettroni. L'elemento che perde elettroni (anodo, in scarica) si ossida, l'elemento che acquista elettroni (catodo, in carica) si riduce. Il processo è favorito e innescato da un terzo elemento, che solitamente è interposto fra i due elettrodi, detto elettrolita, necessario a chiudere il circuito. Il funzionamento è descritto ampiamente in [1], testo a cui si rimanda per una trattazione esaustiva.

Al fine di facilitare la comprensione dei processi di carica e scarica si illustra ora, brevemente, il processo elettrochimico di una batteria piombo-acido. In questa batteria, l'anodo è composto da diossido di piombo (PbO₂), il catodo da piombo (Pb), l'elettrolita è invece una soluzione di acido solforico (H₂SO₄) e acqua (H₂O), in un rapporto definito. Avvengono le seguenti reazioni (cfr. [1]), per l'elettrodo negativo:

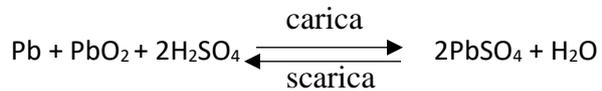




per l'elettrodo positivo:



La reazione globale sarà quindi:



L'articolarsi delle reazioni esposte è rappresentato nei seguenti diagrammi, in Figura 1.6a per la scarica e in Figura 1.6b per la carica (cfr. [7]).

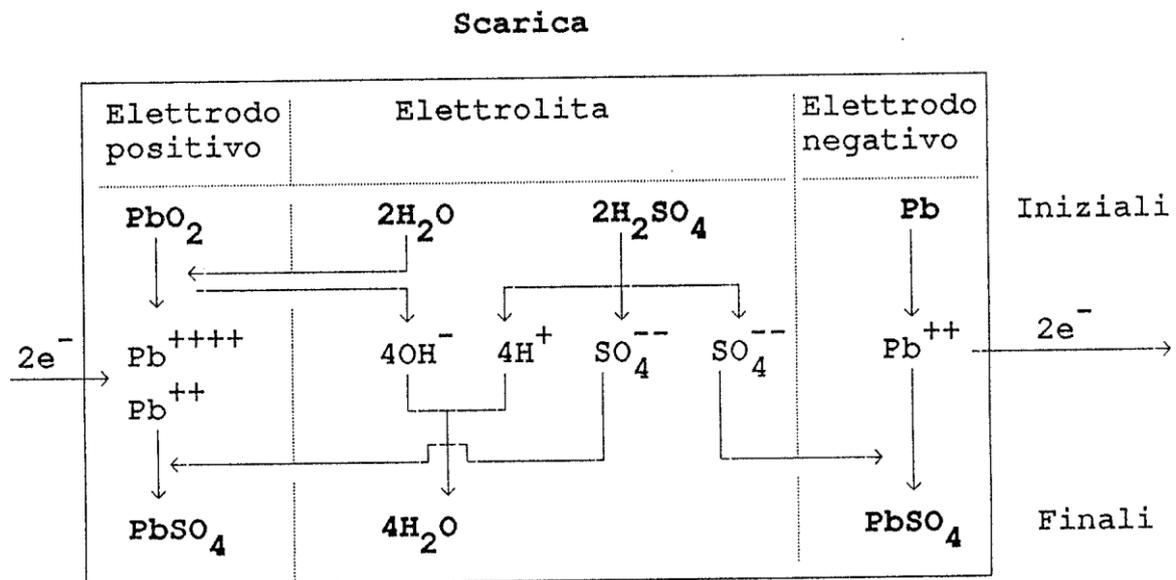


Figura 1.6a: diagramma di scarica per batteria al piombo acido

Carica

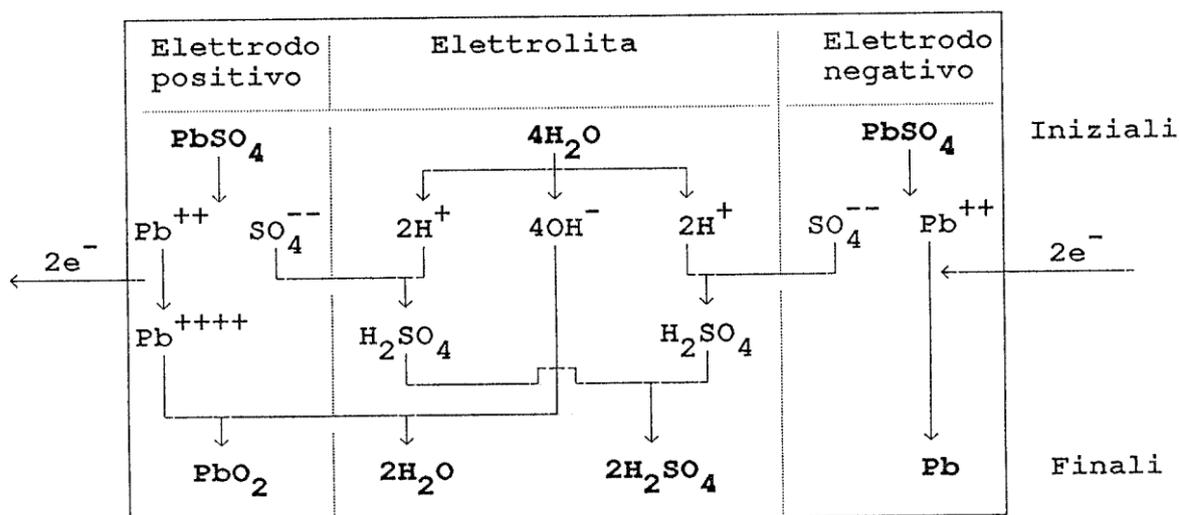


Figura 1.6b: diagramma di carica per batteria al piombo acido

Si osserva che durante la scarica l'elettrolita si dissocia, come del resto si consumano Pb e PbO₂; l'energia libera di Gibbs è negativa, dunque la reazione avviene per via spontanea, generando energia elettrica. Durante la scarica invece l'elettrolita si riforma, come si tendono a ricostituire Pb e PbO₂; l'energia libera di Gibbs è positiva, quindi la reazione avviene nel senso opposto, con l'apporto di energia elettrica.

La Figura 1.7 risulta indicativa dello schema di questo tipo di batteria, sempre nelle fasi di carica e scarica (cfr. [6]).

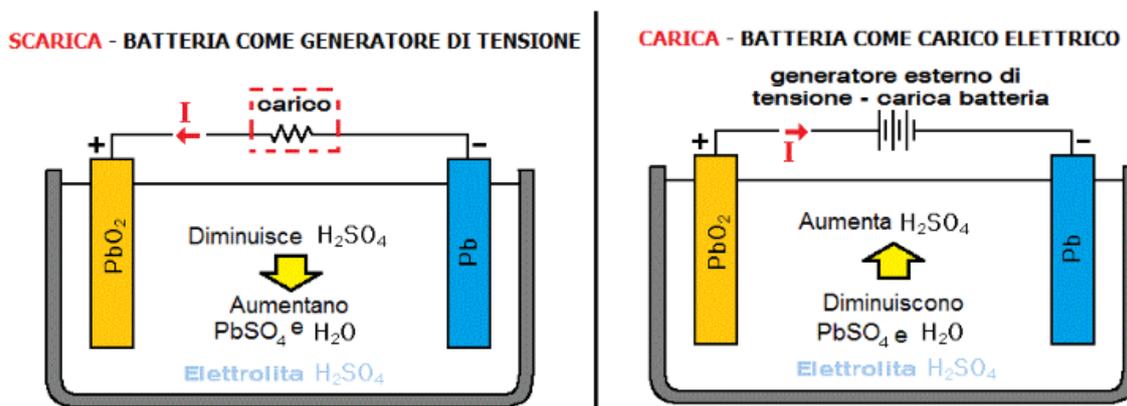


Figura 1.7: carica e scarica in batterie al piombo acido

Per queste batterie si ha un'efficienza di conversione del 90%, i vantaggi sono dati dal fatto che la tecnologia è consolidata, le tecniche di ricarica e monitoraggio della carica sono semplici (in linea teorica basta misurare la densità dell'elettrolita), e si ha buon rapporto costo/performance. Gli

svantaggi riguardano invece lo stesso uso del Piombo come costituente (sostanza velenosa), la bassa densità energetica, nonché lo scadimento delle prestazioni alle basse temperature ($T < 5^{\circ}\text{C}$).

Si ribadisce che esistono diverse altre tipologie di batterie, ciascuna adatta per un certo tipo di applicazioni, ciascuna con le proprie peculiarità. Si menzionano ad esempio (per la trattazione si rimanda sempre a [1]) le batterie al nickel-cadmio, le nickel-MH (metallo-idrato), le innovative batterie al sodio e quelle al litio (litio metallico e soprattutto le litio-ione, regine nel settore dell'elettronica di consumo). Si riporta soltanto il seguente grafico di Figura 1.8 - estrapolato dal diagramma di Ragone, riscontrabile in [1] - per visualizzare un confronto fra le diverse tecnologie, in termini di densità di energia (legata al volume, quindi all'ingombro, della batteria) e di energia specifica (riguardante la massa).

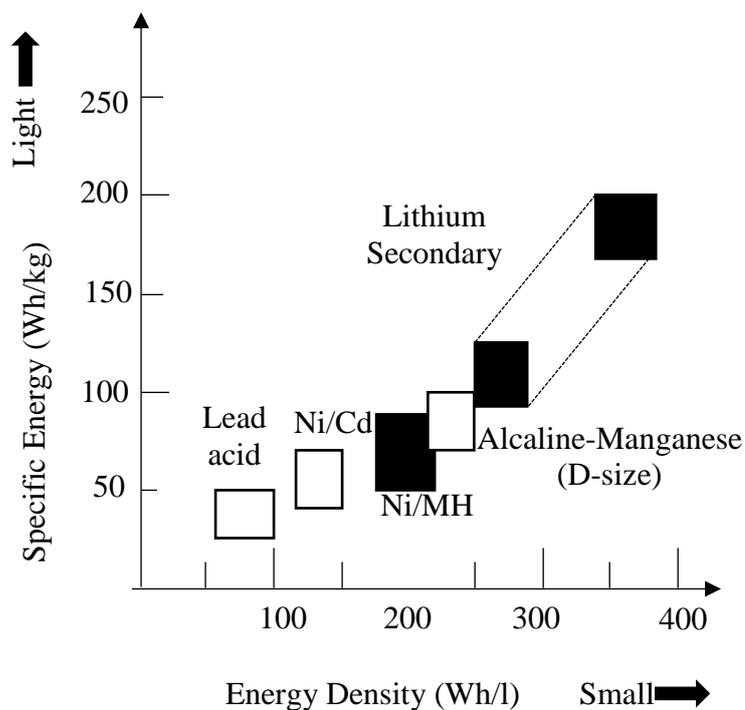


Figura 1.8: estratto del diagramma di Ragone

1.2.3 Accumulo chimico

Ai sistemi di accumulo di tipo chimico appartengono le tecnologie che sfruttano l'energia elettrica per produrre combustibili, che verranno in seguito stoccati e successivamente riconvertiti per generare nuovamente elettricità. Tra i combustibili in oggetto spiccano l'idrogeno (riconvertibile in energia elettrica mediante sistemi *Fuel Cells*), il metano sintetico (SNG) o altri gas di sintesi.

Sistemi di questo tipo si possono far rientrare all'interno della categoria *power-to-gas* (P2G); è possibile ad esempio sfruttare l'energia elettrica a basso prezzo per elettrolizzare l'acqua, producendo così idrogeno. Si consideri che l'elettrolisi è un processo molto energivoro, ma consente di produrre idrogeno con grado di purezza oltremodo elevato; conviene utilizzarla dunque nei momenti di picco di produzione rinnovabile, ad esempio. Altri processi atti a produrre idrogeno, quali lo *steam reforming* (basato sull'omonima reazione: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$), la gassificazione del carbone e l'ossidazione parziale di idrocarburi pesanti (descritti in [1]), sono più diffusi e meno energivori, tuttavia non sono metodi ecologicamente "puliti", fattore questo che compete solamente all'elettrolisi.

In Tabella 1.1 (cfr. [1]) sono riportate le quantità di idrogeno prodotte relativamente alle diverse fonti.

Tabella 1.1: quantità di idrogeno prodotto da diverse fonti

Fonte	Produzione di H ₂ in miliardi di Nm ³ /anno	Percentuale
Gas naturale	340	49
Petrolio	210	30
Carbone	120	17
Elettrolisi	30	4
Totale	700	100

Nella Tabella 1.2 (cfr. [1]) si possono invece leggere i quantitativi teorici di energia necessari per la produzione di idrogeno a partire da diverse fonti, nonché i sottoprodotti tipici dei processi di trasformazione.

Tabella 1.2: energia e sottoprodotti relativi ai processi di trasformazione dell'idrogeno

	Gas naturale	GPL	Nafta	Olio combustibile	Carbone	Acqua (elettrolisi)
Sottoprodotti	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂ /S	CO ₂ /S	O ₂
Produzione specifica di sottoprodotti [kmol/kmol_{H2}]	0,25	0,30	0,32	0,37/ 0,003÷0,0015	0,43/ 0,002÷0,001	0,5
Consumo teorico di energia [kJ/kmol_{H2}]	41280	37500	38350	59300	57150	242000

Si osserva come per l'elettrolisi l'unico sottoprodotto sia l'ossigeno; il generale svantaggio consiste nel relativamente elevatissimo consumo teorico di energia.

L'idrogeno prodotto in questa maniera può essere utilizzato come combustibile in *Fuel Cells*. Questi sistemi sono reattori chimici, alimentabili ad idrogeno; l'alimentazione dev'essere effettuata *in continuo*, a differenza delle batterie. L'energia elettrica (sotto forma di corrente continua) viene

prodotta grazie ad una reazione tra idrogeno e ossigeno, o aria (comburente); oltre ad essa viene prodotta acqua (prodotto di reazione, appunto) e viene liberato calore.

Si tratta di impianti a basso (teoricamente zero) impatto ambientale, a rumorosità nulla (assenza di parti in movimento), ad elevato rendimento complessivo (può raggiungere il 60%) e che fanno della flessibilità una caratteristica importante, potendosi facilmente adeguare alle richieste di carico. Sono inoltre sistemi modulabili: l'elemento base generico è una cella singola (schematizzata in Figura 1.9, [8]); essa ha una tensione operativa di circa 0,7 V. Più celle si possono impilare facilmente in *stack*, al fine di ottenere tensioni standard di 220 o 380 V.

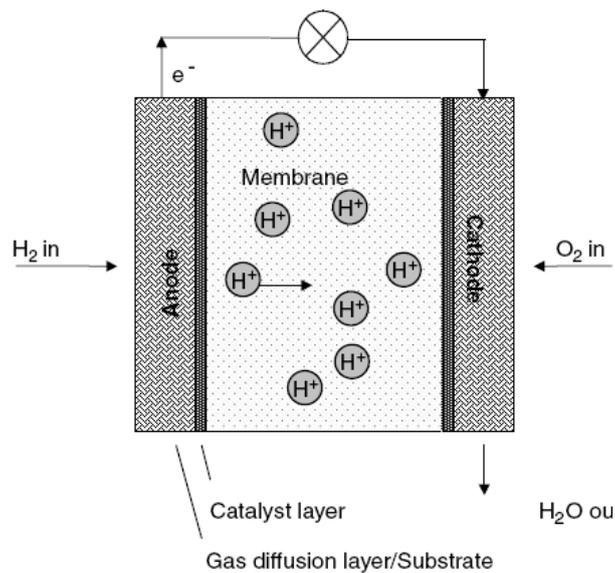


Figura 1.9: generica cella a combustibile

Dallo schema in figura, si nota che la cella è generalmente composta dai seguenti elementi:

- **Anodo** (elettrodo negativo): l'idrogeno diffonde attraverso di esso e, in dipendenza da pressione, temperatura e catalizzatore, passa allo stato di ione rilasciando elettroni.
- **Catodo** (elettrodo positivo): attraverso questo elettrodo viene immesso ossigeno (o aria) nella cella.
- **Elettrolita**: garantisce il trasporto ionico, impedendo al contempo il passaggio di elettroni.
- **Circuito esterno**: garantisce il flusso di elettroni (con alimentazione del carico).
- **Catalizzatore** (generalmente platino): facilita e accelera le reazioni agli elettrodi, non essendo consumato dalla reazione stessa.

Esistono svariate tipologie di celle, sintetizzate nella Tabella 1.3 [9] in relazione al tipo di elettrolita coinvolto e alle temperature di funzionamento. Si accenna che nelle celle ad ossido solido (SOFC) non vi è bisogno di catalizzatore.

Tabella 1.3: confronto fra diverse tipologie di *Fuel Cells*

Tipo di cella	Tipo di elettrolita	Temperature [°C]
Alcaline Fuel Cell (AFC)	KOH (in soluzione acquosa)	70 ÷ 250
Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	Membrana polimerica (Nafion)	60 ÷ 110
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	Acido fosforico	190 ÷ 200
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	Sali fusi	600 ÷ 700
Solid Oxid Fuel Cell (SOFC)	Materiale ceramico solido (YZS)	650 ÷ 900

Soffermandosi ora sulle SOFC (cfr. Figura 1.10, [1]), per la loro chiara analogia con una parte del sistema oggetto di questa tesi, si scrivono le reazioni che le caratterizzano:

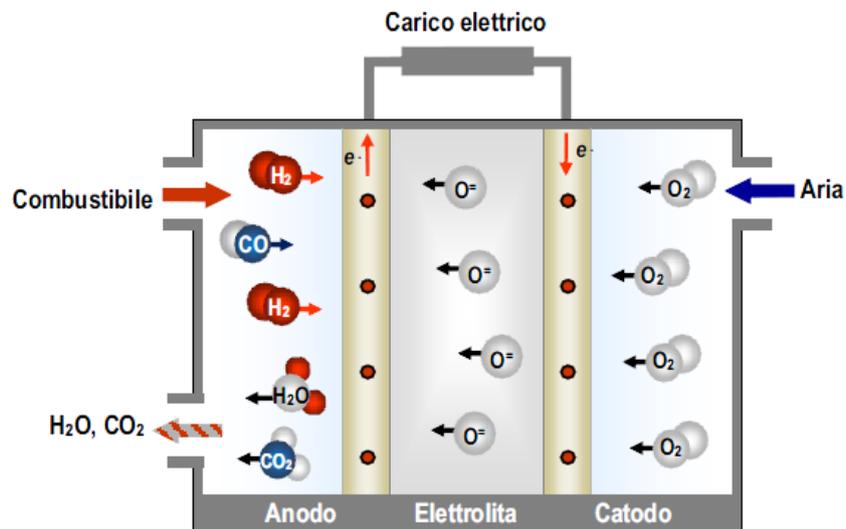
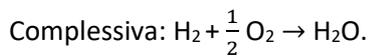
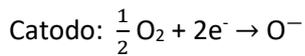


Figura 1.10: schema SOFC

Ritornando a discorrere circa la generazione del combustibile, si ha la possibilità di realizzare sistemi che producano SNG invece che idrogeno. L'esempio è dato proprio dal tipo di sistema *power to*

synthetic natural gas (P2SNG) oggetto di questa tesi, con architettura che sarà discussa in maniera esauriente al Paragrafo 1.3.

1.2.4 Accumulo elettromagnetico

La categoria dell'accumulo energetico elettrostatico ed elettromagnetico comprende essenzialmente i condensatori, o meglio *Capacitors & SuperCapacitors* (a) (SC), e i sistemi superconduttori, o *Superconducting Magnetic Energy Storage* (b) (SMES).

(a) I supercondensatori sono una tecnologia derivata da quella dei classici condensatori (o capacitori). A differenza dei normali capacitori, presentano un'elevatissima capacità e, di conseguenza, sono in grado di immagazzinare grandi quantità di energia.

Un condensatore semplice è costituito da due armature conduttive, fra le quali è inserito un materiale isolante. Applicando una tensione tra le armature, si ha il deposito di cariche elettriche opposte su di esse (processo di carica). L'energia è dunque immagazzinata in forma elettrostatica ed è esprimibile mediante la relazione: $E = \frac{1}{2} C V^2$, dove:

V = tensione nominale applicata tra le due armature [V];

C = capacità del condensatore [F]: $C = \frac{Q}{V}$, essendo Q la carica accumulata nelle piastre [C].

La capacità di un condensatore si può anche esprimere con la seguente espressione (trascurando effetti di non-linearità):

$$C = \epsilon \frac{A}{d} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}, \text{ dove:}$$

ϵ = permittività dielettrica del materiale [F/m];

ϵ_0 = permittività dielettrica del vuoto [F/m];

ϵ_r = permittività dielettrica relativa [-];

A = superficie delle armature [m²];

d = distanza fra le armature [m].

Si intuisce che per raggiungere un'elevata capacità, quindi un'alta energia immagazzinabile, serve avere alta permittività, grandi aree per il deposito delle cariche e piccola distanza tra gli elettrodi. Nei *condensatori elettrolitici*, si deposita un sottile strato di ossido isolante sulla superficie dell'elettrodo negativo, inoltre si interpone un elettrolita tra le armature. In questo modo l'ossido funge da dielettrico

(isolante) e l'elettrolita diviene una sorta di "prolungamento" della piastra positiva. Questa costruzione consente rapporti A/d elevati, vista la vicinanza dei due elettrodi (d molto basso).

Per ciò che concerne i *supercondensatori*, ciascuno dei due elettrodi è formato da un collettore metallico unito ad un substrato di carbone attivo ad alta superficie specifica (superficie per unità di volume, tipicamente centinaia di migliaia di volte quella di un condensatore tradizionale); i due elettrodi sono separati da una membrana, agente da setto separatore, rappresentante il materiale dielettrico ad elevata permittività. Questo materiale consente la mobilità ionica e, allo stesso tempo, impedisce la conduzione di elettroni, creando quindi l'isolamento elettrico. Il sistema viene impregnato da un elettrolita, in modo che le due facce dello strato di contatto tra granello di carbone e liquido elettrolita diventino le due armature. La distanza tra gli elettrodi diventa così di qualche milionesimo di millimetro, molto vicina alla distanza tra le molecole. Nella Figura 1.11 (da [4]) si possono discriminare le menzionate tipologie di condensatore.

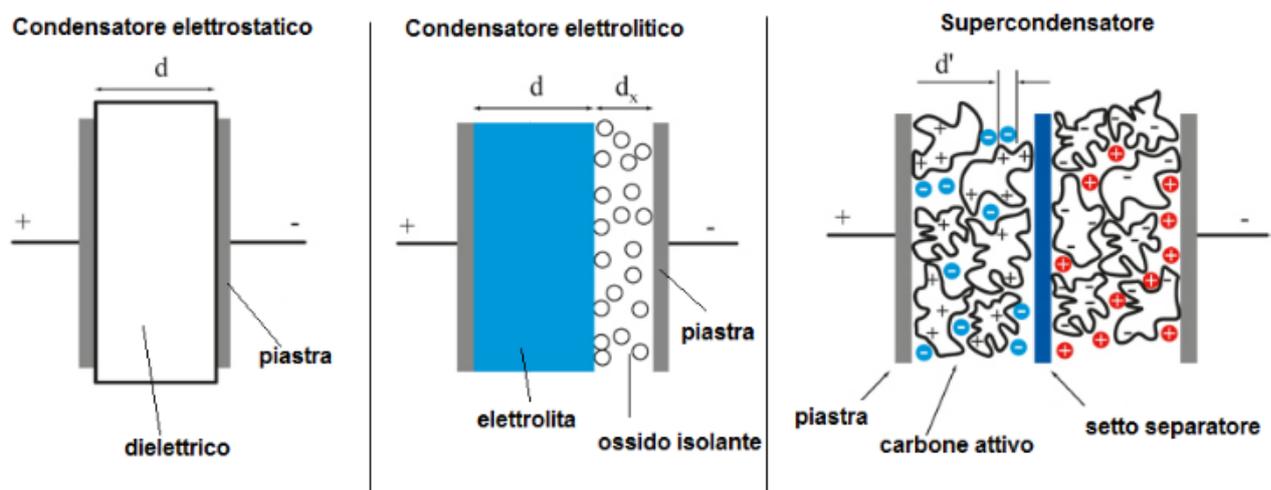


Figura 1.11: tipologie di condensatori

Nella Figura 1.12 risulta invece possibile apprezzare ancora meglio il fenomeno del *doppio strato elettrico* (secondo "strato" formantesi tra carbone attivo ed elettrolita) tipico dei supercondensatori.

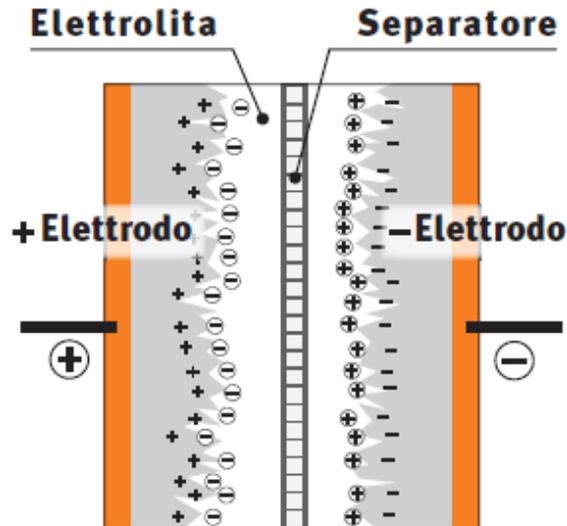


Figura 1.12: doppio strato elettrico in un supercondensatore

L'efficienza globale di conversione può raggiungere il 97%, inoltre il peso e l'impiego di materiali sono modesti. Lo svantaggio principale consiste nella bassa densità di energia immagazzinata, rispetto ad esempio agli accumulatori elettrochimici; da considerare risultano anche gli alti coefficienti di auto-scarica (3% giornaliero).

(b) Il sistema SMES è basato sulla superconduttività. Lo stato superconduttivo è uno stato tipico di certi materiali, manifestantesi al di sotto di una certa temperatura critica. Al di sotto di questa temperatura, avvengono due fenomeni: nel materiale si annulla la resistenza elettrica e vengono espulse le linee di campo magnetico (effetto Meissner: la permeabilità magnetica relativa μ_r si azzera, dunque si azzera anche il campo \mathbf{B} all'interno del materiale).

La temperatura critica da raggiungere risulta però in generale molto bassa (ovviamente dipende anche dal materiale, nonché dal campo magnetico esterno), occorrono dunque sistemi di raffreddamento relativamente complessi. Gli SMES consistono dunque in avvolgimenti superconduttori (solenoidi), in cui si accumula energia magnetica. La corrente continua circolante genera un campo magnetico, che si conserva anche staccando il solenoide dal generatore e chiudendolo in corto circuito (ciò avviene grazie alle citate proprietà dei superconduttori). Si può esprimere l'energia magnetica accumulata

come: $E = \frac{1}{2} L I^2$, dove:

L = induttanza del circuito magnetico [H];

I = corrente circolante nel circuito [A].

In Figura 1.13 si può osservare lo schema di uno SMES (tratto da [1]).

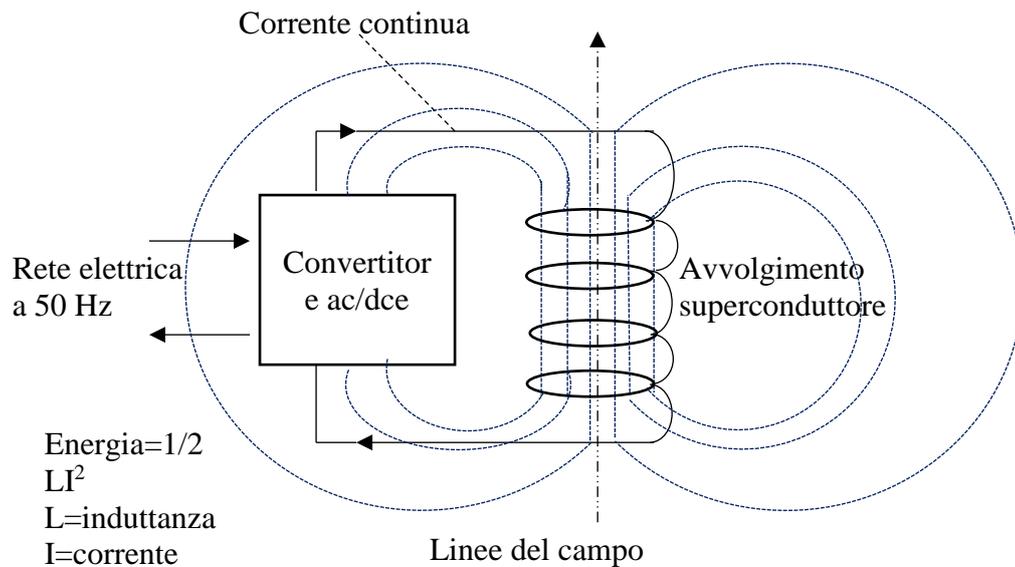


Figura 1.13: schema SMES

I vantaggi di questa tecnologia sono evidenti, l'efficienza globale è quasi unitaria (escludendo il sistema di raffreddamento dei magneti, per cui scende all'80% in media), non si incorre in auto-scarica, inoltre i processi di carica e scarica sono immediati. Altrettanto evidenti purtroppo sono gli svantaggi: i costi altissimi, proporzionali alla dimensione dello SMES, la necessità di raffreddare i magneti, con perdite di energia e pericolo di *quench* (materiale che esce repentinamente dallo stato superconduttivo, il che può portare ad un'esplosione) e la bassa densità di energia, a cui vanno aggiunti i problemi di resistenza meccanica, legati al contenimento delle forze centripete di Lorentz.

1.2.5 Accumulo termico

L'accumulo dell'energia elettrica può avvenire mediante la conversione in energia termica o criogenica, nei sistemi di tipo *Thermal Energy Storage (TES)*, e *Cryogenic Energy Systems (CES)*, con il successivo riutilizzo mediante motori termici.

Con una spiegazione molto sommaria, si può asserire che i sistemi TES siano basati sull'immagazzinamento di energia termica, proveniente ad esempio da sistemi solari a concentrazione, in serbatoi (*tank*) di accumulo. Come fluido termovettore si può utilizzare olio diatermico e come mezzo di accumulo è possibile ricorrere a sali fusi, come riportato in [11], *workshop* in cui si può individuare anche un generico schema, riportato in Figura 1.14, con due serbatoi di accumulo, l'uno a 390°C e l'altro a 290°C. L'energia termica accumulata si può utilizzare all'occorrenza in un ciclo a vapore accoppiato.

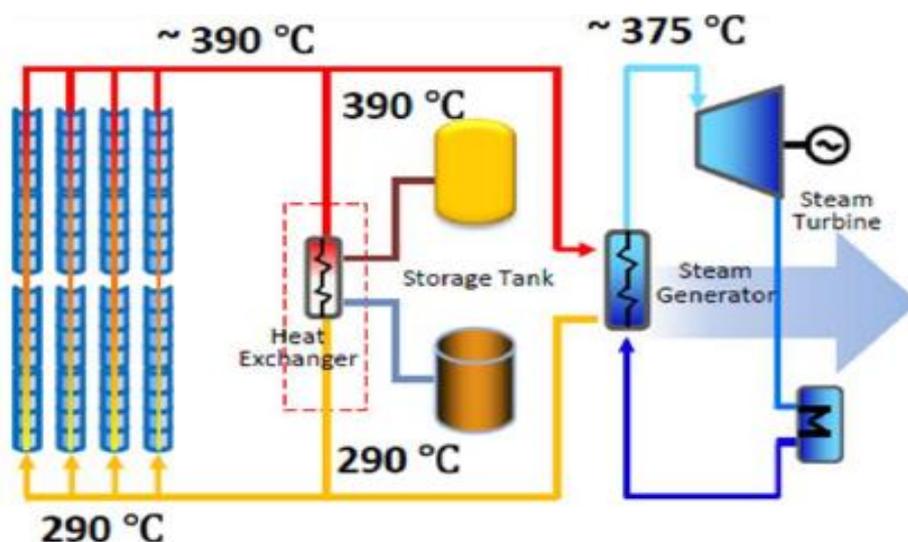


Figura 1.14: schema impianto TES a olio e sali fusi

Con una spiegazione altrettanto semplice, si afferma che i sistemi CES siano invece basati sulla conversione dell'aria in un liquido, che si vuole immagazzinare per un "lungo" periodo di tempo in un serbatoio di stoccaggio opportuno. L'applicazione di calore ritrasformerebbe poi il liquido in gas, con un aumento di volume e pressione, sufficiente per alimentare una turbina e generare elettricità (cfr. [12]). Allo stato attuale, questi impianti non sono ancora abbastanza efficienti per essere implementati su larga scala.

1.3 Sistema Power-to-Gas

Come si è accennato al Paragrafo 1.2.3, esistono, non ancora a livello industriale, sistemi in grado di stoccare l'energia elettrica a basso prezzo, proveniente dai picchi di produzione delle sorgenti rinnovabili, nella forma di gas naturale sintetico. Ciò può avvenire secondo uno schema di sistema P2G (*Power-to-Gas*), comprendente vari step, con architettura integrata evidenziata in Figura 1.15.

Nello schema di Figura 1.15 sono presenti varie sigle, coi seguenti significati:

- FRNP = fonti rinnovabili non programmabili;
- SdA = sistema di accumulo;
- SdR = sistema di riconversione (del gas naturale, in energia).

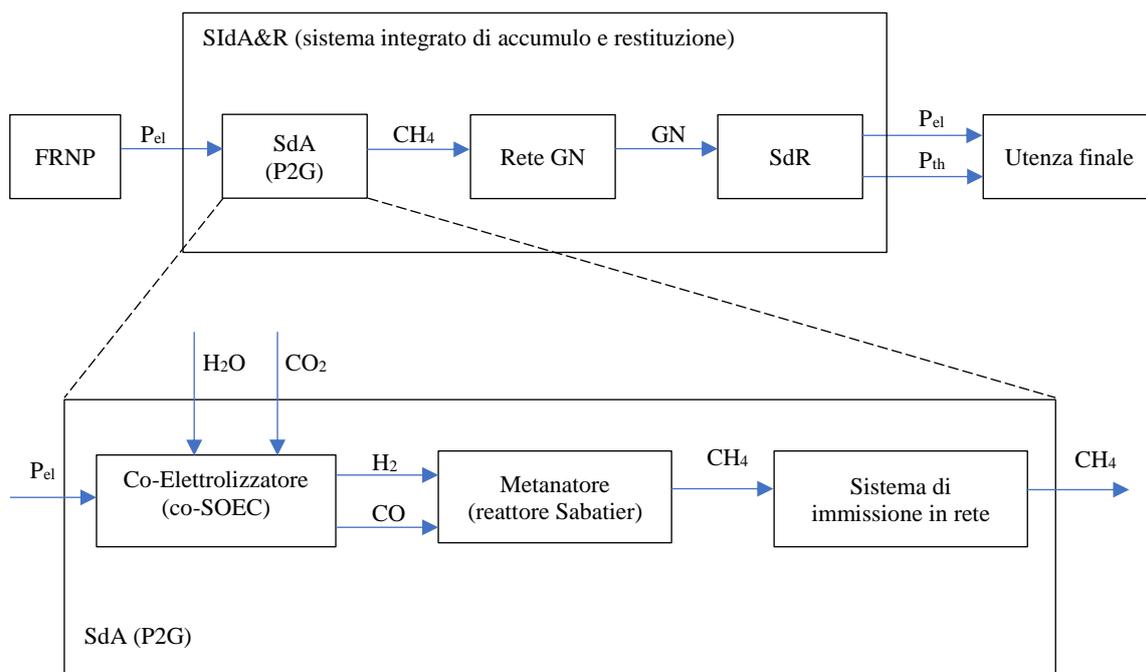


Figura 1.15: schema a blocchi del Sistema Integrato e del SdA *Power to Gas*

Il sistema di accumulo P2G in esame, come si può notare, è composto fondamentalmente da tre componenti: un co-elettrolizzatore, che, mediante reazioni chimiche di elettrolisi di acqua e anidride carbonica (cfr. Capitolo 2), converte le correnti di input (appunto acqua e anidride carbonica), in un syngas formato da idrogeno e monossido di carbonio, essenzialmente. Questo viene in seguito convogliato ad un metanatore (o reattore Sabatier), che, come suggerisce il nome stesso, favorisce la reazione di metanazione e permette di ottenere metano. Metano che va a costituire in larga parte il gas naturale uscente dal sistema, che, prima di essere inserito in rete, necessita di un sistema di immissione, con annessa pressurizzazione a 60 bar.

Come indicato in [5], una delle problematiche da considerare riguarda la qualità del gas prodotto, che deve contenere significative percentuali di metano, mentre potrebbe contenere altri gas; nel caso in cui si iniettasse direttamente l'idrogeno nella rete del gas naturale, l'alterazione delle proprietà chimico-fisiche del combustibile trasportato potrebbe avere ricadute negative sui sistemi di combustione. In generale, nella pratica industriale, si definiscono specifiche indicazioni di qualità del gas naturale; in particolare, per quanto riguarda la presenza di idrogeno contenuto nel gas naturale, si può ritenere accettabile una percentuale fino allo 0,5% in volume di H_2 (come indicato nella normativa [13]), soglia che consente di evitare malfunzionamenti nei dispositivi di combustione a valle.

Tra i punti di forza di questo sistema, vi è sicuramente l'impatto ambientale teoricamente nullo. L'elettrolisi è in effetti l'unico metodo di produzione di idrogeno su larga scala, non coinvolgente

l'immissione di gas inquinanti o climalteranti in atmosfera. A questo si aggiunge la possibilità di utilizzare l'anidride carbonica, magari proveniente dai sistemi di riconversione stessi. In questo modo si potrebbero realizzare impianti ad impatto complessivamente nullo. Il "prodotto finito" di un sistema P2G di questo tipo è gas naturale, che, oltre al poter essere immesso in rete e venduto, può anche essere utilizzato immediatamente come combustibile "pulito" in un ciclo motore; in assenza di ossidi di azoto e di zolfo, si avrebbe emissione di sola anidride carbonica. Quest'ultima dunque, in maniera circolare, potrebbe poi essere riutilizzata nel sistema di accumulo P2G. Un obiettivo di questo sistema, potrebbe dunque essere un'integrazione con un gruppo motore, nell'ottica di un sistema complessivo ideale ad emissioni inquinanti molto basse, al limite teorico nulle.

Bibliografia

- [1] Tecnologie Elettriche Innovative (per allievi Ingegneri Elettrici ed Energetici) – D. Fabiani
- [2] <https://www.terna.it/it-it/sistemaelettrico/statisticheeprevisionsi/datistatistici.aspx>
- [3] GLOBAL TRENDS IN RENEWABLE ENERGY INVESTMENT 2017 – Frankfurt School
- [4] <http://www.qualenergia.it/articoli/20171031-eolico-un-giorno-al-25-percento-mix-elettrico-europa-prezzi-super-negativi-germania>
- [5] Analisi delle prestazioni di un Sistema di Accumulo energetico alimentato da fonte rinnovabile e basato su: la generazione di H₂, l'utilizzo della CO₂, la conversione in CH₄ e l'immissione nella rete del gas naturale - M.A. Ancona, A. De Pascale, F. Melino
- [6] <http://www.energyhunters.it/sistemi-di-accumulo-di-energia-elettrica-classificazione-caratteristiche-vantaggi-e-svantaggi/>
- [7] L'accumulo di energia: tecnologie, applicazioni e attività di ricerca RSE - Claudio Bossi
- [8] Slides del corso "Tecnologie Elettriche Innovative" – Prof. D. Fabiani
- [9] Sistemi Energetici (Complementi) – M. Bianchi, F. Melino, A. Peretto
- [10] Il supercondensatore (L'eroe degli azionamenti elettrici) – ENEA
- [11] Studio di sistemi innovativi di accumulo termico – A. Miliozzi, G. M. Giannuzzi (ENEA)
- [12] <http://www.zerosottozero.it/2016/03/31/cryohub-allincrocio-tra-refrigerazione-rinnovabili-e-accumulo-di-energia/>
- [13] Allegato 11/A, specifica tecnica sulle caratteristiche chimico-fisiche e sulla presenza di altri componenti nel gas naturale e nel biometano

Capitolo 2 – Descrizione e modellazione del sistema

2.1 Componenti

In questo secondo capitolo si esamineranno le caratteristiche generali dei componenti del sistema P2G, per poi passare alla loro modellazione matematico-fisico-chimica tramite software, e infine alla descrizione dei parametri prestazionali, utili a valutare, sotto vari aspetti, sistemi di questo tipo.

Si è visto nel Capitolo 1 come il sistema di accumulo *Power-to-Gas* oggetto di questo lavoro sia costituito essenzialmente da tre componenti (cfr. Figura 2.1):

- 1) Co-elettrolizzatore (co-SOEC): utilizza la potenza elettrica proveniente da un generatore a fonte rinnovabile, per produrre, a partire da acqua e anidride carbonica (riscaldate fino a una certa temperatura), un flusso di idrogeno e monossido di carbonio;
- 2) Metanatore (reattore Sabatier): converte il flusso di idrogeno e monossido di carbonio, prodotto dal Co-elettrolizzatore, in un flusso di metano (sintetico);
- 3) Sistema di immissione del gas prodotto, nella rete di distribuzione del gas naturale.

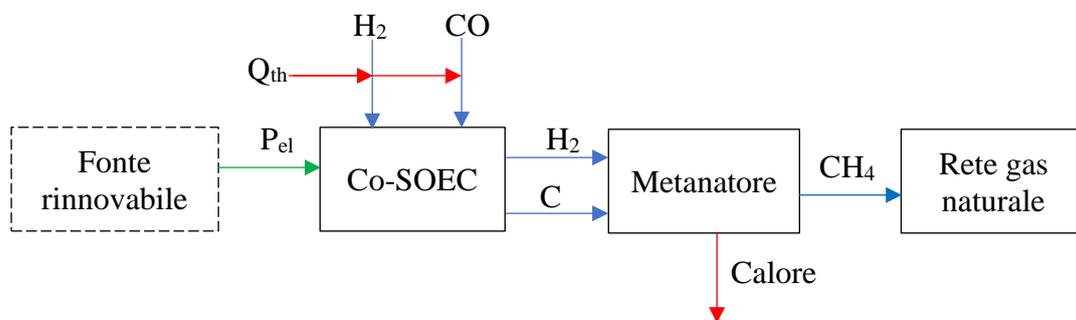


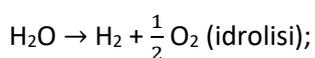
Figura 2.1: schema a blocchi del sistema

Le caratteristiche funzionali ed operative di questi sottosistemi, con particolare attenzione ai primi due componenti, saranno descritte nei successivi paragrafi; successivamente a questi ultimi, sarà mostrata, si ripete, la modellazione fisico-matematica implementata per la simulazione di questo sistema, attraverso l'utilizzo del software commerciale *Aspen HYSYS*.

2.2 Co-elettrolizzatore

Come co-elettrolizzatore, o co-SOEC, si intende un reattore chimico basato sul meccanismo dell'elettrolisi. Con la sigla SOEC si indica il nome esteso di *Solid Oxide Electrolysis Cell*, mentre il "co" sta a denotare che avvengono contemporaneamente due reazioni di elettrolisi differenti: oltre all'elettrolisi dell'acqua (idrolisi), ha luogo anche quella dell'anidride carbonica.

I componenti base del co-elettrolizzatore sono due elettrodi (catodo e anodo) e l'elettrolita interposto. Le decomposizioni di acqua e anidride carbonica avvengono dunque, ciascuna, attraverso due reazioni parziali agli elettrodi, separati dall'elettrolita, responsabile della conduzione ionica. Le reazioni complessive sono le seguenti, rispettivamente per l'acqua e per l'anidride carbonica:



Esistono svariate tecnologie per realizzare sistemi di elettrolisi, classificabili sulla base dell'elettrolita utilizzato per la conduzione di ioni tra anodo e catodo. Si distingue tra elettrolizzatori *alcalini*, a *membrana polimerica* (anche indicati come PEM, o *Proton Exchange Membrane*) o *ad ossidi solidi* (SOEC, o *Solid Oxide Electrolysis Cell*). Nella Tabella 2.1 -proveniente da [1] - sono riportate alcune caratteristiche delle tre tipologie di elettrolizzatori, contraddistinti da livelli di temperatura differenti. In particolare, si può distinguere tra elettrolizzatori funzionanti a bassa temperatura (alcalini e PEM) ed elettrolizzatori ad alta temperatura (SOEC).

Tabella 2.1: tipologie di elettrolizzatori e le loro caratteristiche principali

	Alcalini (KOH)	Polimerici (PEM)	Ad ossidi solidi (SOEC)
Elettrolita	KOH	Membrana polimerica (Nafion)	Materiale ceramico Ni/YSZ
Portatori di carica	OH, K ⁺	H ⁺	O ²⁻
Alimentazione	H ₂ O (liq)	H ₂ O (liq)	H ₂ O (gas)
Temperature di esercizio [°C]	~80	~80-100	600-1000

Gli elettrolizzatori attualmente i più usati e meno costosi, risultano essere quelli alcalini, che, per contro, sono limitati dalla non elevata efficienza di conversione, assestantesi tra il 50 e il 70%: necessitano dunque di un maggior dispendio di energia elettrica in ingresso.

Ricorrendo alla tecnologia PEM, si utilizza una membrana polimerica interposta fra i due elettrodi, assolvente le funzioni di conduttore per i protoni, di separazione dei gas prodotti e di isolamento elettrico dei contatti. Rispetto agli elettrolizzatori alcalini, si ha una riduzione delle dimensioni fisiche della cella, inoltre l'elettrolita polimerico permette di operare con pressioni superiori a quella atmosferica. La membrana solida presenta poi una bassa permeabilità ai gas, consentendo in tal modo la generazione di idrogeno ad altissimo grado di purezza, fattore di grande importanza per un eventuale utilizzo a valle, all'interno di sistemi di *Fuel Cells*, ad esempio, per la riconversione dell'idrogeno in energia elettrica. Tuttavia, questi elettrolizzatori risultano ancora molto costosi, essenzialmente a causa del tipo di catalizzatori impiegati (anche il costo del Nafion non è indifferente). Le efficienze di conversione si discostano poco dai valori conseguibili con la tecnologia di tipo alcalina.

2.2.1 SOEC: tecnologia, funzionamento e curva di polarizzazione

Nonostante alcuni vantaggi degli elettrolizzatori a bassa temperatura, come la loro relativa maturità in termini di sviluppo tecnologico, il rendimento energetico non elevato (per via dell'elevatissima potenza elettrica in ingresso necessaria) motiva l'interesse verso soluzioni di diversa tecnologia, basate sul funzionamento ad alta temperatura. Come noto dalla termodinamica dell'elettrochimica, per separare idrogeno e ossigeno da una mole di acqua, a 25°C e 1 atm (condizioni standard), è necessaria una tensione V_s pari a circa 1.23 V (potenziale -reversibile- di cella in condizioni standard). Il voltaggio varia a seconda della temperatura applicata durante la reazione. Questo ragionamento consegue all'*equazione di Nernst*, valida per processi reversibili, per la quale:

$$V_0 = V_s - \frac{R_0 T}{n F} \ln \frac{a_p}{a_r}, \text{ dove:}$$

$V_0 = V_0(T)$ = potenziale di cella, alla generica temperatura T [V];

V_s = potenziale di cella in condizioni standard [V];

R_0 = costante universale dei gas $\approx 8,314$ J/(mol K) ;

n = numero di moli [mol];

F = costante di Faraday = 96486 C/mol;

a_p = prodotto delle attività dei prodotti di reazione, ciascuna avente per esponente un numero pari al coefficiente stechiometrico del corrispondente prodotto [-];

a_r = prodotto delle attività dei reagenti, ciascuna avente per esponente un numero pari al coefficiente stechiometrico del corrispondente reagente [-].

OSSERVAZIONE: nel caso della reazione di idrolisi, con acqua allo stato di gas ideale, si possono rimpiazzare le attività di reagenti e prodotti, con le proprie pressioni parziali; si ha:

$$V_0 = V_s - \frac{R_0 T}{n F} \ln \frac{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}}$$

Il valore di V_s è dato dalla relazione:

$$V_s = \frac{-\Delta G^\circ}{n F}, \text{ essendo:}$$

ΔG° = energia libera di Gibbs di reazione, in condizioni standard (tabulata per le varie reazioni, con valori sperimentali) [J].

Si nota dunque dall'equazione di Nernst che, generalmente, aumentando la temperatura operativa, diminuisce il potenziale di cella, quindi la tensione necessaria a separare idrogeno e ossigeno.

Bisogna inoltre considerare che per una reazione di elettrolisi a temperature maggiori di 100°C, la richiesta di energia del sistema sarà minore, rispetto al caso di temperature inferiori a 100°C, in quanto il reagente -acqua- viene alimentato allo stato fisico di vapore e non di liquido, necessitando così di minor apporto termico dall'esterno. All'aumentare ulteriore della temperatura del processo oltre i 100°C (cfr. Figura 2.2, proveniente da [1]), l'energia libera di Gibbs (dunque il lavoro elettrico) richiesta idealmente dalla reazione è decrescente, mentre aumenta la richiesta di calore (reazione endotermica), ma l'entalpia di reazione (energia totale richiesta) rimane pressoché immutata. Il calore può essere fornito effettivamente dall'esterno (in modalità "endotermica"), oppure dalle dissipazioni interne della cella elettrochimica, se questa è operata in modalità "termo-neutra" (l'energia elettrica in alimentazione, in eccesso rispetto al potenziale ideale, genera dissipazioni pari al calore richiesto) o in modalità "esotermica" (corrispondente ad un eccesso di energia elettrica fornita, rispetto all'entalpia di reazione).

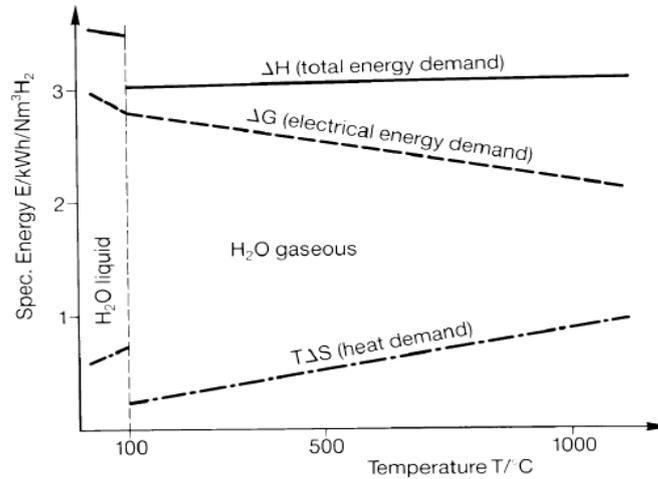


Figura 2.2: termodinamica delle celle elettrolitiche in funzione della temperatura

Gli elettrolizzatori ad alta temperatura, che sono attualmente in fase di sviluppo, rappresentano una soluzione estremamente promettente di conversione elettricità-idrogeno. Vengono spesso indicati con HT (*high temperature*) *electrolyser* o, più semplicemente, con l'acronimo SOEC, significante, si ripete, *Solid Oxide Electrolysis Cell*. Si parla dunque di una cella di elettrolisi avente come elettrolita un ossido allo stato solido. Le SOEC si fondano pertanto sull'impiego di elettroliti realizzati con materiali ceramici, ad esempio a base di ossidi di zirconio stabilizzati con ittrio (YSZ), mentre gli elettrodi sono costituiti da materiali conduttori porosi. Ad ogni modo, i materiali impiegati consentono di funzionare a temperature comprese tra i 600 ed i 1000 °C.

L'alta temperatura caratteristica degli elettrolizzatori di tipo SOEC, accelera le reazioni, riduce le dissipazioni d'energia dovute alla polarizzazione degli elettrodi e può quindi consentire di incrementare l'efficienza complessiva η del sistema; si potrebbero realisticamente raggiungere efficienze di conversione dell'elettricità in idrogeno superiori al 90% e teoricamente prossimi al 100%. Si ha appunto:

$$\eta = \frac{V_0 I}{V(I) I}, \text{ con:}$$

$V(I)$ = tensione reale di cella (funzione dell'intensità di corrente) [V];

I = intensità di corrente, che si scorre nel circuito della cella [A].

Per la tensione reale di cella, vale l'espressione:

$$V(I) = V_0 + V_{\text{act}} + V_{\text{ohm}} + V_{\text{conc}}, \text{ dove:}$$

V_{act} = perdite di attivazione [V]; sono dovute alla cinetica chimica delle reazioni di elettrolisi e forniscono un contributo significativo, in particolare, a basse densità di corrente;

V_{ohm} = perdite ohmiche [V]; dipendono dalla resistenza alla conduzione degli ioni attraverso l'elettrolita e degli elettroni attraverso gli elettrodi. Tale potenziale cresce linearmente con la densità di corrente e può essere determinato tramite la legge di Ohm;

V_{conc} = perdite per concentrazione [V]; sono causate dalla resistenza al trasporto delle specie reagenti, che si avvicinano all'interfaccia elettrodo-elettrolita per far avvenire la reazione, e dei prodotti, che si allontanano da tale interfaccia; la differenza di velocità tra le specie coinvolte nella reazione e gli elettroni danno luogo a dei gradienti di concentrazione attorno all'elettrodo, che causano appunto tali perdite. Il contributo delle perdite per concentrazione risulta dominante all'aumentare della densità di corrente.

Si riporta il grafico di Figura 2.3 [1] per esplicitare la presenza delle perdite, a varie temperature. Tale grafico è detto *curva di polarizzazione*, e riporta il potenziale reale di cella, in funzione della densità di corrente totale.

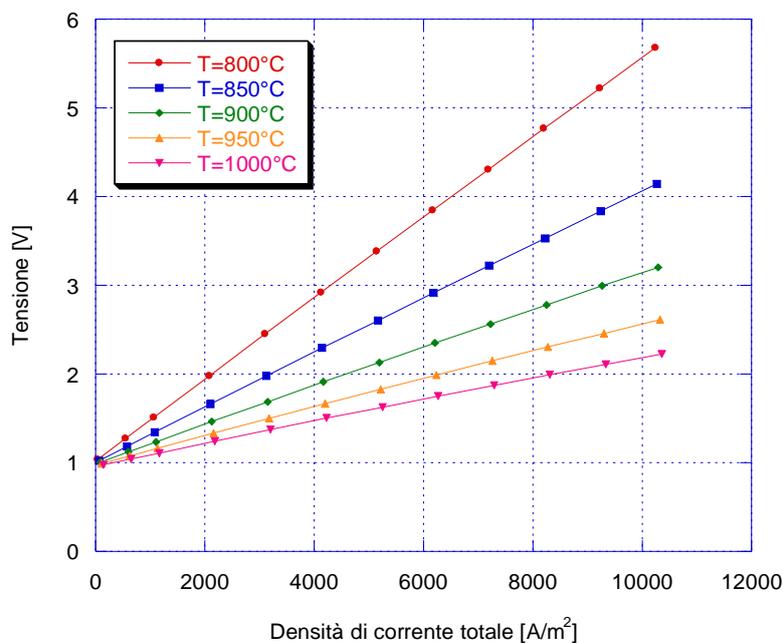


Figura 2.3: curve di polarizzazione di una cella elettrolitica, a diverse temperature di funzionamento

La densità di corrente totale richiesta dall'elettrolizzatore, comprensiva quindi delle perdite, si calcola come:

$$J_{tot} = J \left[1 + \frac{R_i}{R_L} \left(1 + \frac{V}{V_{act} + V_{ohm} + V_{conc}} \right) \right], \text{ essendo:}$$

J = densità di corrente ideale [A/m²];

R_i = resistenza interna, rappresentante i tre tipi di perdite descritti [Ω];

R_L = resistenza esterna, o di *leakage*, rappresentante perdite di corrente per resistenze secondarie (in parallelo) che si verificano durante il funzionamento dell'elettrolizzatore [Ω].

La curva di polarizzazione del SOEC rappresenta il luogo dei possibili punti di funzionamento nel piano (V- J_{tot}), per assegnate condizioni di design.

Si osserva dalla figura 2.3 che, all'aumentare della temperatura di esercizio del SOEC, la tensione elettrica in alimentazione si riduce, per assegnata densità di corrente elettrica. Per data superficie di cella e dato numero di celle, la potenza assorbita aumenta con l'aumento della tensione applicata e della corrente che attraversa la cella. Un aumento della densità di potenza è ovviamente indice di un maggiore carico specifico ma anche di una maggiore sollecitazione sui materiali del SOEC, a seguito dell'aumento delle dissipazioni di energia prodotte dalle perdite esaminate. Per contro, a basse densità di corrente sono necessarie più celle e/o dimensioni maggiori di cella, per ottenere una assegnata potenza. Il punto di funzionamento di *design* deve essere scelto tenendo conto di questi aspetti contrastanti.

La definizione del punto di progetto può essere effettuata (negli studi [1] e [2] ad esempio) considerando il funzionamento dell'elettrolizzatore in condizioni *termo-neutre*. In tal caso, si assume che il punto di funzionamento a carico nominale corrisponda ad una condizione di scambio netto di calore con l'esterno nullo: si suppone che il calore generato per dissipazione della corrente interna all'elettrolizzatore stesso sia pari al calore richiesto dalla reazione di elettrolisi.

L'espressione della densità di corrente J_{tot} consente di calcolare, mediante la legge di Faraday, la corrispondente portata molare di idrogeno prodotto:

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{J_{tot} A_{tot}}{2 F} .$$

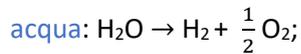
2.2.2 Co-SOEC: reazioni e confronto

Se al posto di una cella di elettrolisi, si volesse studiarne una di co-elettrolisi, bisognerebbe indubbiamente considerare, oltre alla reazione di idrolisi dell'acqua, anche la reazione di elettrolisi dell'anidride carbonica. Le reazioni di elettrolisi sono le seguenti:

- Catodo (si riduce, acquisendo elettroni) → **acqua**: $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^-$
→ **anidride carbonica**: $CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + O^-$
- Anodo (si ossida, perdendo elettroni): $2O^- \rightarrow O_2 + 4e^-$

Si può constatare come, per l'acqua, le reazioni siano esattamente le stesse che caratterizzano la SOFC (cfr. Paragrafo 1.2.3), con verso logicamente opposto (a meno dei coefficienti stechiometrici della reazione anodica, che in questo caso "bilancia" due reazioni catodiche).

Le reazioni complessive di elettrolisi saranno dunque:



Ovviamente in una cella semplicemente di tipo SOEC, non avviene la reazione di riduzione dell'anidride carbonica, non essendo questa presente. Il funzionamento schematico di una SOEC è riportato in Figura 2.4 [1].

Anche in questo caso, conseguentemente alla legge di Faraday, si possono esprimere la portata molari di idrogeno e monossido di carbonio prodotti (\dot{n}_R , dove il pedice R denota le specie reattive), uguali peraltro a quelle di acqua e anidride carbonica consumate:

$$\dot{n}_R = \frac{J_{\text{tot}} A_{\text{tot}}}{n_e F} \text{ [mol/s]},$$

dove con n_e si indica il numero di elettroni (uguale a 2 sia nell'elettrolisi dell'acqua, sia in quella dell'anidride carbonica).

Si può inoltre scrivere l'espressione della portata molare prodotta/consumata come:

$$\dot{n}_R = CR \dot{n}_{\text{in}}, \text{ essendo:}$$

$$\dot{n}_{\text{in}} = \text{portata molare totale in ingresso [mol/s];}$$

$CR = \textit{conversion ratio}$ (rapporto, o rendimento, di conversione), dunque rapporto tra portata molare che effettivamente reagisce e portata molare in ingresso [-].

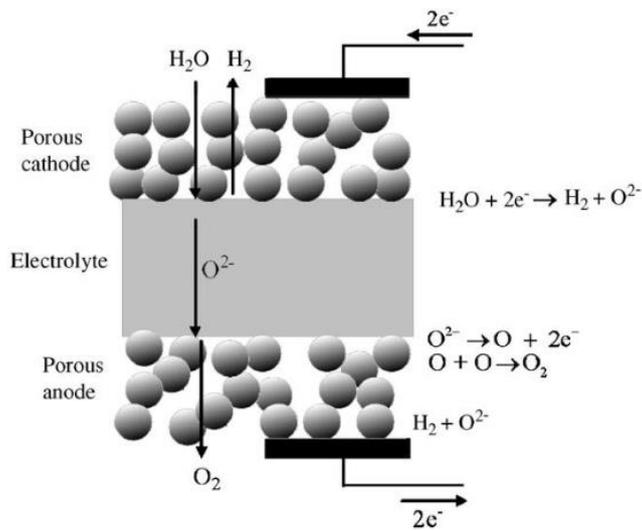


Figura 2.4: rappresentazione schematica del funzionamento di una cella SOEC

Si riporta ora in Figura 2.5, per un confronto, una geometria possibile, assialsimmetrica, per una cella di tipo co-SOEC [3].

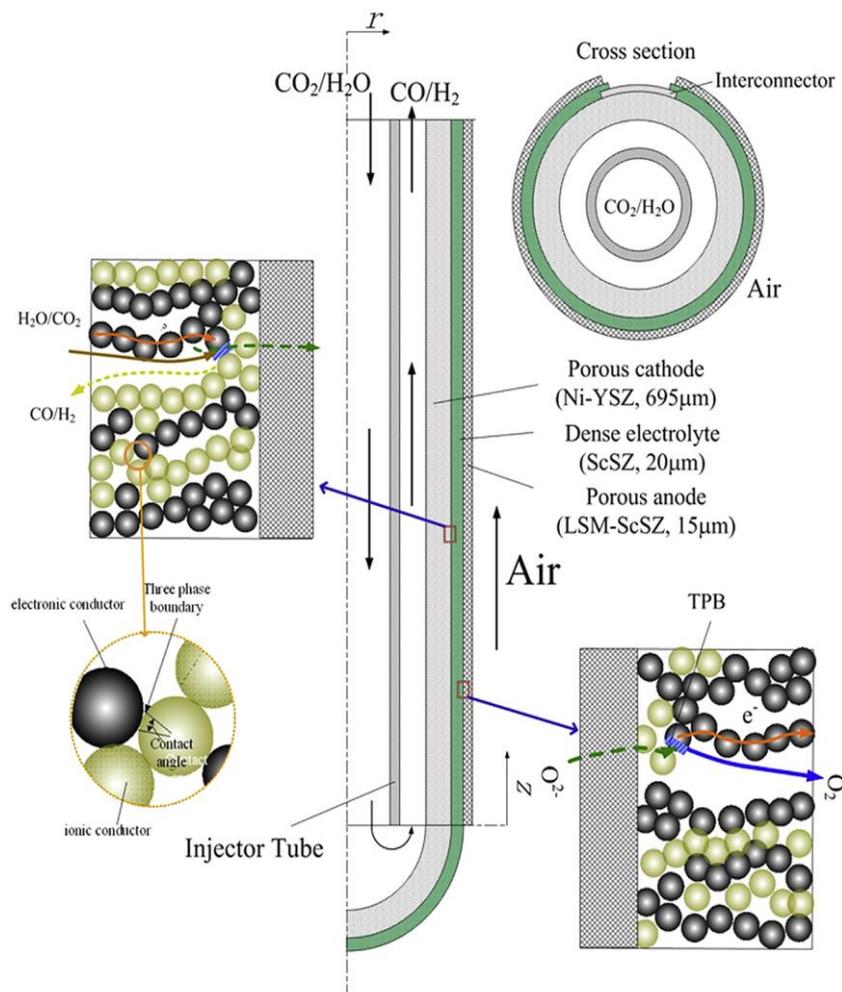
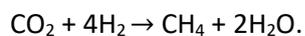
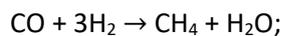


Figura 2.5: architettura di una cella di tipo co-SOEC

2.3 Metanatore

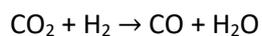
Il processo di metanazione consiste nella conversione di una miscela di gas, contenente idrogeno e anidride carbonica, in metano; si tratta di un noto processo chimico (descritto per la prima volta da Sabatier nel 1902, come riportato in [1]) che può svilupparsi all'interno di un apposito reattore, sotto opportune condizioni.

Le seguenti reazioni generali tra idrogeno e anidride carbonica, dette reazioni di *metanazione* -o di *Sabatier*- sono utilizzabili per descrivere macroscopicamente il processo che porta ai prodotti metano ed acqua:

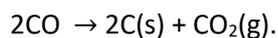
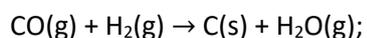


Si noti come la prima reazione di metanazione sia esattamente l'inversa della reazione di *steam reforming* (cfr. Paragrafo 1.2.3).

Oltre alle reazioni di Sabatier, ha possibilità di verificarsi anche la reazione di *shift inverso*:



Come riportato in [2], possono poi aver luogo le seguenti *reazioni di Boudouard*:



Queste reazioni portano alla deposizione di carbonio sugli elettrodi in Ni-YZS, dato che il nickel costituisce un buon catalizzatore per questo processo. La deposizione di carbonio è negativa, dal momento che riduce l'area del catalizzatore e l'abilità del metanatore di conseguire le reazioni volute. Il medesimo carbonio può inoltre intasare i pori degli elettrodi, ostacolando la diffusione dei reagenti attraverso di essi.

Il processo di metanazione non avviene spontaneamente, ma è tecnicamente possibile in presenza di un catalizzatore metallico, tipicamente a base di rutenio, nickel, cobalto, rodio o ferro.

Le reazioni di metanazione sono fortemente esotermiche e non risultano termodinamicamente favorite alle alte temperature; come si può osservare nel grafico in Figura 2.6 [1] – basato su un metanatore alimentato da un *syngas* in uscita da un SOEC, opportunamente raffreddato - il *range* ottimale di funzionamento del reattore Sabatier, in termini di massima produzione di metano, è compreso tra i 250°C e i 400°C. Si nota che a più basse temperature la resa teorica all'equilibrio sarebbe

superiore, ma in tal caso la velocità di reazione sarebbe molto bassa. La resa in metano del reattore è influenzata anche dalla pressione di esercizio, come evidente in Figura 2.7 (riscontrabile anch'essa in [1], basata anch'essa su un metanatore alimentato coi prodotti di uscita dal SOEC). Risulta ragionevole estendere queste considerazioni anche al caso di un metanatore alimentato in ingresso dalla corrente in uscita da un co-SOEC.

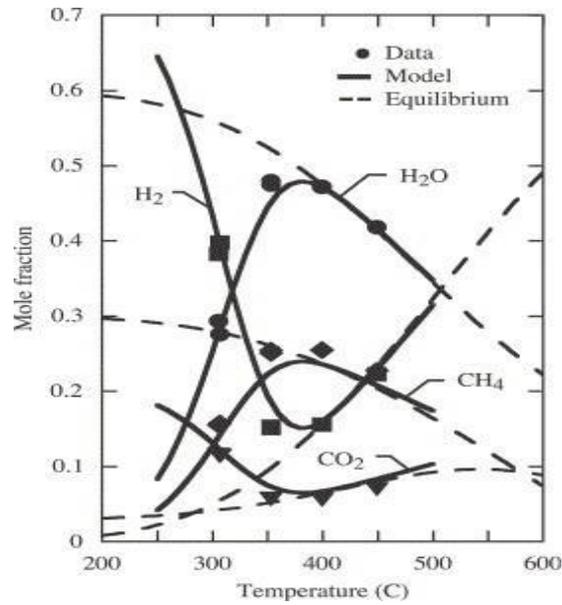


Figura 2.6: Effetto della temperatura sui prodotti di un reattore Sabatier

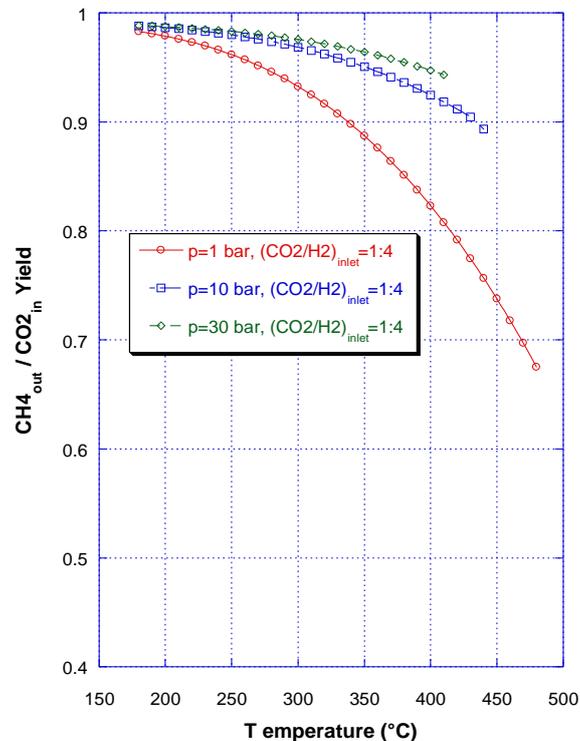


Figura 2.7: Effetto della pressione sulla produzione di CH₄ dalla reazione all'equilibrio

Esistono svariate filosofie concettuali per realizzare un metanatore, tuttavia l'unica avente già una certa maturità e applicazioni, è la *tecnologia a letto fisso*. In Tabella 2.2 sono riportate le diverse tecnologie attualmente disponibili sul mercato.

Tabella 2.2: tecnologie di metanazione attualmente disponibili sul mercato

Sviluppatore	Concetto	Nome tecnologia
Air Liquide (precedentemente Lurgi)	2 reattori a letto fisso adiabatici con ricircolo dei gas e refrigerazione intermedia	Metanazione Lurgi
Haldor Topsøe	3-4 reattori a letto fisso adiabatici con ricircolo dei gas e refrigerazione intermedia	TREMP
Clariant and Foster Wheeler	3 reattori a letto fisso con iniezione di vapore e senza ricircolo dei gas	Vesta
Johnson Matthey (Davy Technologies)	3 reattori a letto fisso adiabatici con ricircolo dei gas e refrigerazione intermedia	HICOM
Linde	1 reattore a letto fisso isoterma con scambiatore di calore integrato	Reattore isoterma Linde

Il concetto di metanazione, proveniente dalla compagnia danese Haldor Topsøe, detto TREMP (*Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation*) è un processo consistente in 3-4 reattori a letto fisso (cfr. Figura 2.8), fondato su un funzionamento ad alta temperatura (comunque inferiore a 700°C).

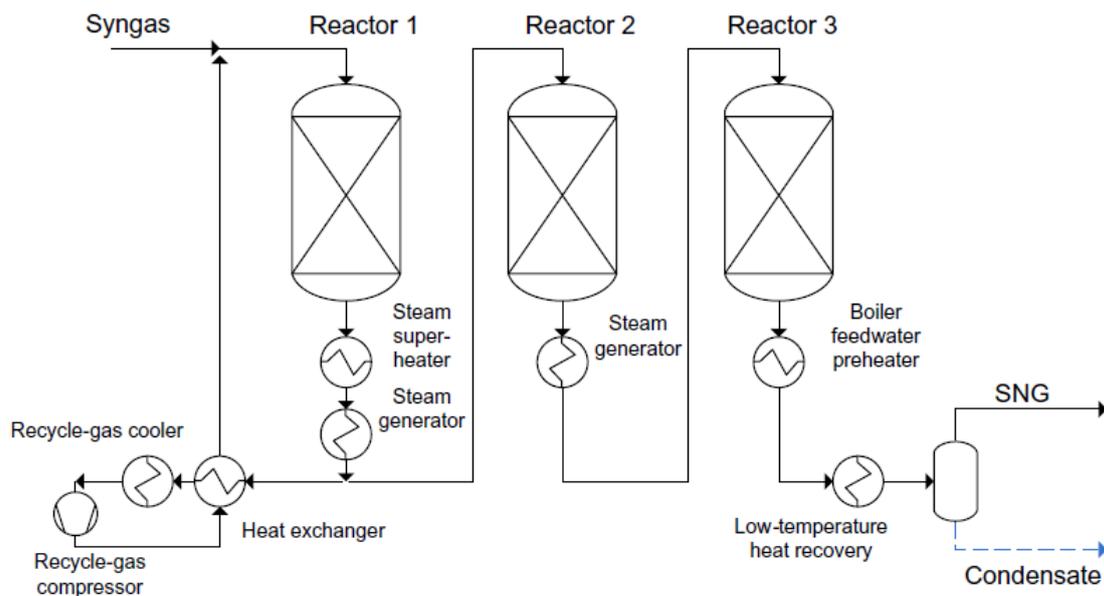


Figura 2.8: schematizzazione di un metanatore di tipo TREMP

2.4 Modellazione

Il comportamento del sistema di accumulo *Power-to-Gas* descritto in precedenza è stato simulato, mediante l'implementazione di un modello fisico-matematico semplificato, finalizzato alla stima delle prestazioni ottenibili, tenendo conto dei bilanci di materia ed energia che avvengono all'interno dei componenti del sistema stesso. Il modello sviluppato si compone di un sotto-modello relativo all'elettrolizzatore di tipo SOEC, di un sotto-modello relativo al metanatore, nonché di un sotto-modello rappresentante la fase di compressione del *syngas* -necessariamente presente a monte dell'immissione in rete - che saranno illustrati nei successivi paragrafi. Si può osservare in Figura 2.9, come anticipazione, un'architettura semplificata dell'intero modello.

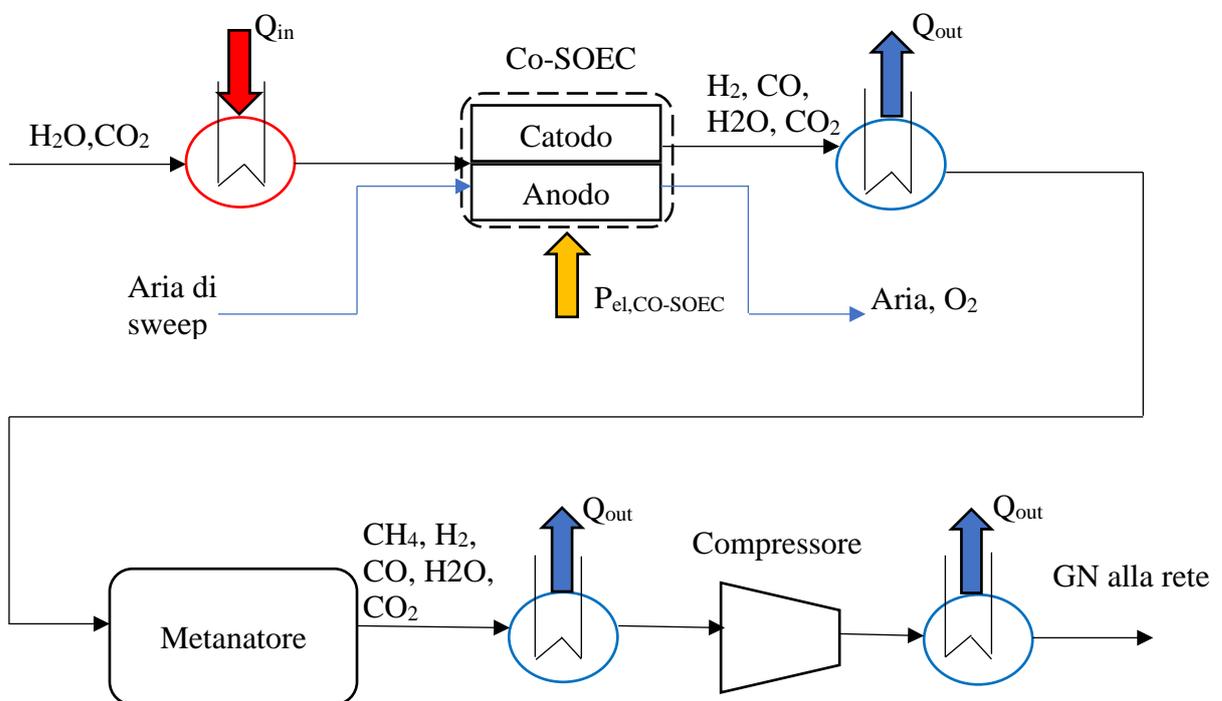


Figura 2.9: schema semplificato dell'impianto complessivo

2.4.1 Caratteristiche generali del modello del co-SOEC

Il modello fisico-matematico implementato per simulare il co-elettrolizzatore in esame ha l'obiettivo di stimare le quantità di idrogeno e monossido di carbonio prodotte, note la portata e la composizione del flusso di alimentazione, la potenza elettrica in ingresso – assunta proveniente da fonti rinnovabili, ma questo è irrilevante ai fini del modello- e noti i parametri operativi caratteristici del co-SOEC stesso, quali temperatura e pressione di esercizio.

Nella Figura 2.10 è possibile inquadrare uno schema semplificato e compatto del co-elettrolizzatore, con i propri *input* e *output*.



Figura 2.10: modello compatto del co-SOEC

Come riportato in [1], sono assunte le seguenti ipotesi alla base del modello:

- si considera un approccio di modellazione a parametri concentrati zero-dimensionale (il componente co-SOEC viene modellato come una *black box* avente correnti di massa e di energia d'ingresso e di uscita; non si considerano le dimensioni fisiche delle sezioni di passaggio delle correnti);
- il sistema presenta due sezioni d'ingresso dei fluidi e due di uscita, relative ai due comparti interni dell'elettrolizzatore, anodico e catodico, come si può osservare in Figura 2.11 (proveniente da [4]);
- si alimenta il catodo della cella con acqua pura e anidride carbonica; l'idrogeno e il monossido di carbonio prodotti vengono evacuati dal comparto catodico, assieme all'acqua e all'anidride carbonica che non hanno reagito – queste fanno parte del *syngas* in uscita dal catodo del co-SOEC, anche se non esplicitate in Figura 2.11); l'ossigeno viene espulso al comparto anodico.
- si suppone che i prodotti gassosi all'anodo (ossigeno) vengano convogliati esternamente da un flusso d'aria di *sweep*;
- i reagenti ed i prodotti delle reazioni si considerano, nelle sezioni di ingresso/uscita, alla temperatura e alla pressione interna del co-SOEC;
- le proprietà dei fluidi entranti e uscenti vengono valutate assumendo l'ipotesi di gas ideali;
- si fa riferimento ad un elettrolizzatore ad ossidi solidi di tipo *electrolyte-supported*, in cui cioè lo spessore dell'elettrolita solido è prevalente rispetto agli spessori dei due elettrodi (tale configurazione sembra attualmente più indicata per il funzionamento ad alta temperatura);
- il sistema co-SOEC, nel punto di funzionamento di progetto, si trova in condizione di termoneutralità;
- il co-SOEC opera in condizioni stazionarie (non vengono considerate variazioni nel tempo delle grandezze fisiche, trascurando eventuali fenomeni transitori).

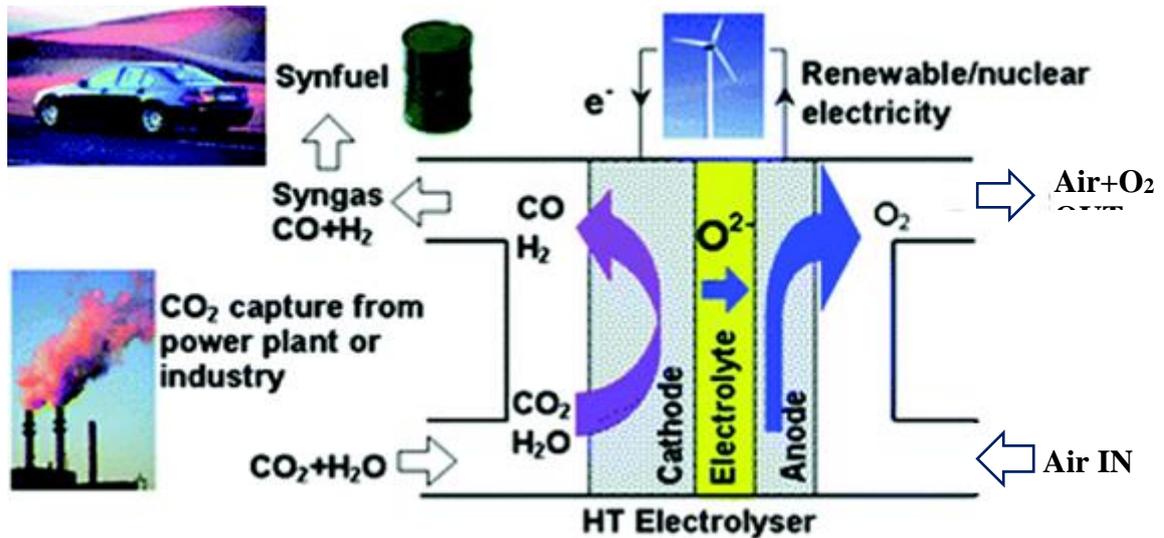


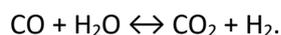
Figura 2.11: schema semplificato del co-SOEC evidenziante le sezioni d'ingresso/uscita considerate

I principali dati di *input* da inserire nel modello del co-SOEC, da inserirsi in numero necessario a rendere il problema numerico in forma chiusa, comprendono:

- portata e composizione della corrente in ingresso;
- potenza elettrica di alimentazione;
- temperatura interna di esercizio;
- pressione interna di esercizio
- *conversion ratio* relativo ad acqua e anidride carbonica;
- coefficiente dell'aria di *sweep*, pari al rapporto tra l'O₂ in uscita e l'O₂ in ingresso al comparto anodico.

Gli *output* sono invece i vari valori mancanti, quali le portate e composizioni delle correnti in uscita, nonché il bilancio dei flussi termici.

Il modello del co-SOEC viene implementato utilizzando tre blocchi, concettualmente visualizzabili in Figura 2.12, di cui il primo e il terzo rappresentano fittizi *reattori di equilibrio*, in cui avviene la reazione di *shift*, reazione di equilibrio, tale che:



Il secondo rappresenta invece un *reattore di conversione*, nel quale avvengono le vere e proprie reazioni di elettrolisi, con un rateo di conversione assunto pari a 0,8.

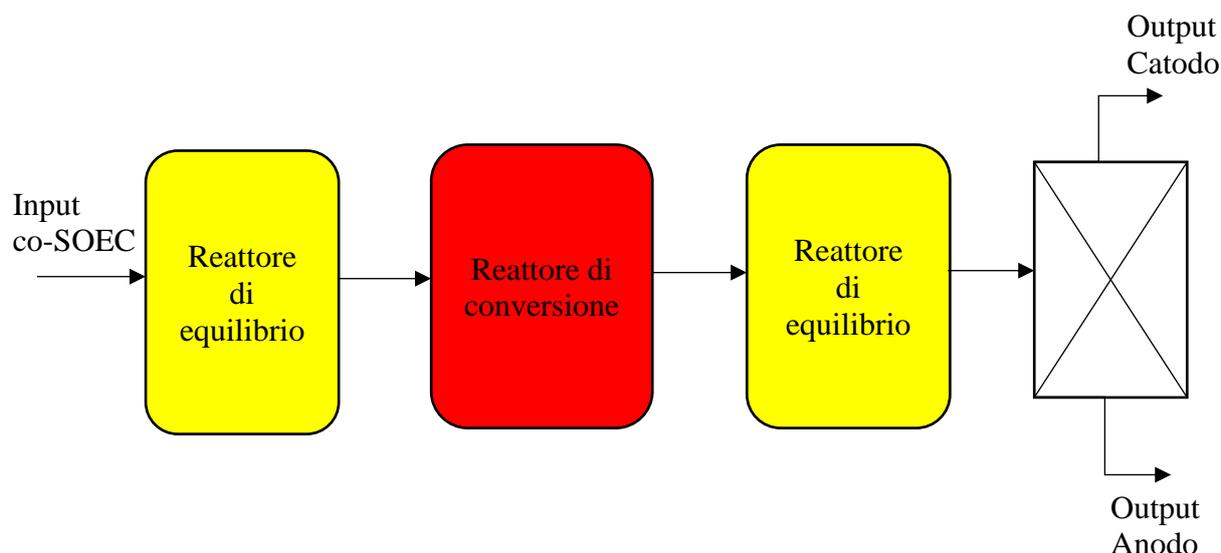


Figura 2.12: modello semplificato del co-SOEC

Si nota dalla Figura 2.12 che la ripartizione degli *output* relativi al co-SOEC – ossigeno all’anodo e il resto della corrente al catodo – è schematizzata tramite un separatore fittizio.

2.4.2 Modello Aspen HYSYS del co-SOEC

I calcoli e i vari *layout* sono realizzati tramite il software commerciale Aspen HYSYS, un simulatore di processi ingegneristico-chimici, atto alla modellazione matematica dei medesimi.

Entrando nel dettaglio, viene presentato, per figure successive e rispettivi commenti, il modello della prima parte dell’impianto base complessivo, fino all’uscita del *syngas* che, in seguito, andrà ad alimentare il metanatore.

La Figura 2.13 mostra la fase di riscaldamento iniziale delle due *correnti iniziali separate*, di acqua e di anidride carbonica; inizialmente si riscaldano quindi le due correnti, da 25°C a 100°C (in modo che l’acqua vaporizzi completamente), dopodiché saranno miscelate e nuovamente riscaldate, fino a 850°C, che sarebbe la temperatura di funzionamento scelta per il co-SOEC. Tutto questo si suppone avvenga a pressione costante pari a 1 bar.

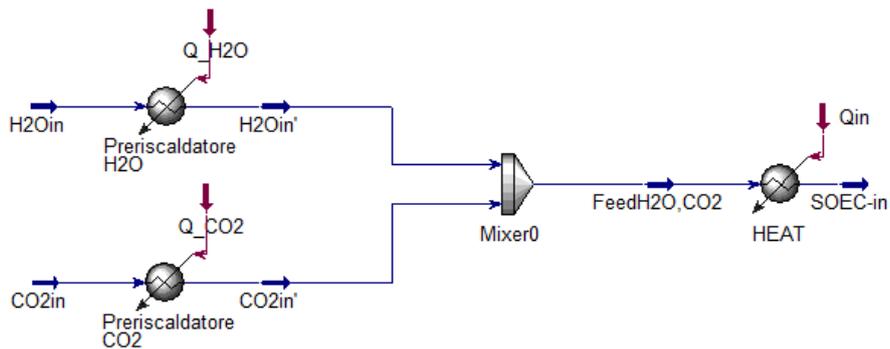


Figura 2.13: riscaldamento correnti di ingresso (Aspen HYSYS)

Le portate di acqua e anidride carbonica sono rispettivamente l'80% e 20% della corrente complessiva. La percentuale delle due specie è stata scelta in base ad analisi parametriche precedenti in modo da avere la massima frazione molare di metano nella corrente in uscita dal sistema complessivo. Il valore numerico di tali portate è stato calcolato a parte, in modo da avere una potenza P alimentante il co-SOEC ("CO-electro" in Figura 2.14) pari a 1 MW. Ciò è stato possibile con l'ausilio di un opportuno blocco "Adjust", avente il compito di regolare la portata in ingresso, in modo da avere come *target variable* una potenza appunto di 1 MW. Come risultato si è ottenuta una portata molare di 14,12 kmol/h per l'acqua e di 3,53 kmol/h per l'anidride carbonica.

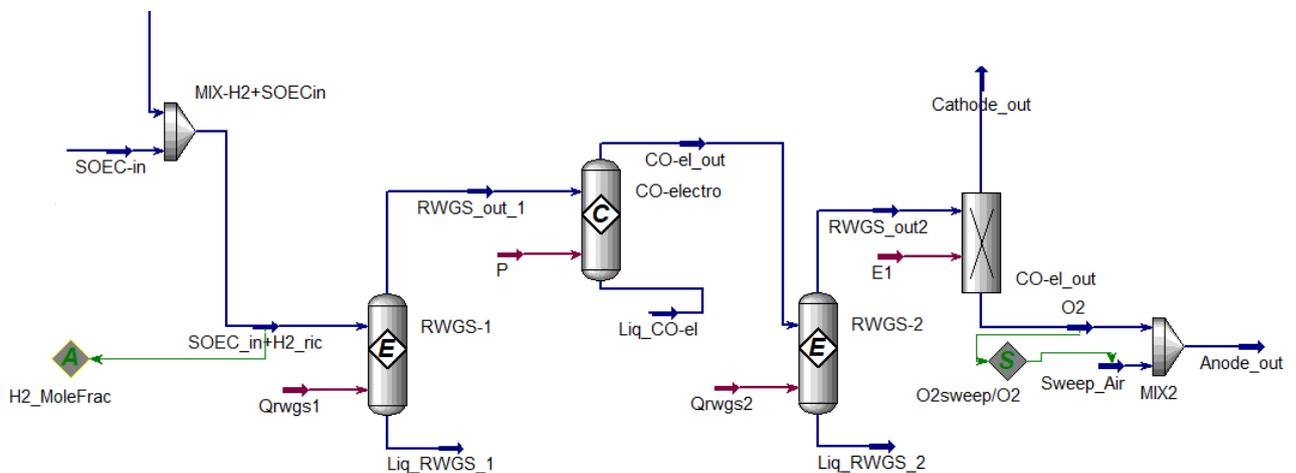


Figura 2.14: modello del co-SOEC (Aspen HYSYS)

Nella Figura 2.14 è descritta quindi la parte successiva dell'impianto. La corrente di acqua e anidride carbonica riscaldata viene mescolata all'idrogeno ricircolato, pari al 5% molare della corrente in ingresso al co-SOEC (utile ad evitare l'ossidazione degli elettrodi). Si noti che il modello del co-elettrolizzatore ricalca lo schema di Figura 2.12. È presente un blocco "Set", avente come variabile

target la massa molare di aria di *sweep*, da regolare in base alla portata di ossigeno in uscita dal separatore fittizio, in modo da avere un rapporto: $\frac{O_{2,sweep}}{O_2} = 2$.

Il flusso uscente dal catodo segue poi il percorso osservabile in Figura 2.15. Si ha un separatore atto a dividere l'idrogeno dalla restante corrente di *syngas*; ciò è reso possibile grazie ad un regolatore "Set" abbinato al regolatore "Adjust" presente in Figura 2.14. Il "Set" ha come variabile *target* la portata in massa di idrogeno ricircolato, regolata in base alla portata in massa di idrogeno ("H2"): si setta l'equazione $y=Mx$, corrispondendo y all'idrogeno ricircolato, e x all'idrogeno "H2". Il moltiplicatore M è calcolato dal blocco "Adjust" di Figura 2.14 – è scelto appunto come "Adjusted variable" - dove, come "target variable", si setta la composizione di idrogeno della corrente "SOECin+H2_ric" pari proprio a 0,05.

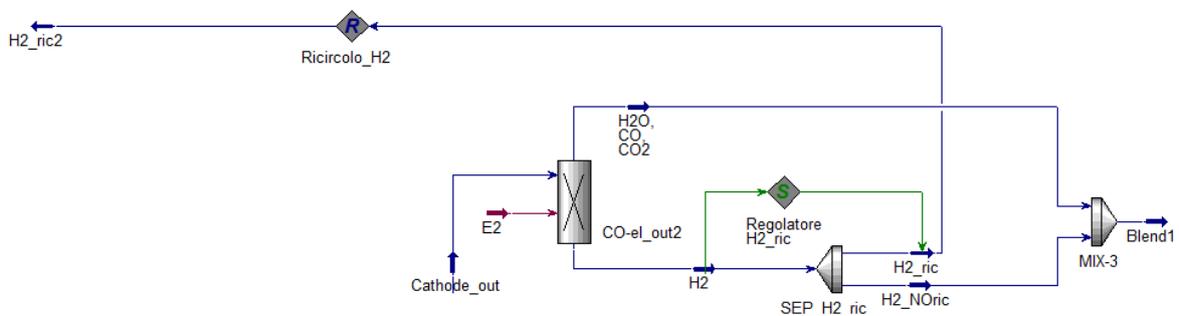


Figura 2.15: modello del ricircolo di idrogeno (ASPEN HYSYS)

La corrente uscente dal co-SOEC, chiamata "Blend1" sarà poi raffreddata in modo tale da raggiungere la temperatura di funzionamento desiderata per il metanatore.

Nella Tabella 2.3 sono riassunti alcuni valori di riferimento assunti per la modellazione in esame.

Tabella 2.3: valori di riferimento per il modello di co-SOEC

Dato	Unità	Valore
Temperatura in ingresso	°C	25
Pressione in ingresso	bar	1
Potenza elettrica in ingresso	MW	1
Pressione di esercizio	bar	1
Resa reattore di conversione	-	80%
Temperatura aria di sweep	°C	25
Pressione aria di sweep	bar	1
Rapporto $O_{2,sweep}/O_2$	-	2

2.4.3 Caratteristiche generali del modello del metanatore

Il modello utilizzato per simulare il metanatore si propone di studiare la quantità di metano prodotta, note le portate e le composizioni del flusso di alimentazione e note la temperatura e la pressione di esercizio. Siccome le reazioni di metanazione sono esotermiche, si avrà complessivamente un flusso di calore uscente dal sistema – sono in realtà più reattori a costituirlo – Sabatier.

In Figura 2.16 è possibile apprezzare lo schema compatto semplificato del modello del metanatore.

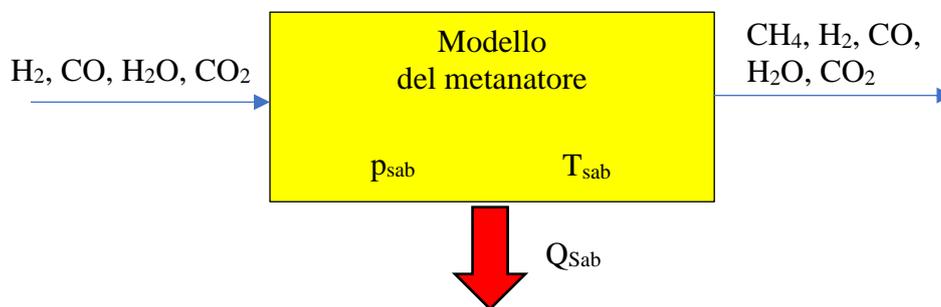


Figura 2.16: modello compatto del metanatore

Le ipotesi alla base del modello semplificato sono le seguenti:

- il reattore è supposto operante in stato stazionario;
- si considera un approccio di modellazione zero-dimensionale, con una corrente d'ingresso per i reagenti e una di uscita per i prodotti;
- si considerano le sole reazioni di metanazione;
- il reattore funziona a temperatura costante, pari a T_{sab} (dato di input del modello), supposta anche pari alla temperatura di ingresso dei reagenti e di uscita dei prodotti; il discorso è analogo per la pressione p_{sab} ;
- si considera la presenza, nella sezione d'ingresso, dei reagenti CO_2 e H_2 , ma anche la possibilità di ulteriore presenza all'ingresso di specie prodotto H_2O . Analogamente, all'uscita possono essere presenti tutte le specie reagenti e prodotti, a seconda del rapporto iniziale tra le specie nella corrente in ingresso, che può essere di tipo stechiometrico, sovra-stechiometrico o sotto-stechiometrico, ed in base alla resa della reazione;
- la produzione (o resa) di metano viene calcolata facendo riferimento anche a dati sperimentali, come sarà illustrato nel seguito.

I principali dati di *input* per il modello in esame comprendono:

- portata e composizione della corrente in ingresso;
- temperatura della corrente in ingresso;
- temperatura interna di esercizio;
- pressione interna di esercizio.

Gli *output* sono costituiti dai valori mancanti, quindi dalle composizioni e portata delle correnti in uscita, e dai flussi termici. Si è usato il plurale poiché, come si vedrà, il metanatore è costituito da più unità di reazione.

Il modello semplificato del metanatore, visualizzabile in Figura 2.17, viene realizzato ricorrendo a quattro blocchi, il primo rappresentante un reattore di conversione, mentre gli altri tre in serie costituiscono un reattore commerciale TREMP (cfr. Paragrafo 2.3). Tra i diversi blocchi sono interposte unità di refrigerazione, atte a raffreddare le correnti in uscita dai diversi reattori fino alla T_{sab} , in modo tale che ogni reattore funzioni alla stessa temperatura, dunque 450°C per il reattore Sabatier sperimentale e 200°C per i reattori TREMP.

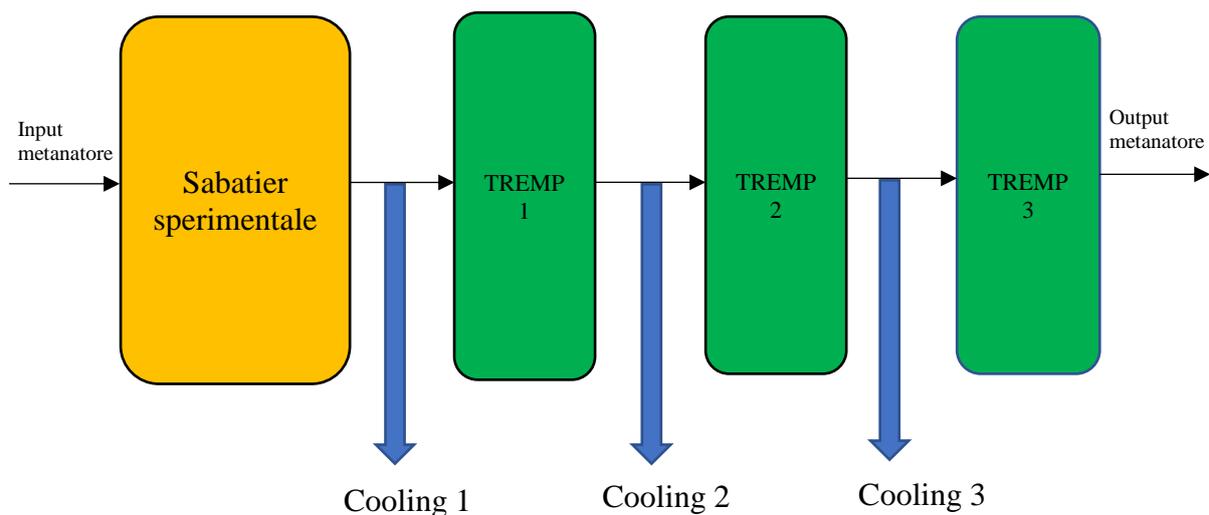


Figura 2.17: modello semplificato del metanatore

2.4.4 Modello Aspen HYSYS del metanatore

Nel dettaglio, sarà in questa sezione presentata la seconda parte dell'impianto base, fino all'uscita del gas naturale dal metanatore.

Nella Figura 2.18 si può osservare il *layout* del metanatore, realizzato in ambiente Aspen HYSYS. La corrente entrante in esso ("Sab_feed"), corrisponde in pratica alla corrente "Blend1" di Figura 2.15, raffreddata a 450°C e transitata in seguito attraverso un separatore, dotato del compito di eliminare

un eventuale quota di liquido presente. Si noti come la figura 2.18 ricalchi proprio il modello semplificato di Figura 2.17 (il *cooler* e il separatore non sono riportati).

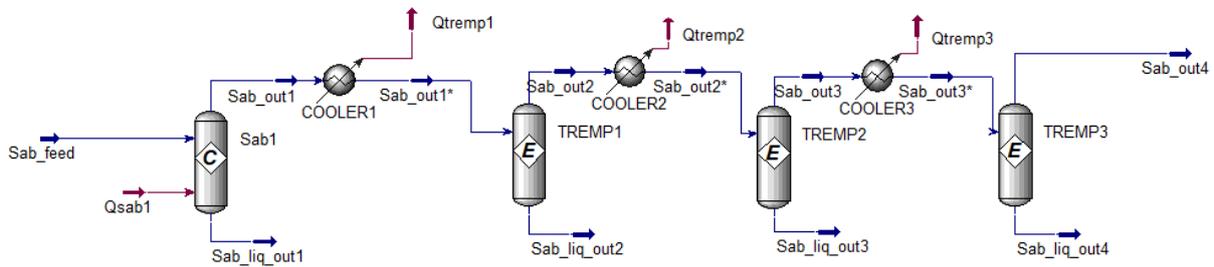
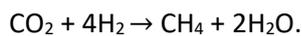
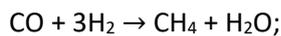


Figura 2.18: layout del metanatore (Aspen HYSYS)

Con “Sab1” è denotato il reattore Sabatier sperimentale, nel quale sono supposte avvenire le reazioni di metanazione:



Queste sarebbero in generale reazioni di equilibrio, tuttavia - siccome si tratta di un reattore sperimentale del quale si hanno dati numerici a disposizione - si considerano reazioni di conversione, dotate dunque di un certo rendimento di conversione (*conversion ratio*):

$$\text{CR} = \frac{n_{\text{CH}_4, \text{out}}}{n_{\text{CO}, \text{in}} + n_{\text{CO}_2, \text{in}}} \quad (2.1).$$

Tale rendimento di conversione è esprimibile tramite la seguente formula, dipendente dalla temperatura:

$$\text{CR} = C_0 + C_1T + C_2T^2 \quad (2.2).$$

I coefficienti C_0 , C_1 , C_2 , da inserire nel modello di simulazione, si possono determinare proprio grazie ai dati sperimentali, forniti dal centro di ricerca di Messina, mentre T corrisponde alla temperatura di esercizio, in Kelvin. Il procedimento sperimentale ha consentito di misurare i valori $n_{\text{CH}_4, \text{out}}$, $n_{\text{CO}, \text{in}}$, $n_{\text{CO}_2, \text{in}}$, per diversi valori di temperatura operativa, a varie GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*, [h^{-1}]). Mediante la formula (2.1) è stato così possibile costruire l’andamento del CR in funzione della temperatura, per $\text{GHSV} = 1000 \text{ h}^{-1}$, visualizzabile in Figura 2.19. In tale figura, risulta altresì possibile osservare la curva di interpolazione del secondo ordine (in nero), con espressione necessaria a fornire i coefficienti cercati. Si ottiene dunque:

$$C_0 = -707;$$

$$C_1 = 2.06;$$

$$C_2 = -1.37 \cdot 10^{-3}.$$

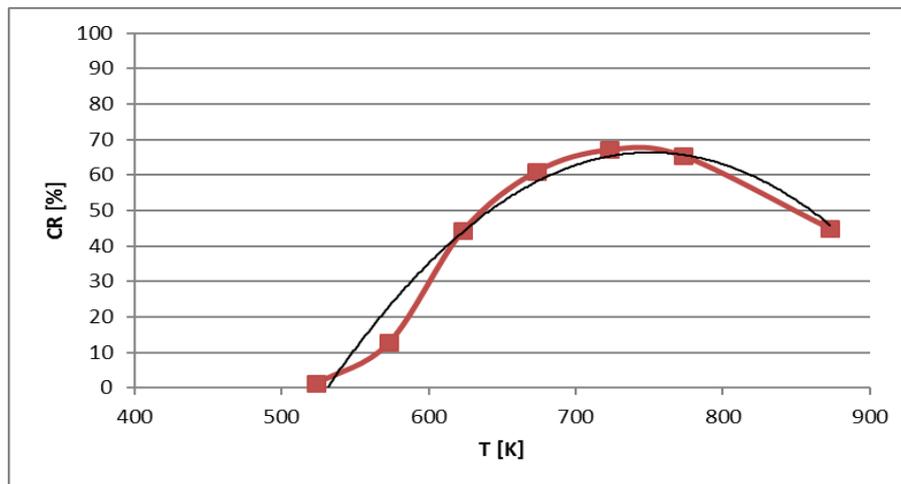


Figura 2.19: andamento del CR in funzione della temperatura operativa

Il termine “Qsab1” rappresenta un flusso di calore negativo, quindi uscente dal sistema, dato che le reazioni di metanazione sono esotermiche, mentre la corrente “Sab_out1” rimane a 450°C. Viene dunque eseguita una refrigerazione a 200°C, prima dell’ingresso nel sistema TTEMP, formato dai tre reattori di equilibrio in serie, in cui dunque avvengono le due reazioni di metanazione. I tre reattori sono considerati *adiabatici*, dunque all’uscita di ciascuno di essi si verifica un aumento di temperatura della corrente (per via del fatto che le reazioni sono esotermiche), che dovrà quindi essere raffreddata ogni volta, nuovamente, a 200°C.

Risulta importante specificare che l’efficienza, in termini di produzione di metano, del processo complessivo di metanazione, dipende fortemente dalla composizione della corrente in ingresso, esprimibile tramite il parametro FEED:

$$FEED = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]}.$$

Come riportato nell’articolo [2], l’efficienza è massima per una composizione stechiometrica dei reagenti, aventesi per FEED=3. Si è dunque fatto in modo che questa condizione venisse sempre rispettata.

2.4.5 Modello Aspen HYSYS della fase di compressione

La fase di compressione consente di aumentare la pressione del *syngas* uscente dal metanatore, fino al valore necessario all'immissione nella rete del gas naturale (60 bar). È possibile osservarne il *layout* in Figura 2.20.

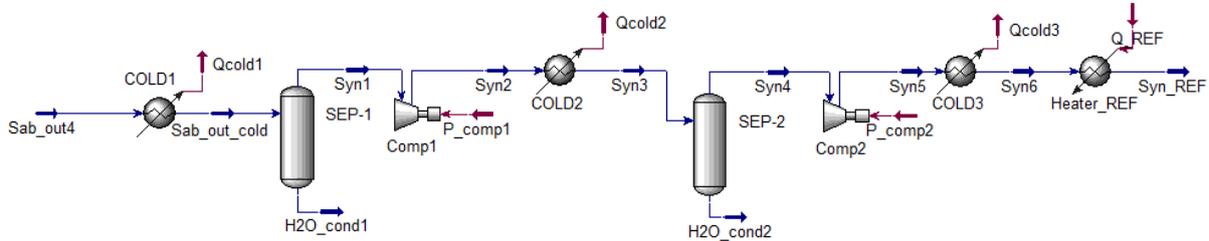


Figura 2.20: *layout* della fase di compressione

La corrente uscente dal metanatore, da 249,5°C, viene raffreddata a 25°C, dopodiché fatta passare per un separatore, dove la componente in fase liquida si divide da quella gassosa. A questo punto si avrà una doppia compressione inter-refrigerata, con rapporto di compressione complessivo pari a 60 e rapporti parziali, quindi, di circa $\sqrt{60}$, al fine di minimizzare il lavoro di compressione. Si noti inoltre, come a valle del primo step di compressione sia presente un altro separatore, per eliminare un'ulteriore quota parte di acqua liquida. Eseguita la seconda compressione, il flusso sarà raffreddato nuovamente a 25°C ("Syn6") e diverrà pronto all'introduzione nella rete del gas naturale.

È infine inserito nel *layout* un ultimo scambiatore fittizio ("Heater_REF"), atto a riportare la pressione a 1 bar, mantenendo la temperatura di 25°C. Risulta quindi utile per evidenziare le proprietà del *syngas* uscente dall'impianto, alle condizioni standard.

2.5 Parametri di valutazione

In questo paragrafo si illustrano i principali indici definiti per la valutazione delle prestazioni energetiche del sistema in analisi. Fondamentalmente si prendono in esame i seguenti parametri:

- η_{E2F} = rendimento di conversione *electric-to-fuel*;
- η_1 = rendimento di primo principio, o totale;
- η_{ex} = rendimento exergetico, o di secondo principio.

Saranno spiegate nel seguito le definizioni di questi indicatori.

Risulta tuttavia importante specificare che, per valutare un sistema di questo tipo, oltre alle prestazioni energetiche, bisogna considerare la qualità del gas naturale prodotto, come sarà meglio spiegato nel Capitolo 3. I parametri di qualità che verranno considerati saranno la frazione molare di metano presente nel gas naturale in uscita dal sistema complessivo, nonché i poteri calorifici inferiore e superiore interessanti il medesimo gas.

2.5.1 Rendimento di conversione *electric-to-fuel*

Il parametro η_{E2F} si può calcolare per l'intero sistema di accumulo, ricorrendo alla seguente espressione:

$$\eta_{E2F} = \frac{\dot{m}_{SYN} LHV_{SYN}}{P_{el,co-SOEC} + P_{el,comp}}, \text{ dove:}$$

\dot{m}_{SYN} = portata in massa di gas naturale sintetico uscente dal sistema complessivo [kg/s];

LHV_{SYN} = potere calorifico inferiore del gas naturale sintetico uscente dal sistema complessivo [kJ/kg];

$P_{el,co-SOEC}$ = potenza elettrica immessa nel co-SOEC, proveniente da fonti rinnovabili [kW];

$P_{el,comp}$ = potenza elettrica usata per comprimere i gas, all'interno dell'intero processo [kW].

Il rendimento di conversione *electric-to-fuel* è l'indicatore più semplice, non considerante i flussi di potenza termica in ingresso.

2.5.2 Rendimento di primo principio

Dal momento che il sistema in esame è caratterizzato da importanti flussi termici, si ritiene fondamentale una valutazione delle prestazioni basate sul primo principio della termodinamica, includente nel bilancio energetico anche gli input di natura termica. Lo studio del rendimento di primo principio può essere applicato al sistema di accumulo (SdA) nel suo complesso, ma anche, eventualmente, ai singoli componenti, con l'obiettivo di individuare le criticità relative ai diversi step del processo. Questo parametro corrisponde all'efficienza di conversione dell'energia entrante nel sistema in energia utile. L'espressione utilizzata per il calcolo del rendimento di primo principio del sistema complessivo è la seguente:

$$\eta_{I(SdA)} = \frac{\dot{m}_{SYN} LHV_{SYN}}{P_{el,co-SOEC} + P_{el,comp} + \sum Q_{in} - \sum Q_{rec}}, \text{ dove:}$$

$\sum Q_{in}$ = sommatoria delle potenze termiche necessariamente in ingresso [kW];

$\sum Q_{rec}$ = sommatoria delle potenze termiche eventualmente recuperate [kW].

Se si intendesse introdurre rendimenti di primo principio per singoli componenti, in particolare co-SOEC e metanatore, bisognerebbe considerare i rispettivi flussi termici, presenti soltanto nel caso del co-SOEC:

$$\eta_{I(\text{co-SOEC})} = \frac{\dot{m}_{\text{SYN,CO-SOEC}} \text{LHV}_{\text{SYN,CO-SOEC}}}{P_{el,\text{co-SOEC}} + P_{el,\text{comp}} + \sum Q_{in} - \sum Q_{rec}};$$

$$\eta_{I(\text{metanatore})} = \frac{\dot{m}_{\text{SYN}} \text{LHV}_{\text{SYN}}}{\dot{m}_{\text{SYN,CO-SOEC}} \text{LHV}_{\text{SYN,CO-SOEC}}},$$

dove:

$\dot{m}_{\text{SYN,CO-SOEC}}$ = portata in massa di *syngas* uscente dal co-SOEC [kg/s];

$\text{LHV}_{\text{SYN,CO-SOEC}}$ = potere calorifico inferiore del *syngas* uscente dal co-SOEC [kJ/kg].

2.5.3 Rendimento exergetico

Con l'obiettivo di fornire non solo delle indicazioni quantitative sulle prestazioni energetiche, ma anche indicazioni di tipo termo-economico e sulla sostenibilità ambientale dei sistemi di conversione dell'energia, si può considerare un'analisi exergetica relativa al sistema *Power-to-Gas*. Tale analisi è finalizzata all'individuazione e alla quantificazione delle irreversibilità di un sistema termodinamico, al cui interno avvengono trasformazioni di energia ed anche eventuali reazioni chimiche.

Più in dettaglio, mentre l'analisi di primo principio si basa sui soli contributi entalpici, l'analisi di secondo principio fa uso del concetto più complesso di *exergia*, indicata nel prosieguo con il simbolo "Ex" (nel caso di exergia specifica per unità di massa con "ex"). Tale grandezza rappresenta il massimo lavoro utile estraibile da un sistema, in condizioni reversibili.

Come riportato in [1], il rendimento exergetico del sistema di accumulo nel suo complesso può essere definito come:

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_{out}}{Ex_{in,f} + P_{el,\text{co-SOEC}} + \sum_i P_{el,\text{comp},i} + Ex_{in,Q}}, \text{ dove:}$$

Ex_{out} = exergia (del *syngas*) uscente dal sistema (o exergia utile) [kW];

$Ex_{in,f}$ = exergia entrante nel sistema associata ai flussi di massa [kW];

$Ex_{in,Q}$ = exergia entrante nel sistema associata ai flussi di calore [kW].

I valori di Ex_{out} e di Ex_{in} si possono calcolare come spiegato in seguito.

- **Exergia uscente**

Vale l'espressione:

$Ex_{out} = (ex_{fis} + ex_{mix} + ex_{chim}) \dot{m}_{SYN}$, con:

- $ex_{fis} = \text{exergia specifica fisica (del syngas uscente) [kJ/kg]}$, tale per cui:

$ex_{fis} = (h_{SYN} - h_{SYN,0}) - T_0 (s_{SYN} - s_{SYN,0})$, dove:

h_{SYN} = entalpia specifica del *syngas* uscente dal sistema [kJ/kg];

$h_{SYN,0}$ = entalpia specifica del *syngas* uscente dal sistema, portato alle condizioni standard [kJ/kg];

T_0 = temperatura standard: 298,15K;

s_{SYN} = entropia specifica del *syngas* uscente dal sistema [kJ/(kg K)];

$s_{SYN,0}$ = entropia specifica del *syngas* uscente dal sistema, portato alle condizioni standard [kJ/(kg K)].

- $ex_{mix} = \text{exergia specifica di miscelamento (del syngas uscente) [kJ/kg]}$, tale che:

$ex_{mix} = -\frac{R_0}{M_m} T_0 \left[\sum_i \ln \left(\frac{1}{y_i} \right) y_i \right]$, con:

M_m = massa molare del *syngas* uscente dal sistema [kg/mol];

y_i = frazione molare del composto i-esimo del *syngas* uscente dal sistema [-].

- $ex_{chim} = \text{exergia specifica chimica (del syngas uscente) [kJ/kg]}$, calcolabile mediante l'espressione:

$ex_{chim} = \frac{1}{M_m} \sum_i (ex_{mol,i}^0 y_i)$, essendo:

$ex_{mol,i}^0$ = exergia molare standard del componente i-esimo del *syngas* uscente dal sistema [kJ/mol].

Nella Tabella 2.4 (presente in [1]) è possibile leggere i valori dell'exergia molare standard di diversi composti chimici.

Tabella 2.4: valori dell'exergia molare standard per alcune specie chimiche

Specie chimica	Exergia molare standard $ex_{mol,i}^0$ [kJ/mol]
N ₂	0,69/0,72
O ₂	3,97
CO ₂	19,48
H ₂ O (l)	0,9
H ₂ O (g)	9,5
H ₂	236,09
CH ₄	831,2
CO	274.71

- **Exergia entrante**

- Per valutare l'exergia associata ai flussi di massa, si utilizza la formula:

$$EX_{in,f} = \sum_i (EX_{mix} + EX_{chim})_i,$$

dove l'indice i denota l'input i-esimo; gli input sono naturalmente l'acqua, l'anidride carbonica e l'aria di sweep. Ovviamente si ha:

$EX_{mix,i}$ = exergia di miscelazione della specie i [kW];

$EX_{chim,i}$ = exergia chimica della specie i [kW].

Vale dunque l'espressione:

$$(EX_{mix} + EX_{chim})_i = (ex_{mix} + ex_{chim})_i \dot{m}_i.$$

- Per quantificare l'exergia associata ai flussi di calore, si ricorre all'espressione:

$$EX_{in,Q} = \sum_i \left[Q_{in,i} \left(1 - \frac{T_0}{T_{out,i}} \right) \right], \text{ dove}$$

$Q_{in,i}$ = potenza termica in ingresso allo scambiatore i-esimo [kW];

$T_{out,i}$ = temperatura della corrente in uscita dallo scambiatore i-esimo [K].

Si dispone ora di tutti gli elementi basilari per poter effettuare e comprendere valutazioni prestazionali quantitative, nonché per operare confronti tra diversi assetti impiantistici: è proprio ciò a rappresentare il fulcro del lavoro di questa tesi, che sarà trattato nel Capitolo 3.

Bibliografia

[1] Analisi delle prestazioni di un Sistema di Accumulo energetico alimentato da fonte rinnovabile e basato su: la generazione di H₂, l'utilizzo della CO₂, la conversione in CH₄ e l'immissione nella rete del gas naturale - M.A. Ancona, A. De Pascale, F. Melino

[2] Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I—Energy performance – E. Giglio, A. Lanzini, M. Santarelli, P. Leone

[3] Comprehensive modeling of tubular solid oxide electrolysis cell for co-electrolysis of steam and carbon dioxide - Yu Luo, Yixiang Shi, Wenyong Li, Ningsheng Cai

[4] A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology - Yun Zhen, Jianchen Wang, Bo Yu, Wenqiang Zhang, Jing Chen, Jinli Qiao and Jiujun Zhang

Capitolo 3 – Analisi prestazionali al variare della pressione

3.1 Introduzione allo studio di pressione e *conversion ratio*

Nel Capitolo 2 si è vista, attraverso un' "esplosione" nei suoi singoli componenti, la struttura dal *layout* base dell'impianto (*caso base*), raffigurato nella sua interezza in Figura 3.1, con pressurizzazione a valle del metanatore: le prestazioni di questo impianto saranno valutate al Paragrafo 3.1.1. Se si intendesse anticipare la pressurizzazione, gli effetti si ripercuoterebbero inevitabilmente sui componenti soggetti alla stessa. In generale, l'aumento di pressione influenza particolarmente le reazioni di equilibrio, sbilanciandole verso il lato in cui è minore il numero delle molecole presenti: non sembrano dunque esserci dubbi sul fatto che l'effetto sia benefico nelle reazioni di metanazione - in cui il metano è inizialmente assente - proprio in termini di produzione di metano.

Se si intendesse invece esaminare gli effetti dell'incremento di pressione sulle reazioni di conversione, occorrerebbe disporre di dati sperimentali in questo senso, quantificanti il rendimento di conversione e che permettano di rendere il modello più attinente alla realtà.

In particolare, si studieranno alcune possibili varianti del *layout* base:

- 1) Pressurizzazione ante co-SOEC (dunque si ha un co-SOEC pressurizzato).
- 2) Pressurizzazione post reattore Sabatier sperimentale.
- 3) Pressurizzazione mista.

Tuttavia, si ritiene prima importante premettere un approfondimento sulla dipendenza del *conversion ratio* dalla temperatura nel co-SOEC. È altresì necessaria una spiegazione esauriente circa la metodologia utilizzata per trovare la dipendenza del rendimento di conversione dalla pressione.

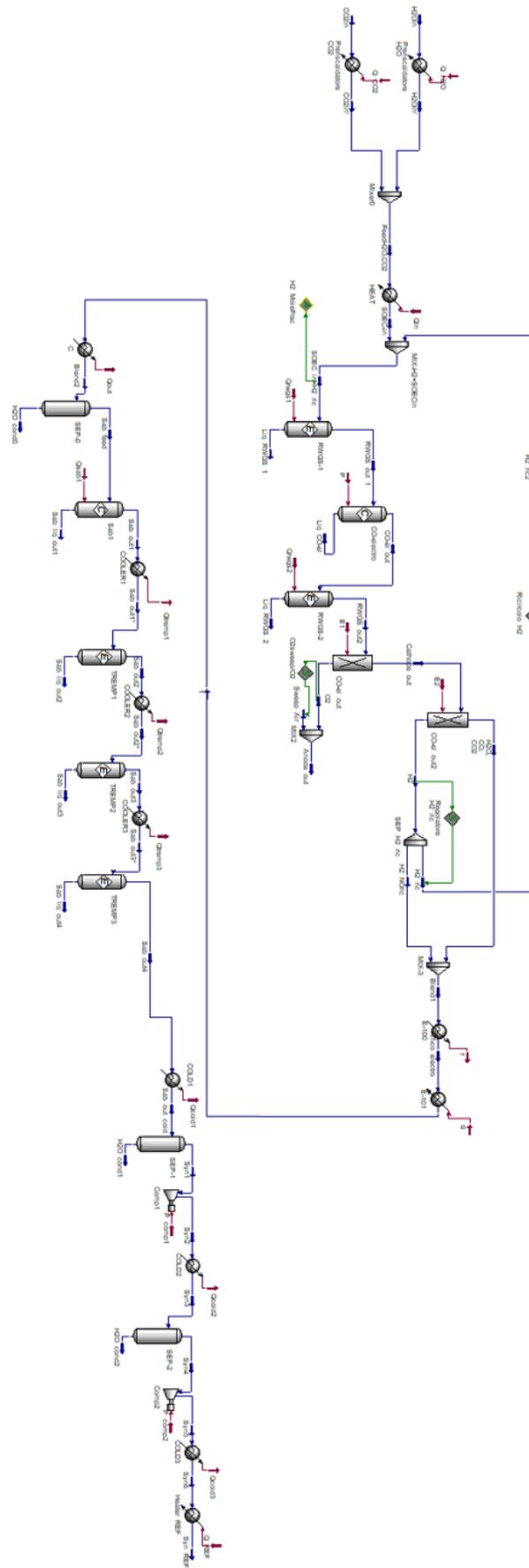


Figura 3.1: *layout* complessivo del caso base

3.1.1 Prestazioni del modello base

Seguendo le procedure illustrate al Capitolo 2, si sono ricavati, in un opportuno foglio di calcolo, i valori dei tre tipi di rendimento:

$$\eta_{\text{ex}} = 67,26\%;$$

$$\eta_i = 65,84\%;$$

$$\eta_{\text{EZF}} = 77,89\%.$$

Risulta possibile mettere in evidenza i rendimenti exergetico e di primo principio del singolo co-SOEC:

$$\eta_{\text{ex,co-SOEC}} = 86,06\%;$$

$$\eta_{i,\text{co-SOEC}} = 73,44\%.$$

Da questi risultati si possono calcolare i rendimenti, exergetico e di primo principio, della seconda parte dell'impianto, in questo caso corrispondente al metanatore - considerato comprensivo anche del successivo sistema di compressione del *syngas* - come:

$$\eta_{\text{ex,matanatore}} = \eta_{\text{ex}} / \eta_{\text{ex,co-SOEC}} = 78,17\%;$$

$$\eta_{i,\text{matanatore}} = \eta_i / \eta_{i,\text{co-SOEC}} = 89,65\%.$$

Per trovare i precedenti valori, si sono calcolate la potenza elettrica di compressione totale ($P_{\text{comp,tot}}$) e la potenza termica totale entrante nel sistema ($Q_{\text{in,tot}}$):

$$P_{\text{comp,tot}} = 19,92 \text{ kW};$$

$$Q_{\text{in,tot}} = 335,80 \text{ kW}.$$

Si riportano poi, a corredo, i valori di portata in massa (\dot{m}), frazione molare di metano (y_{metano}), potere calorifico inferiore (LHV) e superiore (HHV) del gas naturale sintetico in uscita dal sistema complessivo:

$$\dot{m} = 63,35 \text{ m}^3/\text{h};$$

$$y_{\text{metano}} = 0,788;$$

$$\text{LHV} = 45172 \text{ kJ/kg};$$

$$\text{HHV} = 49981 \text{ kJ/kg}.$$

3.1.2 Conversion ratio e temperatura nel co-SOEC

Si è visto nel Paragrafo 2.4.4 come, per il reattore Sabatier sperimentale, ma anche in generale, il *conversion ratio* dipenda dalla temperatura. Sebbene non abbia a che fare con un'analisi di pressione, si ritiene opportuno spiegare come sia possibile trovare l'andamento del CR in funzione della temperatura, partendo da dati di letteratura: una simile metodologia sarà usata in seguito, per trovare proprio la dipendenza dalla pressione.

In [1] è possibile reperire un grafico riportante le frazioni molari y delle varie specie (acqua, anidride carbonica, idrogeno e ossigeno) in funzione della distanza dall'ingresso del co-SOEC - dotato di una lunghezza caratteristica di 15cm - a varie temperature (700- 800-817,5-900°C). Si asserisce in [1] che nel modello sono circa rispettati i risultati sperimentali. Il grafico in questione, attraverso il programma DigXY, è stato trasposto su Excel: si può osservare in Figura 3.2.

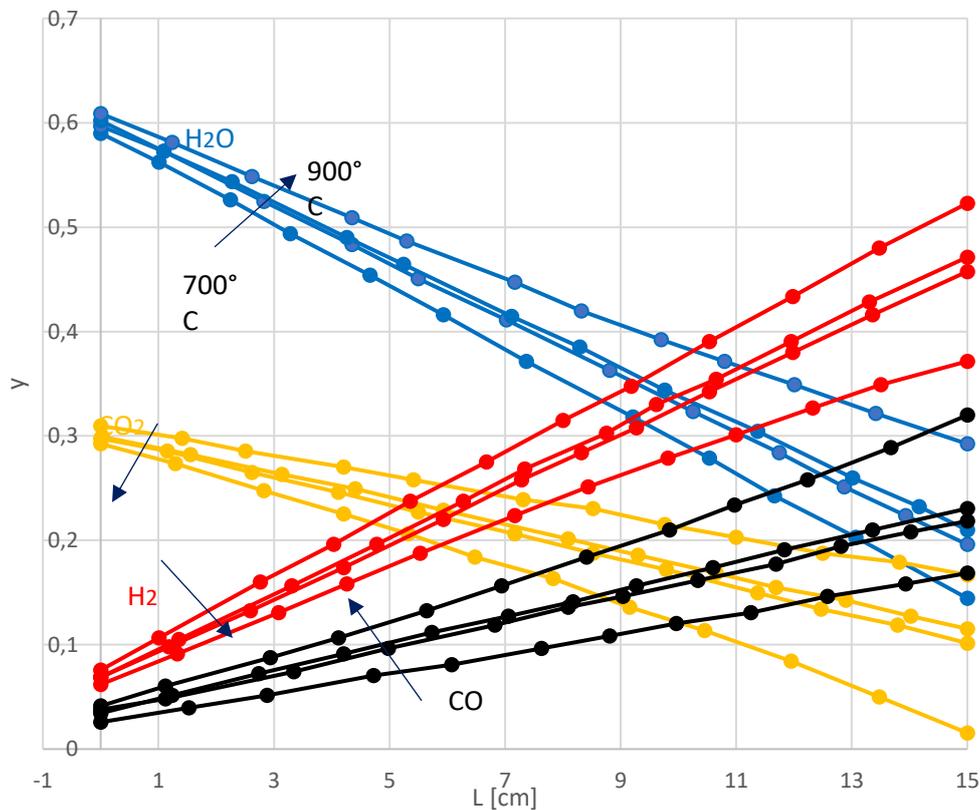


Figura 3.2: andamento delle frazioni molari delle specie, in funzione della distanza dall'ingresso del co-SOEC, a diverse temperature (700-800-817,5-900°C)

Giunti a questo punto, è stato possibile calcolare il rendimento di conversione per acqua e anidride carbonica, alle quattro temperature in esame (cfr. Tabella 3.1), usando la formula:

$$CR = \frac{y_{in} - y_{out}}{y_{in}}$$

Tabella 3.1: CR di acqua e anidride carbonica a diverse temperature

T [°C]	CR _{H2O}	CR _{CO2}
700	0,755	0,461
800	0,671	0,615
817,5	0,651	0,659
900	0,520	0,947

OSSERVAZIONE: si noti come il *conversion ratio* trovato sia il CR *globale* del co-SOEC, dunque non sia corrispondente a quello proprio del reattore di conversione, del modello mostrato nel capitolo precedente.

Con l'ausilio dei dati di Tabella 3.1, si possono infine costruire i *trend* dei rendimenti di conversione relativi ad acqua e anidride carbonica, come sono mostrati in Figura 3.3.

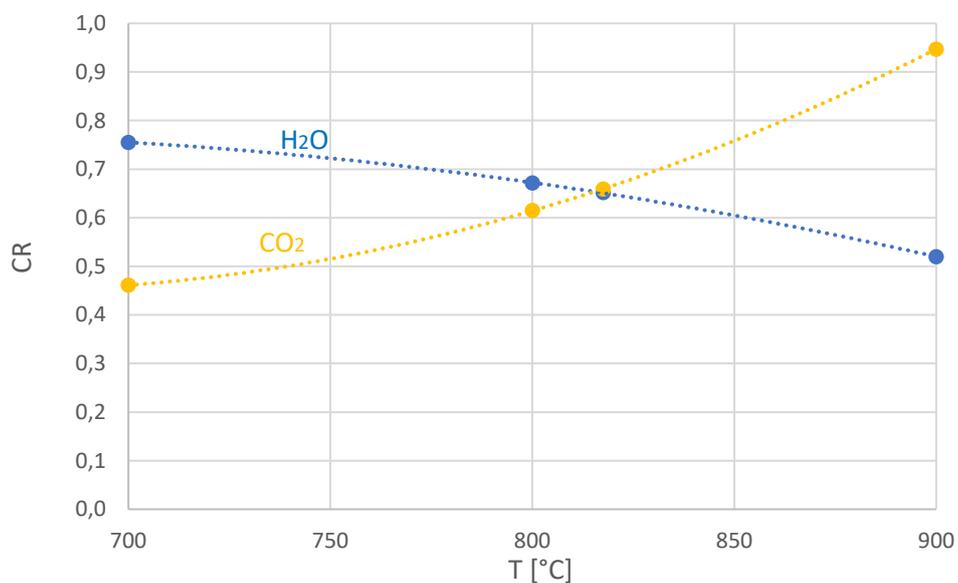


Figura 3.3: andamenti dei CR di acqua e anidride carbonica, in funzione della temperatura

Si riscontra, come era intuibile anche dalla Figura 3.2, che mentre il *conversion ratio* dell'acqua cala con la temperatura (meno acqua prende parte alla reazione di elettrolisi, con annessa minor generazione di idrogeno), quello dell'anidride carbonica cresce.

3.1.3 Conversion Ratio e pressione nel co-SOEC

Al fine dello studio di pressione che si intende effettuare, nel caso in cui la pressurizzazione sia messa in atto a monte del co-SOEC, risulta indispensabile conoscere il valore dei *conversion ratio*, di acqua e anidride carbonica, corrispondenti a tale pressione.

Si è trovato in letteratura, in particolare in [2], un diagramma delle frazioni molari dei prodotti del co-SOEC in funzione della pressione di esercizio (in atmosfere). Tale grafico è valido per $T=850^{\circ}\text{C}$ e composizione iniziale: 10% H_2 , 25% CO_2 , 65% H_2O ; passando anche in questo caso attraverso il programma DigXY, è stato trasposto su Excel e si trova raffigurato in Figura 3.4. Si nota immediatamente che per pressioni maggiori di 1 bar (si passa facilmente da atmosfere a bar, dividendo per il fattore 1,01325), la formazione di metano diventa rilevante.

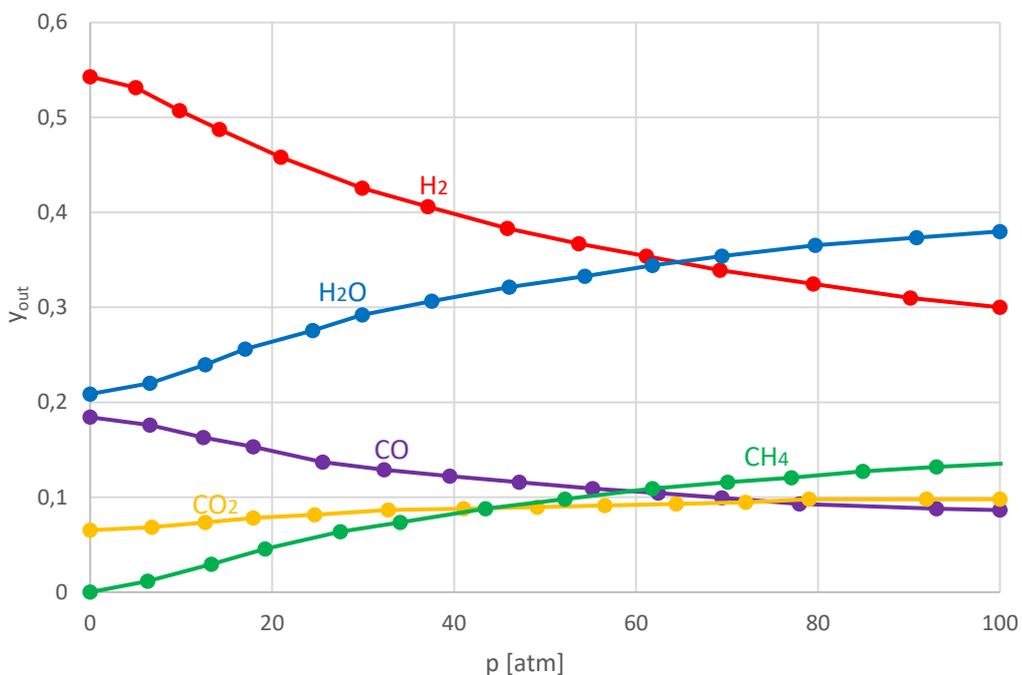


Figura 3.4: frazioni molari dei prodotti del co-SOEC in funzione della pressione, per $T=850^{\circ}\text{C}$ e composizione iniziale: 10% H_2 , 25% CO_2 , 65% H_2O

Si può quindi già affermare che grazie a una pressurizzazione ante co-SOEC, si può già disporre di metano all'uscita del co-elettrolizzatore. Per l'appunto, in [2], si valutano proprio le prestazioni di un sistema per produrre gas naturale sintetico, senza l'utilizzo del metanatore. Si osserva che questo articolo è basato su simulazioni numeriche, non propriamente sperimentali, ma con risultati che sono ritenuti attinenti alla realtà, o quantomeno credibili, in quanto basati su [3], un articolo con alcuni autori in comune col precedente, in cui l'analisi svolta è sperimentale.

Si procede con l'interpolazione polinomiale delle precedenti curve (in Figura 3.4 sono presenti soltanto linee di collegamento tra i punti colti con DigXY), ottenendo così il grafico di Figura 3.5; e si scrivono i valori di y_{out} ottenuti in questo modo, alle pressioni 10-20-30-40-50-60 bar (cfr. Tabella 3.2).

Tabella 3.2: frazioni molari delle specie in uscita dal co-SOEC alle pressioni 1-10-20-30-40-50-60 bar

p[bar]	Y_{out,H_2}	Y_{out,H_2O}	$Y_{out,CO}$	Y_{out,CO_2}	Y_{out,CH_4}
1	0,542	0,209	0,184	0,065	0,001
10	0,507	0,232	0,169	0,071	0,021
20	0,462	0,265	0,147	0,079	0,047
30	0,424	0,292	0,131	0,085	0,069
40	0,395	0,312	0,121	0,087	0,085
50	0,370	0,326	0,113	0,084	0,098
60	0,343	0,337	0,104	0,075	0,112

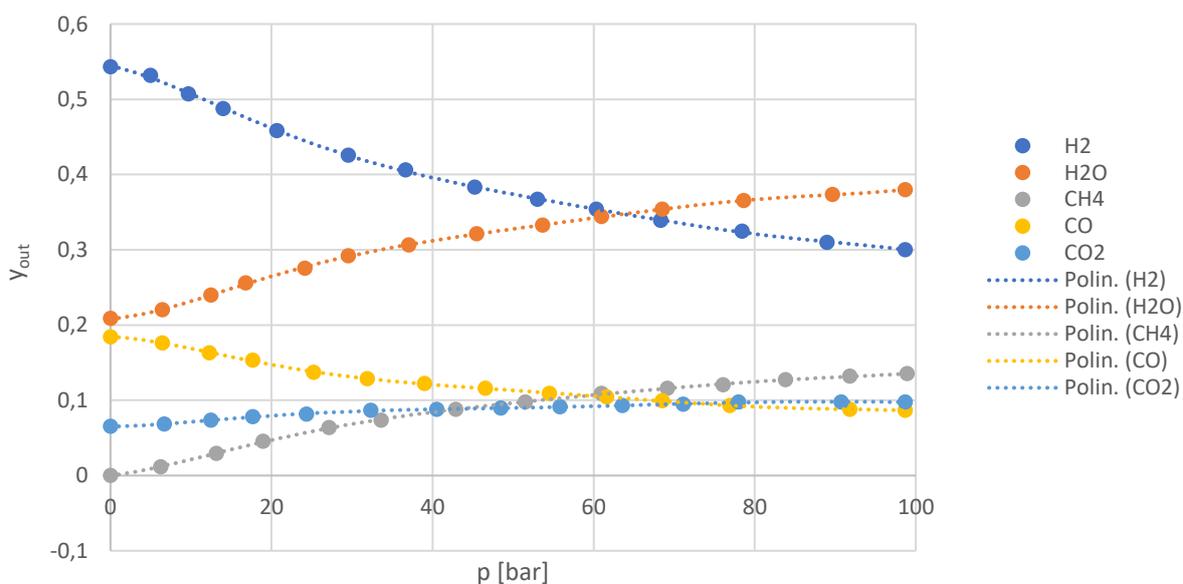


Figura 3.5: andamenti polinomiali delle frazioni molari dei prodotti del co-SOEC come funzioni della pressione, per $T=850^{\circ}C$ e composizione iniziale: 10% H_2 , 25% CO_2 , 65% H_2O

Dati questo diagramma e la composizione iniziale, è possibile infine derivare un grafico che lega il CR complessivo di acqua e anidride carbonica, alla pressione all'interno del co-SOEC; è mostrato in Figura 3.6.

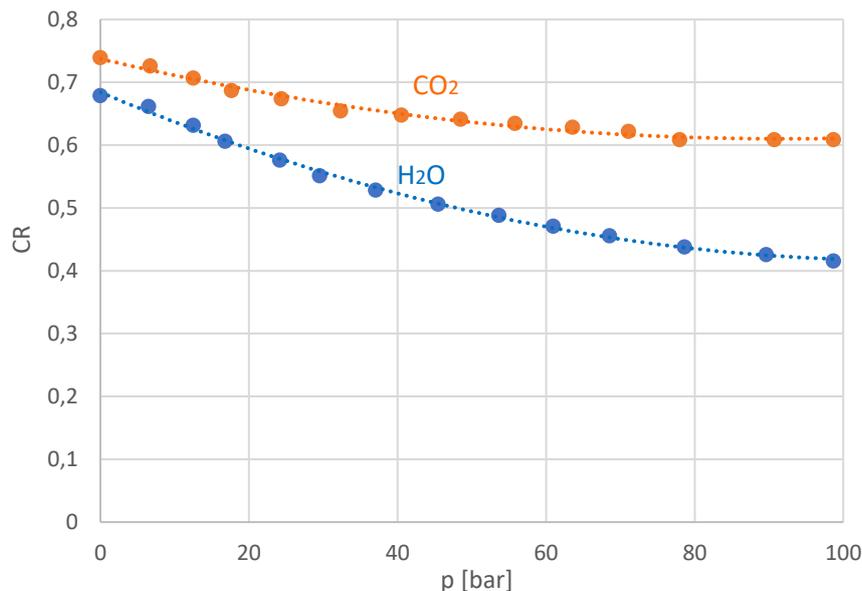


Figura 3.6: trend dei CR di acqua e anidride carbonica, in funzione della temperatura

3.2 CO-SOEC pressurizzato

In questo paragrafo si vedrà come si può modificare il modello base visto al Capitolo 2, in modo da poter studiare il caso di co-SOEC pressurizzato. Oltre alle ovvie modifiche al *layout*, si vedrà, innanzitutto, come si può far corrispondere al valore del CR complessivo trovato al Paragrafo 3.1.2 un valore del CR limitato al solo reattore di conversione componente il co-SOEC. Saranno mostrati infine gli output prestazionali del modello. Si fa notare che l'analisi condotta è ideale: non si tiene conto delle perdite di carico negli scambiatori.

3.2.1 Modifiche rispetto al modello base

Al fine di avere un co-elettrolizzatore pressurizzato a 60 bar, occorre inserire nel modello due elementi di compressione: un compressore per l'anidride carbonica - gassosa alla temperatura di 25°C - e una pompa per l'acqua - liquida a 25°C - come si può notare in Figura 3.7.

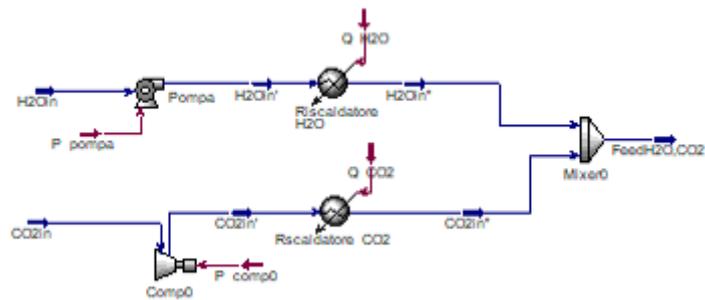


Figura 3.7: compressione a 60 bar delle correnti in ingresso (Aspen HYSYS)

In questo caso, data la pressurizzazione a 60 bar delle correnti in ingresso, non basta preriscaldare queste ultime a 100°C per avere solo fasi gassose - se la pressione aumenta, si ha un innalzamento del punto di ebollizione. Si assume quindi che i due riscaldatori (“Riscaldatore_H2O” e “Riscaldatore_CO2”) portino già le correnti a 850°C; si avrà poi miscelamento ed immissione nel co-SOEC. Nel reattore di conversione di quest’ultimo, sarà poi necessario inserire, oltre alle reazioni di elettrolisi relative ad acqua e anidride carbonica, la reazione di metanazione (come suggerito in [2]):



Rimangono da inserire i CR relativi alle diverse reazioni, a 60 bar: la spiegazione del metodo seguito per assegnarli è fornita al Paragrafo 3.2.2.

Logicamente si evita di inserire l’apparato di pressurizzazione a valle del metanatore, siccome tutto il sistema si trova già a 60 bar. Si può apprezzare il *layout* complessivo in Figura 3.8.

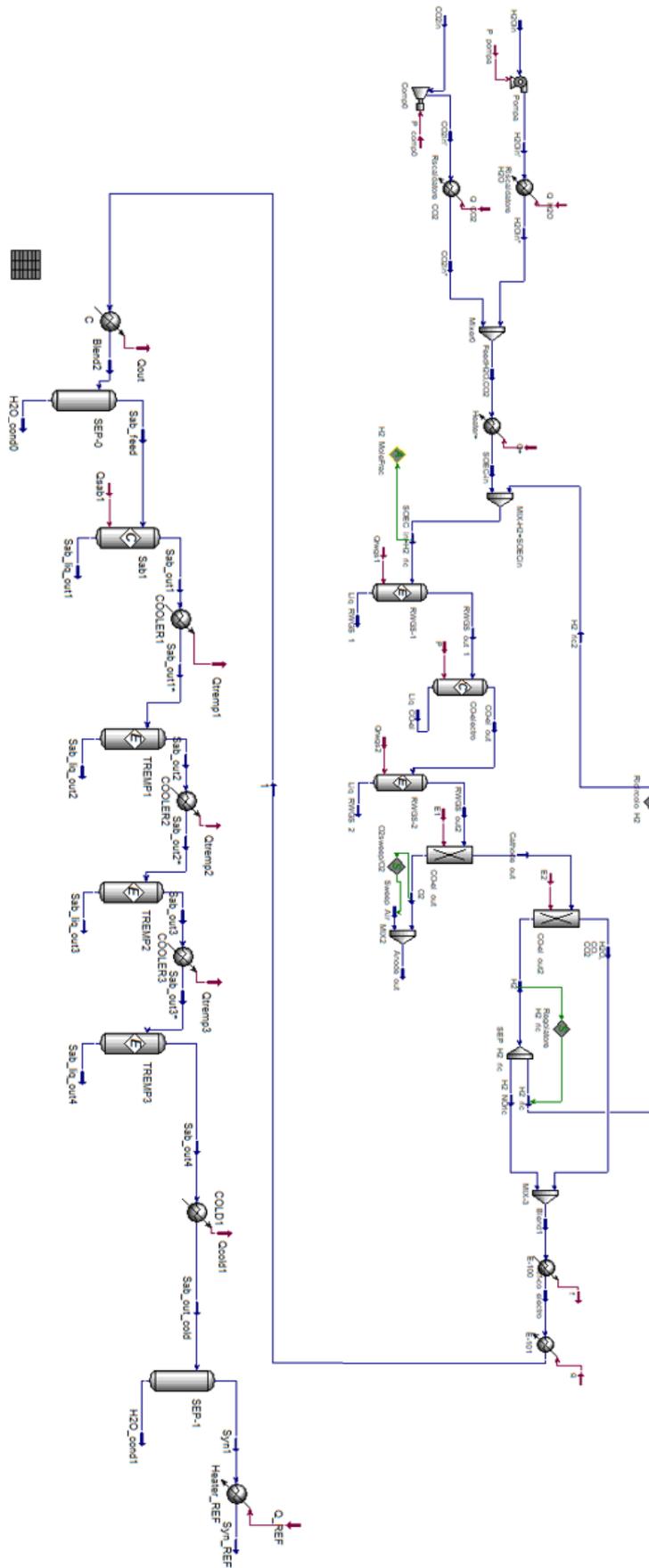


Figura 3.8: layout complessivo nel caso di co-SOEC pressurizzato

3.2.2 Adattamento del CR

L'andamento del *conversion ratio* in funzione della temperatura, riportato nel Paragrafo 3.1.2, risulta valido soltanto come CR complessivo dell'intero co-SOEC, dunque risulterebbe comprensivo dei tre reattori. In questo lavoro, si desidera adattare quel *trend* al modello in esame, ove oltre al reattore di conversione, l'unico in cui è possibile inserire il valore del CR, compaiono anche i due reattori di equilibrio.

Per provvedere a questo adattamento, si costruisce il sotto-modello del co-SOEC mostrato in Figura 3.9, contenente solo gli elementi strettamente necessari all'analisi.

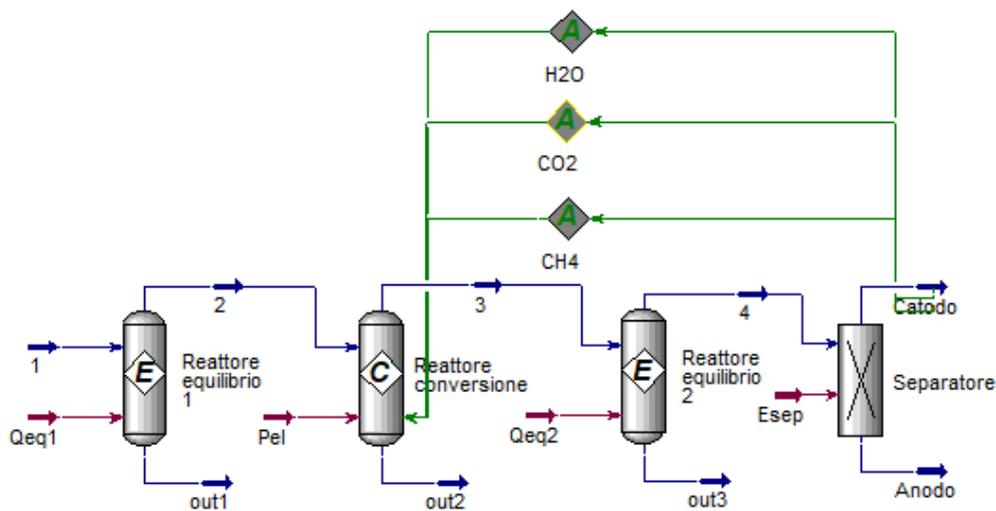


Figura 3.9: sotto-modello per il calcolo dei CR relativi al solo reattore di conversione

Si sono utilizzati tre blocchi "Adjust" relativi ad acqua, anidride carbonica e metano, aventi come variabili *target* rispettivamente le composizioni in uscita proprio di acqua, anidride carbonica e metano. Tali blocchi vanno ad agire dunque direttamente sui CR delle tre reazioni di conversione. Si innesca dunque un processo iterativo sulle tre variabili CR, avente come scopo il far *fittare* le composizioni in uscita al catodo, con quelle *target*. Arrivati a convergenza, o meglio, giunti allo *step* in cui è ragionevole supporre una convergenza, si assumono come CR i tre valori trovati nel reattore di conversione a tale *step*.

Si è svolto il calcolo per le pressioni 10-20-30-40-50-60 bar, e si sono calcolati gli errori relativi sulle composizioni in uscita (rispetto ai valori *target*), con la formula:

$$e_r = \left| \frac{y_{out,target} - y_{out}}{y_{out,target}} \right|$$

Tali errori sono mostrati, per le diverse specie, in Tabella 3.3.

Tabella 3.3: errori relativi sulle composizioni in uscita, a diversi valori di pressione

Specie	Errori relativi su y_{out} [%]					
	10 bar	20 bar	30 bar	40 bar	50 bar	60 bar
Metano	1,194	1,953	1,389	0,638	15,015	0,070
Acqua	0,810	6,845	7,079	14,373	0,237	0,256
Idrogeno	0,190	3,793	4,773	11,086	3,123	3,778
Anidride carbonica	0,691	4,656	5,241	14,830	8,071	19,413
Monossido di carbonio	0,033	2,459	3,184	10,455	4,123	0,134

Alle pressioni 10-20-30-40-50-60 bar si hanno i valori di CR riassunti in Tabella 3.4. Si nota immediatamente che il CR del metano cresce, com'è giusto che sia, all'aumentare della pressione.

Tabella 3.4: valori di CR in corrispondenza delle pressioni 10-20-30-40-50-60 bar

p [bar]	CR H ₂ O [%]	CR CO ₂ [%]	CR CH ₄ [%]
10	71,34	65,29	11,79
20	66,74	69,69	23,19
30	65,72	71,88	31,79
40	61,96	73,51	38,16
50	67,13	71,26	38,45
60	64,07	93,39	38,89

3.2.3 Indici prestazionali

Si sono ricavati i valori delle tre tipologie di rendimento:

$$\eta_{ex} = 51,79\%;$$

$$\eta_i = 47,73\%;$$

$$\eta_{E2F} = 66,48\%.$$

Si mettono ora in evidenza i rendimenti exergetico e di primo principio del singolo CO-SOEC:

$$\eta_{ex,CO-SOEC} = 67,53\%;$$

$$\eta_{I,co-SOEC} = 54,91\%.$$

Si calcolano quindi i rendimenti relativi alla seconda parte dell'impianto, in questa istanza corrispondente al solo metanatore, come:

$$\eta_{ex,matanatore} = \eta_{ex} / \eta_{ex,co-SOEC} = 76,69\%;$$

$$\eta_{I,matanatore} = \eta_I / \eta_{I,co-SOEC} = 86,94\%.$$

Per trovare i precedenti valori, si sono calcolate la potenza elettrica di compressione totale e la potenza termica totale entrante nel sistema:

$$P_{comp,tot} = 22,91 \text{ kW};$$

$$Q_{in,tot} = 401,78 \text{ kW}.$$

Si riportano infine, a corredo, i valori di portata in massa, frazione molare di metano, potere calorifico inferiore e superiore del gas naturale sintetico in uscita dal sistema complessivo:

$$\dot{m} = 49,09 \text{ m}^3/\text{h};$$

$$y_{metano} = 0,995;$$

$$LHV = 49872 \text{ kJ/kg};$$

$$HHV = 54973 \text{ kJ/kg}.$$

3.3 Pressurizzazione post reattore Sabatier sperimentale

Si intende modificare opportunamente il *layout* del modello base; ovviamente in questo caso non sussiste il problema della modifica del CR delle reazioni del co-SOEC, dal momento che la pressurizzazione è attuata a valle del reattore Sabatier sperimentale - o a monte dei reattori TREMP, che dir si voglia – e quindi influenzerà le sole reazioni di metanazione, dunque di equilibrio.

3.3.1 Modifiche rispetto al modello base

Si inseriscono due stadi di compressione inter-refrigerata a 60 bar - ciascuno con rapporto di compressione pari a $\sqrt{60}$ (condizione di minimo lavoro di compressione) - a valle del reattore Sabatier sperimentale, come illustrato in Figura 3.10.

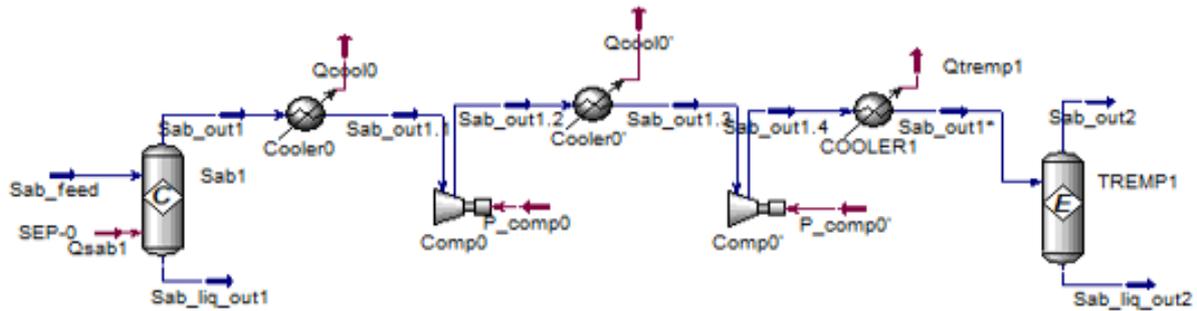


Figura 3.10: compressione a 60 bar della corrente in ingresso al TREMP, *intercooling* a 200°C

L'*intercooling* si può effettuare a varie temperature (temperature all'uscita di "Cooler0" e di "Cooler0'"): si vedrà un caso con a 200°C ed un altro, "ottimizzato", a 25°C. Logicamente la temperatura di uscita da "COOLER1" sarà di 200°C, corrispondente alla temperatura di funzionamento ottimale del TREMP. La pressurizzazione del caso con *intercooling* a 25°C è riportata in Figura 3.11: si noti la presenza dei separatori (dell'acqua liquida dal resto della corrente) a valle dei "Cooler0" e "Cooler1", utili a consentire il funzionamento dei compressori a quella temperatura.

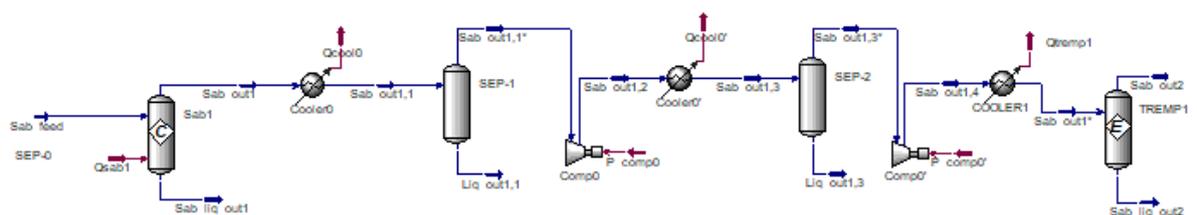


Figura 3.11: compressione a 60 bar della corrente in ingresso al TREMP, *intercooling* a 25°C

Viene mostrato il *layout* complessivo dell'impianto con *intercooling* a 200°C (analogo il caso con *intercooling* a 25°C, dotato, in più, della presenza dei separatori) in Figura 3.12.

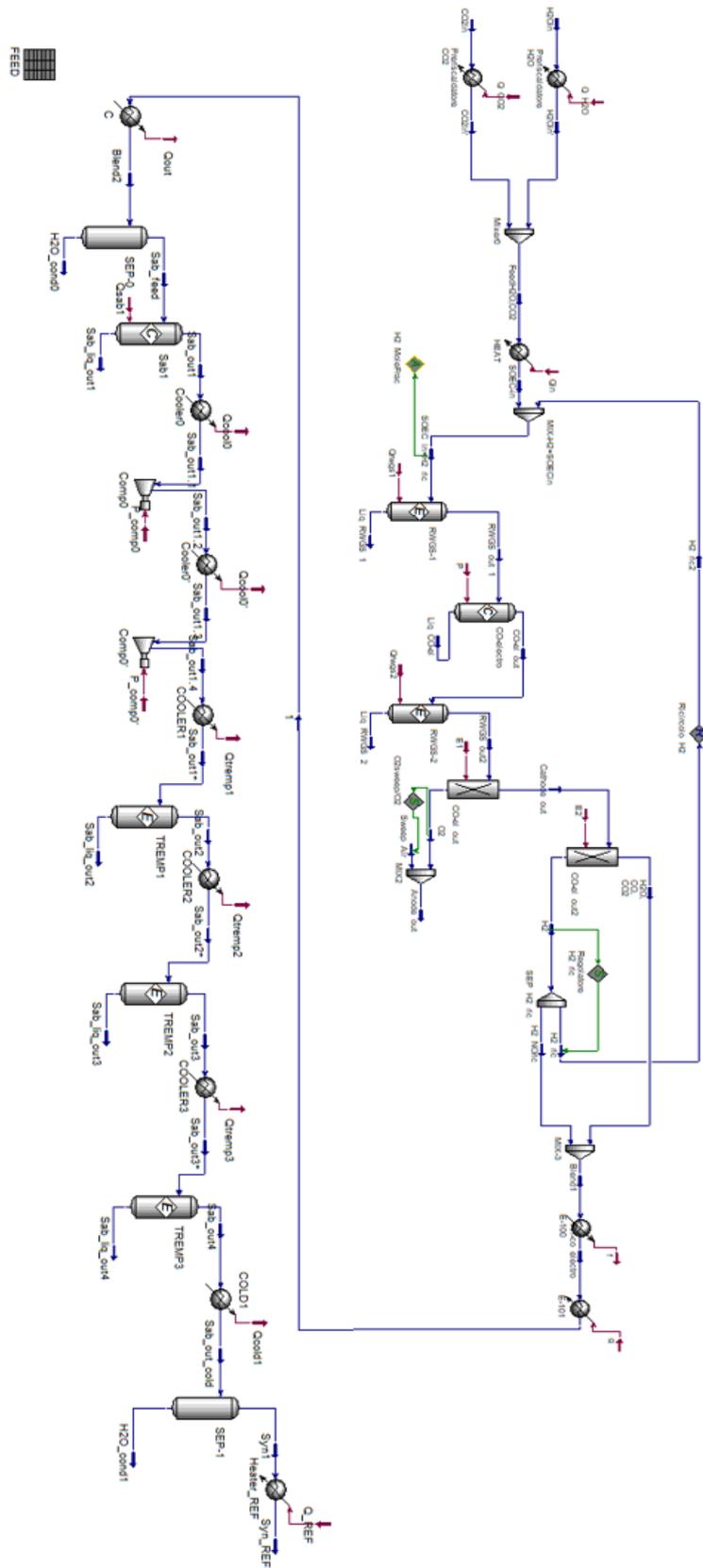


Figura 3.12: layout complessivo nel caso di pressurizzazione post reattore Sabatier sperimentale

3.3.2 Indici prestazionale, *intercooling* a 200°C

Si mostrano innanzitutto i valori dei tre tipi di rendimento dell'impianto:

$$\eta_{\text{ex}} = 62,72\%;$$

$$\eta_{\text{i}} = 55,03\%;$$

$$\eta_{\text{E2F}} = 71,93\%.$$

Risulta possibile mettere in evidenza i rendimenti exergetico e di primo principio del singolo CO-SOEC:

$$\eta_{\text{ex,co-SOEC}} = 81,55\%;$$

$$\eta_{\text{i,co-SOEC}} = 73,44\%.$$

Da questi risultati si possono calcolare i rendimenti della seconda parte dell'impianto, corrispondente al metanatore, come:

$$\eta_{\text{ex,matanatore}} = \eta_{\text{ex}} / \eta_{\text{ex,co-SOEC}} = 76,91\%;$$

$$\eta_{\text{i,matanatore}} = \eta_{\text{i}} / \eta_{\text{i,co-SOEC}} = 74,93\%.$$

Per trovare i precedenti valori, si sono logicamente calcolati la potenza elettrica di compressione totale ($P_{\text{comp,tot}}$) e la potenza termica totale entrante nel sistema ($Q_{\text{in,tot}}$):

$$P_{\text{comp,tot}} = 92,98 \text{ kW};$$

$$Q_{\text{in,tot}} = 335,80 \text{ kW}.$$

Si riportano, a corredo, i valori di portata in massa, frazione molare di metano, potere calorifico inferiore e superiore del gas naturale sintetico in uscita dal sistema complessivo:

$$\dot{m} = 56,79 \text{ m}^3/\text{h};$$

$$y_{\text{metano}} = 0,995;$$

$$\text{LHV} = 49866 \text{ kJ/kg};$$

$$\text{HHV} = 54966 \text{ kJ/kg}.$$

Le temperature in uscita dai compressori sono molto alte, arrivando a 545°C per la corrente "Sab_out1.4" (cfr. Figura 3.11), molto vicina al limite tecnologico dei materiali di un compressore.

3.3.3 Indici prestazionale, *intercooling* a 25°C

I rendimenti considerati hanno i seguenti valori:

$$\eta_{ex} = 65,67\%;$$

$$\eta_i = 58,15\%;$$

$$\eta_{E2F} = 76,00\%.$$

Si evidenziano i rendimenti exergetico e di primo principio del singolo CO-SOEC:

$$\eta_{ex,co-SOEC} = 81,55 \%;$$

$$\eta_{i,co-SOEC} = 73,44\%.$$

Da questi risultati si calcolano i rendimenti del metanatore, come:

$$\eta_{ex,metanatore} = \eta_{ex} / \eta_{ex,co-SOEC} = 80,53\%;$$

$$\eta_{i,metanatore} = \eta_i / \eta_{i,co-SOEC} = 79,18\%.$$

Si nota come i rendimenti del co-SOEC siano identici a quelli del caso di *intercooling* a 200°C: ciò corrisponde ad un'ovvietà, visto che la prima parte dell'impianto è congruente. Nel caso del metanatore invece, i rendimenti sono maggiori in virtù del fatto che la compressione "costi meno", se operata a temperature inferiori.

Per trovare i precedenti valori, si sono logicamente calcolate la potenza elettrica di compressione totale ($P_{comp,tot}$) e la potenza termica totale entrante nel sistema ($Q_{in,tot}$):

$$P_{comp,tot} = 35,27 \text{ kW};$$

$$Q_{in,tot} = 335,80 \text{ kW}.$$

Si riportano infine i valori di portata in massa, frazione molare di metano, potere calorifico inferiore e superiore del gas naturale sintetico in uscita dal sistema complessivo:

$$\dot{m} = 57,07 \text{ m}^3/\text{h};$$

$$y_{metano} = 0,985;$$

$$\text{LHV} = 49663 \text{ kJ/kg};$$

$$\text{HHV} = 54751 \text{ kJ/kg}.$$

In questo caso è risolto il problema delle troppo alte temperature in uscita dai compressori: si arriva ad una temperatura di "Sab_out1.4" di circa 277°C, decisamente più tollerabile.

3.4 Pressurizzazione mista

Per quanto concerne il caso di pressurizzazione mista, si può facilmente immaginare che le configurazioni possibili per raggiungere i 60 bar, siano le più disparate. Si intendono studiare, in questa sede, due tipi di modello:

- a) co-SOEC pressurizzato a 30 bar + pressurizzazione pre-TREMP;
- b) co-SOEC pressurizzato a 30 bar + pressurizzazione post-TREMP.

Si studieranno nei successivi paragrafi queste due configurazioni, separatamente.

3.4.1 Co-SOEC pressurizzato a 30 bar + pressurizzazione pre-TREMP: *layout* e prestazioni

In questo caso la pressurizzazione viene effettuata in due zone distinte dell'impianto: a monte del co-SOEC si pressurizza a 30 bar (analogamente al modello presentato al Paragrafo 3.2.1, ma ad una pressione inferiore) e a valle del reattore Sabatier sperimentale si comprime nuovamente la corrente, con un rapporto di compressione pari a 2, per arrivare ai 60 bar voluti.

Il *layout* complessivo è mostrato in Figura 3.13; la peculiarità della seconda pressurizzazione, sta nel fatto che l'*intercooling* viene effettuato alla temperatura minima consentita per il corretto funzionamento del compressore (la fase liquida dev'essere sufficientemente esigua). Tale temperatura si trova grazie a simulazioni ripetute, e corrisponde a 160°C (per le correnti "Sab_out1.1" e "Sab_out1.3"). La pressurizzazione pre-TREMP, deve portare ad un rapporto di compressione pari a 2, dunque alla mandata del primo compressore – per minimizzare il lavoro di compressione, come di consueto in questo lavoro - si avrà una pressione pari a:

$$p = 30 \sqrt{2} \text{ bar} = 42,43 \text{ bar.}$$

Si valutano anche in questo caso gli indici prestazionali, a partire dai rendimenti, che hanno i seguenti valori:

$$\eta_{\text{ex}} = 61,81\%;$$

$$\eta_{\text{i}} = 57,74\%;$$

$$\eta_{\text{EZF}} = 81,04\%.$$

Si calcolano quindi i rendimenti exergetico e di primo principio del singolo CO-SOEC:

$$\eta_{\text{ex,co-SOEC}} = 82,62\%;$$

$$\eta_{\text{i,co-SOEC}} = 68,63\%.$$

A partire da questi risultati, si effettua il calcolo dei rendimenti della seconda parte dell'impianto, corrispondente al metanatore, come:

$$\eta_{\text{ex,matanatore}} = \eta_{\text{ex}} / \eta_{\text{ex,co-SOEC}} = 74,81\%;$$

$$\eta_{\text{i,matanatore}} = \eta_{\text{i}} / \eta_{\text{i,co-SOEC}} = 84,13\%.$$

Per trovare questi valori, si sono ovviamente calcolate la potenza elettrica di compressione totale e la potenza termica totale entrante nel sistema:

$$P_{\text{comp,tot}} = 35,27 \text{ kW};$$

$$Q_{\text{in,tot}} = 335,80 \text{ kW}.$$

Si riportano infine i valori di portata in massa, frazione molare di metano, potere calorifico inferiore e superiore del gas naturale sintetico in uscita dal sistema complessivo:

$$\dot{m} = 57,07 \text{ m}^3/\text{h};$$

$$y_{\text{metano}} = 0,985;$$

$$\text{LHV} = 49663 \text{ kJ/kg};$$

$$\text{HHV} = 54751 \text{ kJ/kg}.$$

3.4.2 Co-SOEC pressurizzato a 30 bar + pressurizzazione post-TREMP: *layout* e prestazioni

In questo secondo caso esaminato, si considera una prima compressione delle correnti a monte del co-SOEC (congruente al caso precedente) ed una seconda, a valle del TREMP, dunque analoga a quella

del caso base, ma con rapporto di compressione pari a 2 soltanto. Il *layout* complessivo si può osservare in figura 3.14.

Per quanto concerne gli indici prestazionali, iniziando ancora dai rendimenti, si ha:

$$\eta_{ex} = 62,18\%;$$

$$\eta_i = 57,98\%;$$

$$\eta_{EZF} = 82,87\%.$$

Si calcolano quindi i rendimenti exergetico e di primo principio del singolo CO-SOEC:

$$\eta_{ex,CO-SOEC} = 82,62\%;$$

$$\eta_{i,CO-SOEC} = 68,63\%.$$

Si nota come i rendimenti del CO-SOEC siano congruenti a quelli del caso precedente, com'è ovvio che sia, data l'uguaglianza della prima parte dell'impianto.

Da questi risultati si calcolano dunque i rendimenti del metanatore, come:

$$\eta_{ex,matanatore} = \eta_{ex} / \eta_{ex,CO-SOEC} = 75,26\%;$$

$$\eta_{i,matanatore} = \eta_i / \eta_{i,CO-SOEC} = 84,48\%.$$

Per trovare questi valori, si sono ovviamente calcolate la potenza elettrica di compressione totale e la potenza termica totale entrante nel sistema:

$$P_{comp,tot} = 19,40 \text{ kW};$$

$$Q_{in,tot} = 414,25 \text{ kW}.$$

Si riportano infine i valori di portata in massa, frazione molare di metano, potere calorifico inferiore e superiore del gas naturale sintetico in uscita dal sistema complessivo:

$$\dot{m} = 60,20 \text{ m}^3/\text{h};$$

$$y_{metano} = 0,988;$$

$$LHV = 49747 \text{ kJ/kg};$$

$$HHV = 54841 \text{ kJ/kg}.$$

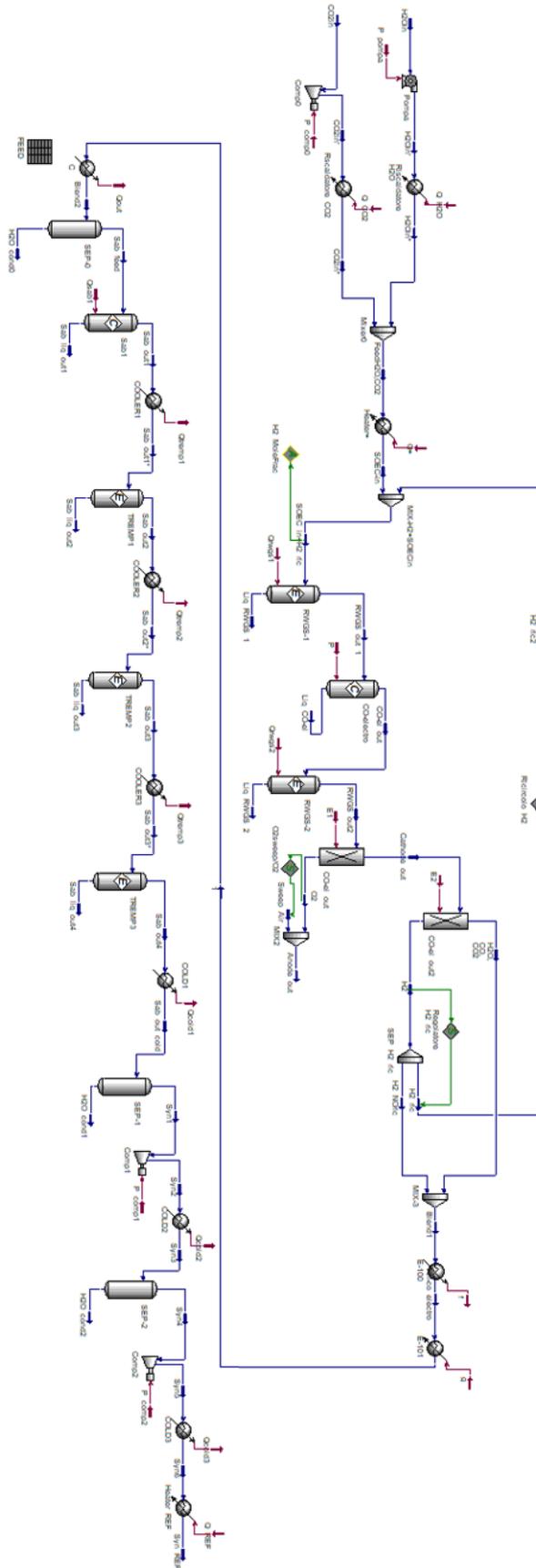


Figura 3.14: layout complessivo per pressurizzazione mista co-SOEC + post-TREMP

Bibliografia

[1] Modeling of Micro-Tubular Solid Oxide H₂O/CO₂ co-Electrolysis Cell for Syngas Production -Luyi Song, Jiazhi Du, Yao Wang, Wen Zhao, Tong Liu

[2] Thermodynamic analysis of synthetic hydrocarbon fuel production in pressurized solid oxide electrolysis cells - Xiufu Sun, Ming Chen, Søren Højgaard Jensen, Sune Dalgaard Ebbesen, Christopher Graves, Mogens Mogensen

[3] Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells -Søren Højgaard Jensen, Xiufu Sun, Sune Dalgaard Ebbesen, Ruth Knibbe, Mogens Mogensen

Capitolo 4 – Confronti prestazionali tra diverse soluzioni impiantistiche

4.1 Introduzione al confronto

In questo capitolo si intendono confrontare i principali indici prestazionali, relativi alle diverse soluzioni impiantistiche, presentate nel Capitolo 3. Tali parametri saranno:

- i tre tipi di rendimento d'impianto generale;
- il rendimento exergetico e quello di primo principio, relativi al co-SOEC e alla seconda parte dell'impianto;
- la potenza elettrica complessiva necessaria alla compressione;
- la potenza termica totale in ingresso all'impianto;
- la portata di gas naturale prodotto;
- gli indici di qualità del gas naturale prodotto, quali frazione molare di metano, potere calorifico inferiore e superiore del gas naturale prodotto.

Nei successivi paragrafi verranno dunque operati confronti, tramite diagrammi realizzati in fogli di calcolo Excel, sulle precedenti grandezze, calcolate al Capitolo 3; sulla base di questi confronti, si inferiranno conclusioni.

4.2 Confronto tra indici prestazionali

Volendosi iniziare a trattare il confronto, risulta importante premettere una considerazione. Considerando i casi di pressurizzazione post reattore Sabatier sperimentale, con *intercooling* (IC) a 200°C e a 25°C, si nota come questo secondo caso sia quasi sotto ogni aspetto più prestazionale del primo. Ciò si può osservare facilmente facendo riferimento alla Tabella 4.1 e alle Figura 4.1a e 4.1b. Si osserva chiaramente che i rendimenti sono ampiamente maggiori nel caso con IC a 25°C, e la potenza di compressione richiesta è quasi un terzo di quella dell'impianto con IC a 200°C. Allo stesso tempo, sono confrontabili la frazione di metano in uscita (solo un punto percentuale in meno nel caso di IC a 25°C), LHV, HHV e portata in massa di gas naturale prodotto. La potenza termica in ingresso è la medesima, dato che le prime parti di impianto sono congruenti.

Tabella 4.1: indici prestazionali per impianto con pressurizzazione post reattore Sabatier sperimentale, con *intercooling* a 200°C e a 25°C

	Unit	Pressurizzazione	
		Post Sabatier sperimentale con IC a 25°C	Post Sabatier sperimentale con IC a 200°C
Rendimento Exergetico	%	65,67	62,72
Rendimento I principio	%	58,15	55,03
Conversione E2F	%	76,00	71,93
Potenza di compressione totale	kW	35	93
Potenza termica in ingresso totale	kW	336	336
Frazione molare di metano in uscita	%	98,47	99,48
Potere calorifico inferiore gas naturale	kJ/kg	49663	49866
Potere calorifico superiore gas naturale	kJ/kg	54751	54966
Portata in massa di gas naturale	kg/s	57,1	56,8

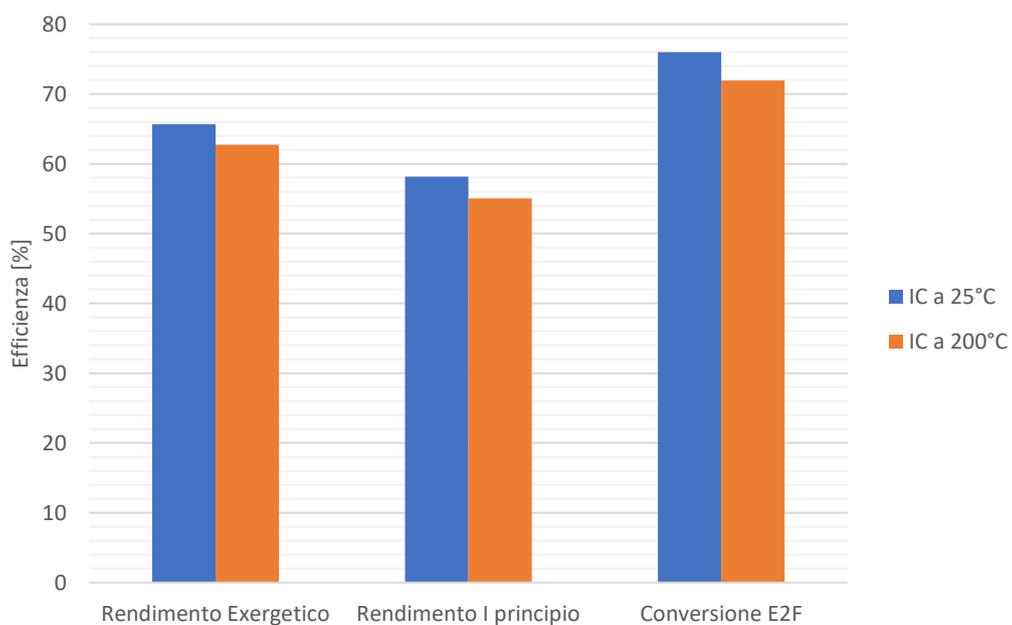


Figura 4.1a: istogramma relativo ai rendimenti

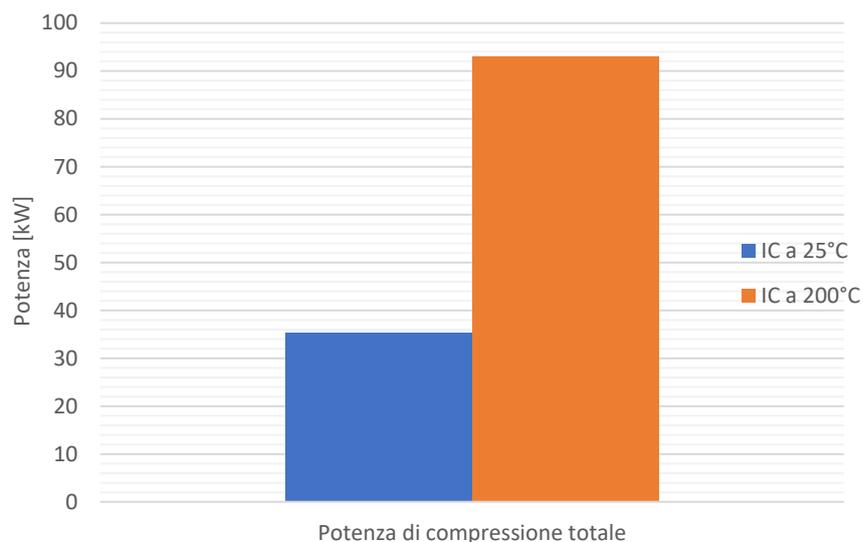


Figura 4.1b: istogramma relativo alle potenze di compressione

In virtù di questi fatti, nei confronti successivi, come caso di pressurizzazione post reattore Sabatier sperimentale, risulterà legittimo considerare soltanto *intercooling* a 25°C.

Si prendono in considerazione le tipologie di impianto seguenti:

- caso base;
- pressurizzazione ante co-SOEC a 60 bar;
- pressurizzazione post reattore Sabatier sperimentale;
- pressurizzazione mista con co-SOEC pressurizzato a 30 bar + pressurizzazione pre-TREMP;
- pressurizzazione mista con co-SOEC pressurizzato a 30 bar + pressurizzazione post-TREMP.

Si prendono in esame innanzitutto i rendimenti globali degli impianti. In Tabella 4.2 sono riassunti i valori per le diverse soluzioni impiantistiche.

Tabella 4.2: rendimenti globali

	Unit	Pressurizzazione				
		Base	Ante co-SOEC	Post Sabatier sperimentale	Mista pre-TREMP	Mista post-TREMP
Rendimento Exergetico	%	67,27	51,79	65,67	61,81	62,18
Rendimento I principio	%	65,84	47,73	58,15	57,74	57,98
Conversione E2F	%	77,89	66,48	76,00	81,04	82,87

Nella Figura 4.2 è mostrato, mediante un istogramma, un confronto visivo tra tali rendimenti.

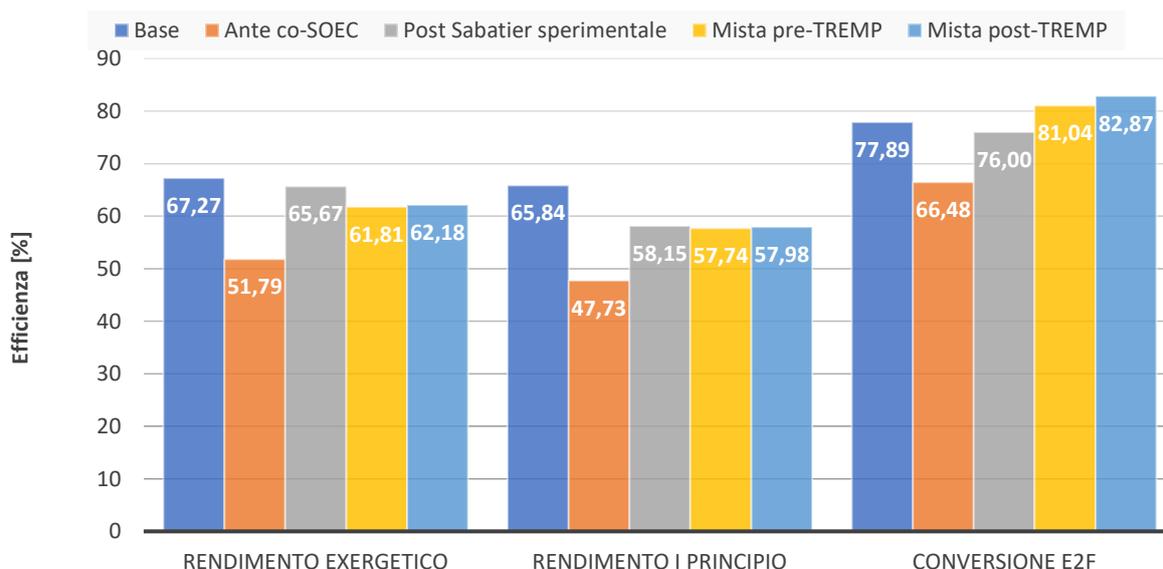


Figura 4.2: istogramma dei rendimenti globali

Salta immediatamente all’occhio il prevalere del caso base del punto di vista dei rendimenti exergetico e di primo principio. Nel caso di rendimento *electric-to-fuel*, che non tiene conto invece del calore in ingresso, primeggia la pressurizzazione mista: questa soluzione infatti, presenta una potenza termica in *input* preponderante rispetto al caso base, non conteggiata appunto nella conversione *electric-to-fuel*.

Nei riguardi della pressurizzazione mista post-TREMP, si ha inoltre una minor potenza di compressione rispetto al caso base, per il fatto che a differenza di quest’ultimo, parte della compressione è attuata sull’acqua liquida in ingresso a 25°C: è noto che comprimere un liquido è meno costoso, rispetto ad una stessa portata di gas -della stessa specie chimica. Tutto ciò si asserisce in riferimento alla Tabella 4.3, in cui è proprio mostrato un confronto tra le potenze, termica e di compressione, delle varie soluzioni impiantistiche. A corredo, è riportata in Tabella 4.4 anche la portata in massa soggetta alla compressione nei vari casi.

Tabella 4.3: potenza elettrica di compressione e potenza termica in ingresso

	Unit	Pressurizzazione				
		Base	Ante co-SOEC	Post Sabatier sperimentale	Mista pre-TREMP	Mista post-TREMP
Potenza di compressione totale	kW	19,9	22,9	35,3	25,5	19,4
Potenza termica in ingresso totale	kW	336	402	336	414	414

Tabella 4.4: portate in massa soggette a compressione

Portate in massa	Unit	Base	Ante co-SOEC	Post Sabatier sperimentale con IC a 25°C	Mista pre-TREMP	Mista post-TREMP
Ante co-SOEC H ₂ O	kg/h		264,3		335,6	335,6
Ante co-SOEC CO ₂	kg/h		134,3		164,2	164,2
Pre-TREMP 1	kg/h			183,8	121,2	
Pre-TREMP 2	kg/h			183,8	109,4	
Post-TREMP 1	kg/h	65,5				60,2
Post-TREMP 2	kg/h	63,4				60,2

Si possono apprezzare maggiormente le differenze tra le potenze necessarie nei diversi casi, attraverso il diagramma in Figura 4.3. In genere le più alte potenze di compressione corrispondono alle maggiori portate in gioco.

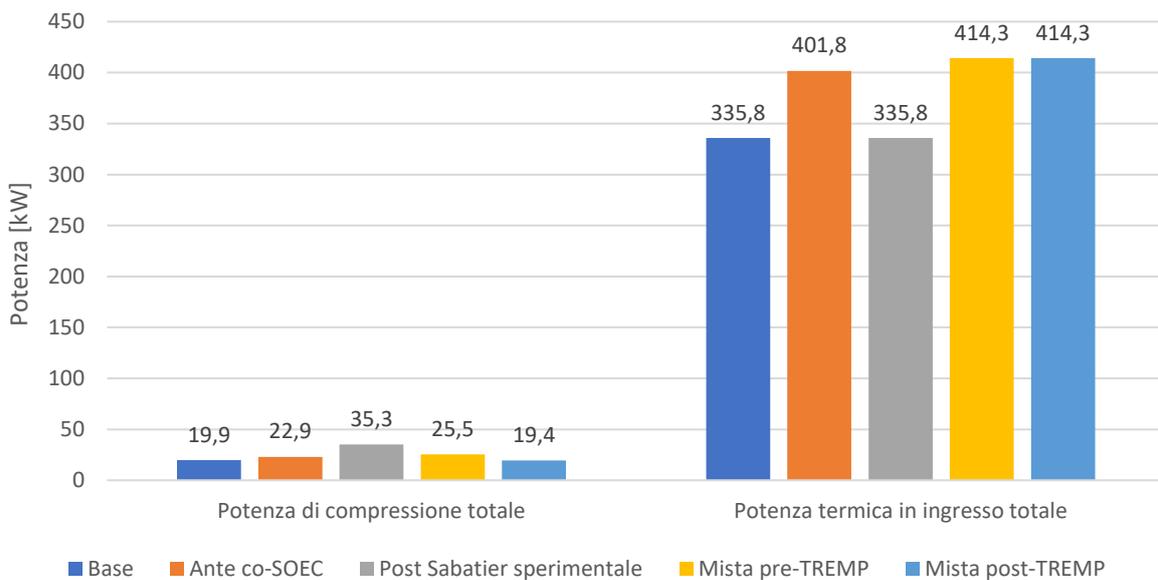


Figura 4.3: istogramma delle potenze in ingresso (elettrica di compressione e termica)

Si nota che il caso di pressurizzazione post reattore Sabatier sperimentale, necessita della stessa potenza termica in ingresso del caso base -ciò è elementare, dato che la prima parte dell'impianto coincide – ma di una potenza elettrica di compressione abbastanza maggiore, la più alta tra le varie soluzioni.

La potenza termica in ingresso nei casi di co-SOEC, pressurizzato a 60 o a 30 bar, è maggiore rispetto agli altri casi: serve più energia per portare a vaporizzare, e poi riscaldare (fino a 850°C), l'acqua

pressurizzata (a parità di portata in massa). Data la maggior portata in massa della corrente nei casi di pressurizzazione mista (cfr. Tabella 4.4), risulta comunque maggiore la potenza termica in ingresso necessaria in questo caso.

Dall'analisi dei rendimenti, sembrerebbe emergere che il caso migliore coincida col più semplice, quindi col caso base. Tuttavia, vi è un altro aspetto, molto rilevante, da considerare. Un fattore fondamentale di questi impianti è la *qualità* del gas naturale che riescono a produrre, in termini di frazione molare di metano e di potere calorifico.

Per ciò che concerne le *frazioni molarie di metano* uscenti dai sistemi, si veda la Tabella 4.5. Il caso base consta nell'impianto produttore gas naturale con minor composizione in metano puro; inoltre tale gas naturale è caratterizzato da una frazione molare di idrogeno del 16,6%, un valore molto alto: per la normativa vigente, tale valore dovrebbe attestarsi al di sotto dello 0,5%, al fine di poter immettere gas naturale in rete (cfr. [1]).

Il caso di co-SOEC pressurizzato a 60 bar, bensì sia il peggiore dal punto di vista dei rendimenti, produce un gas naturale composto per il 99,5% da metano, e soltanto per lo 0,3% da idrogeno, il valore più basso tra quelli delle varie soluzioni impiantistiche, nonchè accettabile dalla normativa.

Tabella 4.5: frazioni molarie delle specie componenti il gas naturale prodotto dall'impianto

Frazioni molarie in uscita	Unit	Pressurizzazione				
		Base	Ante co-SOEC	Post Sabatier sperimentale	Mista pre-TREMP	Mista post-TREMP
CH ₄	-	0,788	0,995	0,985	0,985	0,988
H ₂ O	-	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001
CO	-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO ₂	-	0,042	0,001	0,003	0,003	0,002
H ₂	-	0,166	0,003	0,011	0,011	0,009
O ₂	-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
N ₂	-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tornando al caso base, si legge che la *frazione molare di anidride carbonica* è del 4,2%, anche questo un valore superiore al massimo previsto in normativa, corrispondente al 2,5% (cfr. [1]). Negli altri casi la normativa viene rispettata per ciò che riguarda l'anidride carbonica, ma non, da un punto di vista stretto, per l'idrogeno. Sarebbero opportune migliorie in questo aspetto, provando ad esempio a

pressurizzare ulteriormente il co-SOEC, o, genericamente, a migliorare il rendimento di conversione del metanatore. Nella Figura 4.4 è riportato, come di consueto, l'istogramma riferito alla Tabella 4.5, a corredo.

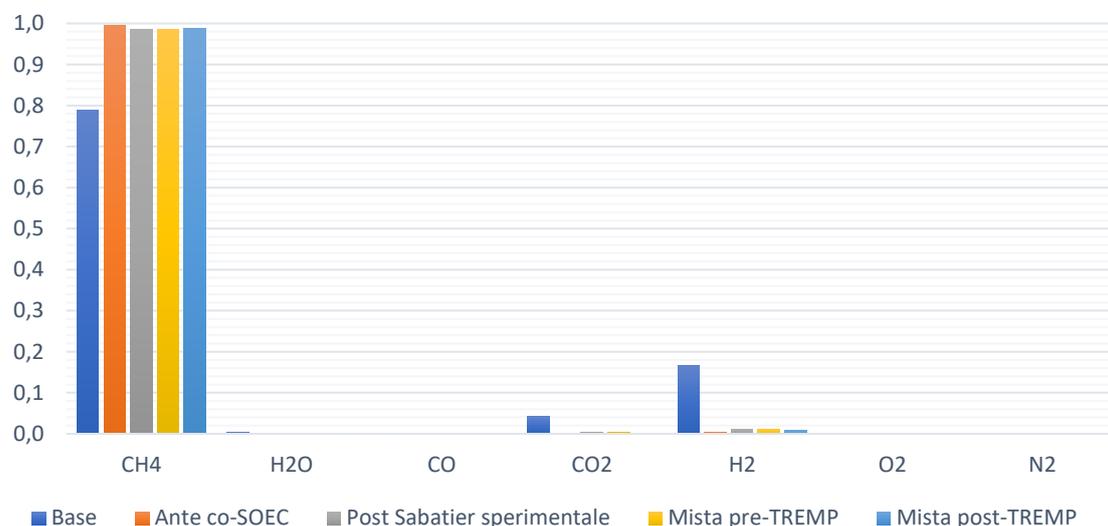


Figura 4.4: istogramma delle frazioni molari delle specie in uscita

Il metanatore ha effetti diversi sulle correnti a seconda della soluzione impiantistica che si considera. Tale effetto si può quantificare nel TREMP, esprimendo la sua efficacia come variazione relativa della frazione molare di metano tra ingresso e uscita: $y_{rel} = (y_{out} - y_{in})/y_{in}$. Si può quindi costruire la Tabella 4.6.

Tabella 4.6: variazione relativa di frazione molare di metano tra ingresso e uscita TREMP

	Unit	Pressurizzazione				
		Base	Ante co-SOEC	Post Sabatier sperimentale	Mista pre-TREMP	Mista post-TREMP
Frazione in massa CH4 TREMP in	-	0,201	0,188	0,308	0,323	0,162
Frazione in massa CH4 TREMP out	-	0,293	0,685	0,699	0,572	0,451
Variazione relativa frazione in massa	-	0,456	2,651	1,268	0,772	1,789

Si può affermare che generalmente il TREMP “lavora meglio” in condizioni di pressurizzazione, in particolare nel caso di co-SOEC pressurizzato si ha il maggiore effetto del TREMP, in termini di produzione di metano.

Altri parametri di qualità da tenere presenti, oltre alla frazione molare di metano, sono i poteri calorifici inferiore e superiore del gas naturale sintetico in uscita dal sistema. Sono riportati i valori di questi, oltre alla portata in massa, a corredo, per i vari tipi di impianto, nella Tabella 4.7.

Tabella 4.7: LHV, HHV e portata in massa del gas naturale in uscita dai diversi impianti

	Unit	Pressurizzazione				
		Base	Ante co-SOEC	Post Sabatier sperimentale	Mista pre-TREMP	Mista post-TREMP
Potere calorifico inferiore syngas	kJ/kg	45172	49872	49663	49701	49747
Potere calorifico superiore syngas	kJ/kg	49981	54973	54751	54794	54841
Portata in massa syngas	kg/h	63,4	49,1	57,1	60,3	60,2

Si riporta, per completezza, l’istogramma relativo ai poteri calorifici in Figura 4.5.

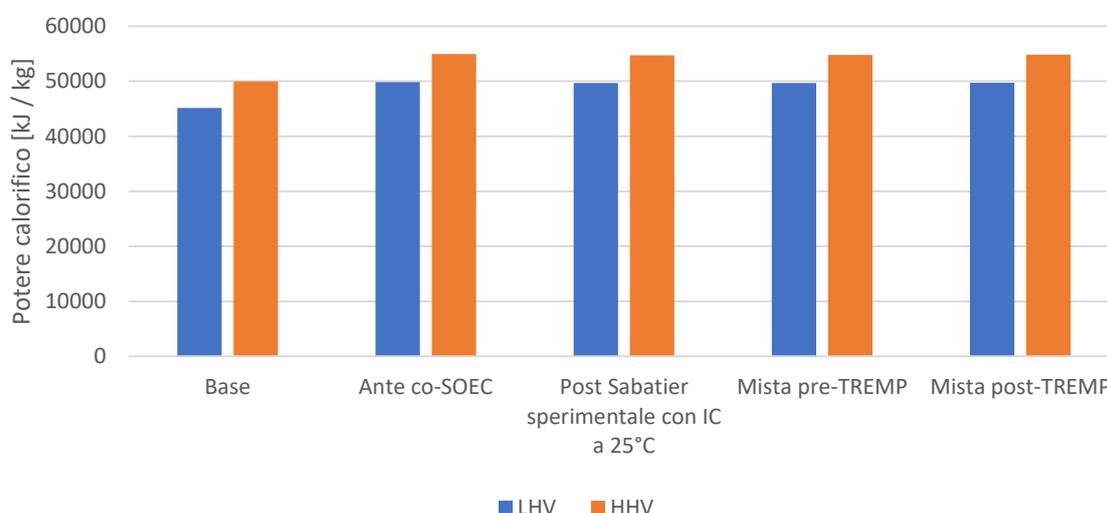


Figura 4.5: LHV e HHV relativi al gas naturale prodotto dal sistema

Salta immediatamente all’occhio come i poteri calorifici, nelle varianti di impianto pressurizzate, siano relativamente elevati rispetto a quelli del caso base, nonché assimilabili a quelli del metano. Anche questo è un chiaro indice della migliore qualità del gas naturale prodotto dai modelli di impianto con pressurizzazione interna.

Come ultima analisi, si possono confrontare i rendimenti delle due macro-parti costituenti l'impianto: il co-SOEC e ciò che si trova a valle di esso (metanatore ed eventuale compressione successiva al TREMP), per come sono stati calcolati al Capitolo 3. Sono riassunti in Tabella 4.8 i valori dei rendimenti del co-SOEC e della seconda parte dell'impianto ("metanatore") per i diversi casi.

Tabella 4.8: rendimenti parziali per i vari modelli impiantistici

	Unit	Pressurizzazione				
		Base	Ante co-SOEC	Post Sabatier sperimentale	Mista pre-TREMP	Mista post-TREMP
Rendimento Exergetico co-SOEC	%	86,06	67,53	81,55	82,62	82,62
Rendimento I principio co-SOEC	%	73,44	54,91	73,44	68,63	68,63
Rendimento Exergetico "metanatore"	%	78,17	76,69	80,53	74,81	75,26
Rendimento I principio "metanatore"	%	89,65	86,94	79,18	84,13	84,48

Osservando i rendimenti parziali, si può osservare facilmente quale dei due ha maggior peso sul rendimento complessivo, per ciascun tipo di impianto.

4.3 Conclusioni

In questo lavoro, in sintesi, si è proceduto attraverso i seguenti step:

- Studio generale del sistema in esame, nonché dei suoi componenti.
- Realizzazione del modello del caso base, mediante software dedicato (Aspen HYSYS).
- Studio dell'influenza della pressurizzazione sul co-elettrolizzatore, e adattamento del CR del reattore di conversione nel caso di co-SOEC pressurizzato (alle pressioni di 10-20-30-40-50-60 bar).
- Realizzazione dei modelli di varie configurazioni impiantistiche su Aspen HYSYS, a partire dal caso base, atte a simulare pressurizzazioni in diverse parti del sistema.
- Valutazione degli effetti dei diversi tipi di pressurizzazione, attraverso i parametri prestazionali esaminati nei Capitoli 3 e 4.

Dal lavoro svolto, in particolare dalle precedenti analisi modellistiche e confronti, si possono inferire alcune conclusioni. Fondamentale è la possibilità di poter decidere ove conveniente operare la pressurizzazione all'interno dell'impianto. Ad esempio, se interessa avere un'alta produttività (cfr.

portata in massa in Tabella 4.6), con scarso interesse circa la qualità del gas naturale generato, si può optare per il caso base. Se invece si ha necessità di un gas naturale in uscita di ottima qualità, composto prettamente da metano e con alto potere calorifico, scontato dire che sarebbe consigliato adottare una delle altre soluzioni di pressurizzazione.

Bisogna considerare poi che l'analisi svolta è prevalentemente ideale: non si sono considerate perdite di carico negli scambiatori; queste sarebbero ovviamente risultate più rilevanti per i casi pressurizzati, a partire proprio dal caso di co-SOEC pressurizzato. Si tratta comunque di modelli indicativi, considerando poi che un modello è - per definizione - ideale, non si può pretendere una descrizione reale dei fatti, ma soltanto una "debole" approssimazione.

Come si è anche sottolineato in questa Tesi, i casi di pressurizzazione studiabili sono una moltitudine che potrebbe tendere all'infinito, compresi i casi intermedi rispetto a quelli visti, ad esempio con pressurizzazioni del co-SOEC a pressioni diverse, accompagnate da successive compressioni sia a monte che a valle del TREMP. Si capisce come per essere veramente esaurienti in uno studio di questo tipo, potrebbe essere necessario disporre di un tempo quasi illimitato; ci si augura, ad ogni modo, di aver dato un'idea di come si possa procedere per effettuare studi di questo tipo, nonché di aver dato una traccia teorico-pratica sufficientemente solida per chi desideri avvicinarsi all'argomento.

La tipologia di sistema di accumulo *Power-to-Gas* in esame non è ancora commercialmente sviluppata, sebbene lo siano la quasi totalità dei suoi componenti (co-elettrolizzatore, TREMP, scambiatori, compressori, ...). Con l'auspicio che gli sviluppi sperimentali circa questo sistema subiscano un incremento, si spera che risultati di modellazione come quelli trovati in questo lavoro, possano essere utili ai fini di un passaggio, in larga scala, dal modello al prototipo.

Bibliografia

[1] Documento per la consultazione per la formazione di provvedimenti nell'ambito del procedimento avviato con deliberazione dell'Autorità per l'energia elettrica il gas e il sistema idrico 13 aprile 2017, 239/2017/R/gas