

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Simulazione di processo per la produzione efficiente di Metanolo mediante idrogenazione della CO₂ in un reattore a membrana.



Relatori

prof. Raffaele Pirone

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

prof. Samir Bensaid

Candidato

Riccardo Debenedetti

Marzo 2021

Indice

Indice delle figure.....	4
Indice delle tabelle	10
Introduzione	12
1. Produzione dell'idrogeno.	14
1.1 Steam reforming	15
1.2 Elettrolisi	15
1.2.1 Elettrolizzatori alcalini	16
1.2.2 Elettrolizzatori P.E.M.....	17
1.2.3 Elettrolizzatori SOEC.....	18
1.3 Stoccaggio e trasporto	18
2. Carbon Capture Technologies.....	20
2.1 Assorbimento chimico della CO ₂	21
2.2 Processo elettrochimico.....	24
3. Produzione del metanolo	26
3.1 Produzione tradizionale	27
3.2 Reattori a membrana.....	31
3.2.1 Bilanci dei reattori a membrana	36
4. E-fuels	40
4.1 Utilizzo degli e-fuels.	40
4.2 Vantaggi degli e-fuels.....	41
4.3 Svantaggi degli e-fuels.	42
5. Modellazione di un reattore a membrana.....	44
5.1 Bilanci del reattore a membrana.....	44
5.2 Modellizzazione di un reattore PFR su Matlab	53
5.3 Modellizzazione del reattore a membrana su Matlab.....	58

5.3.1	Introduzione di ricircolo e separazione bifasica.....	71
5.3.2	Introduzione dei bilanci di energia.....	77
5.3.3	Modello del reattore a membrana non isoterma.....	79
6.	Processo di taglia industriale.....	84
6.1	Simulazione del processo di captazione	86
6.2	Simulazione del processo di conversione attraverso reattore multi-tubo.	92
6.3	Consumi del processo cumulativo tradizionale	94
6.4	Integrazione energetica del processo tradizionale	95
6.5	Simulazione del processo di conversione attraverso un reattore a membrana.	98
6.6	Consumi del processo cumulativo con reattore a membrana	101
6.7	Integrazione energetica del processo cumulativo con reattori a membrana.	102
7.	Confronto tra i consumi del processo tradizionale e a membrana	106
8.	Conclusioni.....	110
9.	Appendice.....	112
9.1	Convergenza del processo di captazione della CO ₂	112
	Lista dei simboli.....	114
	Bibliografia.....	116
	Ringraziamenti	124

Indice delle figure

Figura 0.1 Schema del processo trattato nel progetto di tesi, cumulativo di captazione della CO₂, produzione di idrogeno sfruttando energia rinnovabile e conversione della miscela dei due gas in metanolo seguendo la via tradizionale e quella a membrana.

Figura 1.1 Schema dei colori dell'idrogeno, riferiti in base al metodo tramite il quale viene prodotto.

Figura 1.2 Schema del processo tradizionale di produzione di idrogeno per mezzo di steam reforming del gas naturale. (Riformulata sulla base di [11])

Figura 1.3 Schema di una cella elettrolitica alcalina (Tratta da [13]).

Figura 1.4 Schema di una cella elettrolitica PEM (Tratta da [13]).

Figura 1.5 Schema di una cella elettrolitica SOEC (Tratta da [13]).

Figura 2.1 Le principali vie di captazione della CO₂ (Tratta da [15]).

Figura 2.2 Esempi di riserve geologiche per lo stoccaggio della CO₂ (Tratta da [16]).

Figura 2.3 Schema del processo di captazione della CO₂ per mezzo di MEA (Tratta da [18]).

Figura 2.4 Rappresenta la reazione di assorbimento della molecola di CO₂ per mezzo di MEA (Tratta da [18]).

Figura 2.5 Reazioni chimiche dell'EMAR: assorbimento, reazione anodica e reazione catodica (Tratto da [25]).

Figura 2.6 Diagramma schematico del processo EMAR [25].

Figura 2.7 Ciclo delle reazioni all'interno dell'EMAR (Tratta da [18]).

Figura 3.1 Elaborazione su Excel dei dati dal 2004 al 20015 ricavati da [6] e dal 2015 al 2020 da [5] del fabbisogno mondiale annuo di metanolo, espressi in milioni di tonnellate.

Figura 3.2 Grafico della suddivisione della domanda di Metanolo per diverse produzioni, per l'anno 2020 e basata su una richiesta di 98900 ton/anno. (Rielaborazione di dati di [5])

Figura 3.3 tratta da [39] rappresentante un reattore IMRCF con membrana inerte e catalizzatore nel flusso entrante e un reattore CMR quindi con membrana catalitica.

Figura 3.4 Schema di preparazione di una zeolite con multi-cristallizzazioni (Tratta da [64]).

Figura 3.5 andamento della permeabilità dei composti presenti nella miscela di sintesi del metanolo a 5 bar e con l'utilizzo di una membrana di zeolite A (tratta da [46]).

Figura 3.6 Schematizza il flusso del componente B dal Bulk allo Shell, passante per la membrana. In cui C_{B-b} è la concentrazione di B nel bulk, C_{B-mi} è quella in ingresso alla membrana, C_{b-me} quella all'estremo della membrana e C_{B-s} quella nello shell.

Figura 4.1 Rappresenta sinteticamente la via di produzione degli e-fuels (tratta da [2]).

Figura 4.2 (tratta da [2]) Rappresentazione potenziale degli usi degli e-fuels nei diversi settori dei trasporti. In cui più X affiancate indicano maggiori affinità. Le altre affinità indicate a destra indicano invece i settori di industria, costruzione ed energia.

Figura 4.3 (tratta da [1]). Rappresenta la suddivisione dei costi per quanto riguarda gli e-fuels. (RES-E: renewable energy sources for electricity. H₂tL: Hydrogen to liquid.

Figura 4.4 tratto da [2]. Riporta le efficienze totali di diversi combustibili, tra cui spicca l'elettricità con il suo 69%.

Figura 5.1 (disegnata con AutoCad 2021 per studenti) Schematizza il nostro reattore con evidenziati i bilanci dei singoli volumetti in cui viene discretizzato il reattore.

Figura 5.2 cattura da Matlab con la scrittura della ode nello script.

Figura 5.3 Grafico dei tempi impiegati da alcune prove fatte con diversi risolutori di equazioni differenziali, ode23, ode45 e ode113. Insieme ai tempi della ode45 ma con RelTol pari a 10^{-6} e AbsTol a 10^{-9} .

Figura 5.4 cattura da matlab. Analisi di sensitività delle velocità di reazione in relazione alla variazione di temperatura per le 3 differenti reazioni, considerando una pressione di 50 bar e una composizione molare del gas da trattare come quello del gas di ricircolo, come calcolato con Aspen plus (24,5% CO₂, 73,3% H₂, 2% CO, 0,5% CH₃OH, 0,2% H₂O).

Figura 5.5 cattura da matlab. Grafico della sensitività delle velocità di reazione rispetto alla variazione di pressione tra 5 e 80 bar. Calcolato a 225°C e bar e una composizione molare del gas da trattare come quello del gas di ricircolo, come calcolato con Aspen plus (24,5% CO₂, 73,3% H₂, 2% CO, 0,5% CH₃OH, 0,2% H₂O).

Figura 5.6 cattura da matlab. Sensitività delle velocità di reazione in confronto con i rapporti molari tra H₂ e H₂. Temperatura pari a 225°C e 50 bar, con composizioni come al precedente grafico, ma con variazioni solo sulla portata di H₂.

Figura 5.7 cattura da matlab delle velocità di reazione in confronto all'incremento della concentrazione molare di CO all'ingresso del reattore.

Figura 5.8 cattura da matlab. Conversione della CO₂ in relazione alla lunghezza del reattore per i 2 reattori. Caso ideale 250°C e 80 bar.

Figura 5.9 cattura da matlab andamento delle correnti nel reattore pfr in relazione alla sua lunghezza. Caso ideale 250°C e 80 bar.

Figura 5.10 cattura da matlab andamento delle portate di acqua nel pfr e nelle due sezioni del reattore a membrana. Caso ideale 250°C e 80 bar.

Figura 5.11 cattura da matlab andamento delle correnti nel reattore a membrana in relazione alla sua lunghezza. Caso ideale 250°C e 80 bar.

Figura 5.12 Portate molari lungo il RM e PFR a 225°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Solo H₂O permea.

Figura 5.13 Conversioni lungo il RM e PFR a 225°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Solo H₂O permea.

Figura 5.14 Selettività del metanolo lungo il RM e PFR a 225°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Permea H₂O.

Figura 5.15 Andamenti della resa lungo il RM e PFR a 225°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Solo H₂O permea.

Figura 5.16 Portate molari lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Permea H₂O e gas.

Figura 5.17 Conversioni lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Permeano H₂O e gas.

Figura 5.18 Selettività lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permeano H_2O e gas

Figura 5.19 Resa lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea H_2O e gas.

Figura 5.20 Portate molari lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

Figura 5.21 Conversioni lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

Figura 5.22 Conversioni lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

Figura 5.23 Resa lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

Figura 5.24 Grafico delle conversioni della CO_2 rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 200 e i 250°C. Condotta a 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

Figura 5.25 Grafico delle selettività di CH_3OH rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 200 e i 250°C. Condotta a 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

Figura 5.26 Grafico delle rese di CH_3OH rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 200 e i 250°C. Condotta a 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

Figura 5.27 Conversione nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O

Figura 5.28 Selettività nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O

Figura 5.29 Resa nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

Figura 5.30 Grafico delle conversioni di CH_3OH rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 5 e i 35 bar. Condotta a 222°C, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

Figura 5.31 Grafico delle selettività di CH_3OH rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 5 e i 35 bar. Condotta a 222°C, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

Figura 5.32 Grafico delle rese di CH_3OH rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 5 e i 35 bar. Condotta a 222°C, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

Figura 5.33 Conversione nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

Figura 5.34 Selettività nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

Figura 5.35 Conversione nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

Figura 5.36 Selettività nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

Figura 5.37 Resa nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

Figura 5.38 Schema della sezione di ricircolo del reattore a membrana.

Figura 5.39 Conversione in uscita al RM con ricircolo a 20 bar.

Figura 5.40 Selettività in uscita al RM con ricircolo a 20 bar.

Figura 5.41 Resa in uscita al RM con ricircolo a 20 bar.

Figura 5.42 Portate molari entranti nel RM nel caso con ricircolo a diverse temperature.

Figura 5.43 Andamento delle conversioni della CO₂ per il reattore con ricircolo in relazione alla percentuale di H₂O e CH₃OH riciccolati.

Figura 5.44 Andamento delle selettività di CH₃OH per il reattore con ricircolo in relazione alla percentuale di H₂O e CH₃OH riciccolati.

Figura 5.45 Andamento delle rese di CH₃OH per il reattore con ricircolo in relazione alla percentuale di H₂O e CH₃OH riciccolati.

Figura 5.46 Relazione tra temperatura all'interno del separatore e percentuale di H₂O e CH₃OH riciccolati all'interno del reattore.

Figura 5.47 Tabella dei parametri principali per il reattore a membrana nel caso isoterma e le sue efficienze.

Figura 5.48 Andamento della temperatura °C all'interno del reattore a membrana.

Figura 5.49 Andamento della resa all'interno del reattore a membrana.

Figura 5.50 Andamento della temperatura nel reattore con scambio termico con gas di sweep e ambiente $U=30(W/m^2K)$

Figura 5.51 Andamento della resa nel reattore con scambio termico con gas di sweep e ambiente $U=30(W/m^2K)$.

Figura 5.52 Schema disegnato su Autocad per studenti per il processo di un reattore a membrana con ricircolo in caso di raffreddamento intermedio e conseguente separazione del reattore originale in due reattori complementari.

Figura 5.53 Andamento della temperatura(°C) del primo reattore rispetto alla lunghezza (m).

Figura 5.54 Andamento della temperatura(°C) del secondo reattore rispetto alla lunghezza (m)

Figura 5.55 Andamento della selettività nel primo reattore, rispetto alla sua lunghezza (m).

Figura 5.56 Andamento della selettività nel secondo reattore, rispetto alla sua lunghezza (m).

Figura 5.57 Andamento della conversione nel primo reattore, rispetto alla sua lunghezza (m).

Figura 5.58 Andamento della conversione nel secondo reattore, rispetto alla sua lunghezza (m).

Figura 5.59 Andamento della resa a metanolo del primo reattore rispetto alla lunghezza (m).

Figura 5.60 Andamento della resa a metanolo del secondo reattore, rispetto alla lunghezza (m).

Figura 6.1(cattura da Aspen) Diagramma del processo di captazione della CO₂.

Figura 6.2 Crescita dell'anidride carbonica rilasciata in funzione del parametro Distillate to Feed Ratio disponibile nei settaggi dello stripper.

Figura 6.3 Diminuzione del calore richiesto dal ribollitore della colonna di stripping per Kg di CO₂ in funzione dei parametri indicati nella cattura Aspen. Nell'ultimo punto il feed alla colonna è scaldato da 93°C a 101°C.

Figura 6.4 cattura da Aspen. Rappresenta i composti indicati per le simulazioni.

Figura 6.5 cattura da Aspen. (MEA-CHEM) Reazioni di equilibrio specificate nella chimica del sistema.

Figura 6.6 (cattura da Aspen). Reazioni inserite per l'assorbimento (MEA-RXN).

Figura 6.7 (cattura da Aspen). Inserimento delle reazioni nella colonna di assorbimento.

Figura 6.8 (cattura da Aspen). Reazioni inserite per l'assorbimento (MEA-STP).

Figura 6.9 (cattura da Aspen). Inserimento delle reazioni nella colonna di desorbimento.

Figura 6.10 (cattura da Aspen) Diagramma del processo di conversione della CO₂ a metanolo e sua purificazione.

Figura 6.11 (Cattura da Aspen Energy) Schema delle integrazioni energetiche del processo cumulativo tradizionale.

Figura 6.12 (Cattura da Aspen) Diagramma del processo di conversione a metanolo utilizzando reattori a membrana multi-tubo, mediante sfruttamento di reattori R-yeld in modo da trasportare i risultati ottenuti preliminarmente sul processo simulato su matlab.

Figura 6.13 Grafico della curva composita , calcolata tramite il software Aspen Energy, con un delta T di 10°C

Figura 6.14 (Cattura da Aspen energy) Grafico delle integrazioni per il processo cumulativo di captazione e conversione nel caso di utilizzo di reattori a membrana inter-refrigerati

Figura 7.1 Richiesta energetica per un litro di diesel equivalente di metanolo, cioè 1,62 kg di metanolo.

Figura 9.1 (Cattura da Aspen Plus) Passaggio per la convergenza delle RadFrac con metodo Amines.

Figura 9.2 (Cattura di Aspen Plus) Passaggio per la convergenza del metodo Amines per l'assorbitore.

Indice delle tabelle

Tabella 1.1 Comparazione delle caratteristiche principali di elettrolizzatori alcalini, a membrana e ad ossidi solidi (tratta da [9]).

Tabella 2.1 Rassegna di simulazioni e dati sperimentali per la captazione della CO₂ tramite assorbimento chimico

Tabella 2.2 Rassegna di alcuni impianti pilota operativi nel campo della captazione della CO₂ (Rielaborazione dati da [24])

Tabella 3.1 Impianti significativi per e-metanolo.

Tabella 3.2 Raccolta di efficienze di reattori tradizionale per idrogenazione della CO₂

Tabella 3.3 Raggruppamento di valori di permeabilità per diverse membrane nella sintesi di metanolo.

Tabella 3.4 riferimenti bibliografici e dati principali di una raccolta di studi su reattori a membrana per la sintesi di MetOH.

Tabella 4.1 (tratta da [2] e modificata con i dati di [3]) Rappresentando i valori caratteristici dei diversi combustibili

Tabella 5.1 riassunto delle costanti utilizzate, tratte da [8].

Tabella 5.2 tratta da [37] polinomi per descrivere la dipendenza della viscosità dinamica (Pa*s) dalla temperatura.

Tabella 5.3 Comparazione risultati sperimentali con risultati del modello adattato a [7].

Tabella 5.4 Dati fissati per il letto sia nel caso del pfr che del reattore a membrana [27], [53].

Tabella 5.5 Permeabilità utilizzate per il modello.

Tabella 5.6 Coefficienti della legge di Antoine per i composti utilizzati [55].

Tabella 5.7 Parametri modificati per le simulazioni del reattore con ricircolo.

Tabella 5.8 dei coefficienti per il calcolo dei calori specifici molari tratto da [55]

Tabella 5.9 Tabella riassuntiva del reattore a membrana con inter-refrigerazione e ricircolo.

Tabella 6.1 Caratteristiche dei due maggiori impianti di produzione di energia eolica e fotovoltaica in Italia.

Tabella 6.2 Dati per l'inquadramento iniziale del processo.

Tabella 6.3: Composizione molare e condizioni operative dei fumi da trattare.

Tabella 6.4 Caratteristiche di partenza per la modellazione della sezione di captazione.

Tabella 6.5 Input della simulazione

Tabella 6.6 Dati e consumi dello stripper della sezione di captazione.

Tabella 6.7 Dati utilizzati su Aspen per simulare il reattore R-plug.

Tabella 6.8 Costanti delle cinetiche presentate nel formato da inserire all'interno del programma Aspen Plus, per quanto riguarda le cinetiche delle reazioni che avvengono all'interno del reattore tubolare.

Tabella 6.9 Dati caratteristici della colonna di distillazione per la purificazione del metanolo.

Tabella 6.10 Tabella riepilogativa del processo cumulativo di produzione di metanolo.

Tabella 6.11 schema riassuntivo del processo tradizionale senza integrazioni energetiche

Tabella 6.12 Nuovi consumi termici a valle dell'integrazione energetica.

Tabella 6.13 Caratteristiche dei reattori multi-tubo a membrana utilizzati.

Tabella 6.14 Dati significativi del processo cumulativo di captazione e conversione della CO₂ usando reattori a membrana inter-refrigerati.

Tabella 6.15 Consumi termici del processo di captazione e di conversione con uso di membrana, senza integrazioni energetiche.

Tabella 6.16 Consumi elettrici del processo di captazione e di conversione con uso di membrana.

Tabella 6.17 Nuovi consumi termici a valle dell'integrazione energetica.

Tabella 7.1 Confronto tra i consumi dei due processi studiati

Tabella 7.2 Costi delle risorse impiegate.

Tabella 7.3 Costi di materie prime ed utility per la produzione di una tonnellata di metanolo

Introduzione

La ricchezza del nostro sottosuolo ha permesso il grandissimo sviluppo tecnologico che la nostra società ha raggiunto nell'ultimo secolo, grazie ad un ampio e comodo sfruttamento delle risorse fossili come fonti energetiche e materie prime.

Questo sfruttamento, sul quale si è basato il nostro sistema, ha il duplice svantaggio di andare a sfruttare risorse che non sono rinnovabili e di emettere anidride carbonica in atmosfera come prodotto di scarto. Oltre al fattore etico di tali conseguenze, oggi si conviene che il riscaldamento globale del nostro pianeta sia una diretta conseguenza dell'accumulo di gas serra, prima tra i quali l'anidride carbonica. Tutto questo ha portato un cambio di mentalità rivolto ad uno sforzo collettivo verso un maggiore sfruttamento delle risorse rinnovabili e conseguente riduzione di emissioni per cercare di ridurre al minimo il riscaldamento globale [1].

Questi obiettivi si possono raggiungere solo con una decarbonizzazione dell'economia mediante una sostituzione dei combustibili fossili con risorse rinnovabili e in caso non risulti possibile mediante tecniche di cattura e stoccaggio o utilizzo della CO₂ emessa.

Sulla base di quanto detto, l'ottica finale sarà quella di poter sfruttare al meglio le fonti rinnovabili in modo da produrre energia pulita, al costo di zero emissioni, da impiegare sotto forma di corrente elettrica per soddisfare i consumi globali. Per accompagnare questa transizione energetica però è necessario ricorrere a combustibili alternativi, che vadano incontro alle esigenze della società attuale e come mezzo per lo stoccaggio dell'energia prodotta, che risulta un punto fondamentale data l'irregolarità delle fonti sfruttate. La soluzione più adatta per questa necessità di stoccaggio dell'energia all'interno di nuovi combustibili va incontro alla nascita del concetto degli E-fuel [2], cioè combustibili prodotti tramite lo sfruttamento dell'energia elettrica, in particolare l'energia prodotta da fonti rinnovabili, per cui spesso vengono definite verdi. Primo tra questi E-fuel è l'idrogeno, prodotto tramite elettrolisi dell'acqua, caratterizzato da un PCI di circa 119 MJ/Kg [3], quasi 3 volte quello di benzina e diesel, e con una reazione di combustione che produce come unico composto H₂O. Questo composto, che risulterà sicuramente fondamentale del prossimo futuro, ha lo svantaggio di essere un gas, con bassissime densità energetiche che ne rendono l'impiego e la gestione molto difficile per molti impieghi. Da questa necessità di combustibili maggiormente gestibili una risposta viene vista nel Metanolo [4], un composto liquido a temperatura ambiente che può essere prodotto in ottica sostenibile tramite idrogenazione catalitica della CO₂, quindi ad esempio tramite sfruttamento di parte dell'idrogeno prodotto per mezzo di elettrolisi e anidride carbonica captata da fonti concentrate di emissioni o dall'atmosfera, con conseguente duplice beneficio.

Ad oggi il metanolo viene prodotto per vie di sintesi indiretta, a partire da syngas prodotto principalmente dal reforming del gas naturale per essere impiegato sia come combustibile, che come building block per successivi processi chimici con una richiesta di circa 100 milioni di tonnellate all'anno [5].

Data l'ampio utilizzo di questo composto e le sue potenzialità si sta intensificando il suo processo di produzione in modo sostenibile [6], cercando di abbassare i costi che derivano dall'approccio verde, che risulta svantaggioso soprattutto per i costi della produzione dell'idrogeno tramite per via elettrochimica. Una via che sta prendendo piede negli ultimi anni è quella dei reattori a membrana [7], utilizzati in diversi campi, per sfruttare la loro capacità di essere attraversata in modo selettivo dai composti, andando sia a far risparmiare sui costi di separazione, sia in caso di necessità andare a spostare gli equilibri chimici in caso di permeazione dei prodotti. Questa natura delle membrane risulta infatti calzare con il maggior

problema della reazione di idrogenazione cioè la sua limitata conversione a basse pressioni, che comporta di dover svolgere le reazioni a pressioni tra i 50 e i 100 bar.

Sulla base di quanto detto, dopo una prima rassegna delle tecnologie che serviranno allo scopo del corretto studio del processo, in questo lavoro di tesi si è andato a produrre un modello mono-dimensionale di un reattore a membrana tramite l'utilizzo delle cinetiche di Graaf [8] in configurazione di un solo tubo per processare portate su scala di laboratorio, con studio di diverse influenze delle condizioni operative e un aumento graduale di complessità.

Una taglia impiantistica adeguata al panorama italiano per quanto riguarda parchi eolici e fotovoltaici è stata ipotizzata, considerando gli elettrolizzatori presenti in commercio è stata presa poi in considerazione per avviare uno studio di simulazione di processo per mezzo del programma Aspen Plus. Con questo metodo è stato simulato il processo della captazione della CO₂ con il metodo più maturo, quello dell'assorbimento con ammina e desorbimento termico. Un metodo innovativo, quello del desorbimento elettrochimico, che promette una netta diminuzione delle richieste di energia, è stato studiato come ipotesi futura, ma non simulato.

Dal processo di captazione si è poi proceduto con una valorizzazione di questa anidride carbonica captata, andando ad inviarla al processo di conversione a metanolo per mezzo di idrogenazione. In questa seconda sezione è stato simulato un processo tradizionale con reattore multi-tubolare utilizzando i modelli presenti sul software, mentre una seconda simulazione reattoristica, intensificata con membrana, è stata simulata grazie ad una preliminare modellazione su matlab, partendo dal primo modello monotubo, andando a svilupparne uno nuovo in configurazione multi-tubolare. I risultati ottenuti su matlab sono stati trasposti su Aspen mediante il modello dei reattori R-YELD. I risultati delle simulazioni sono stati poi valutati in modo da ottenere i consumi delle due configurazioni, così da poterle mettere a confronto (Figura 0.1).

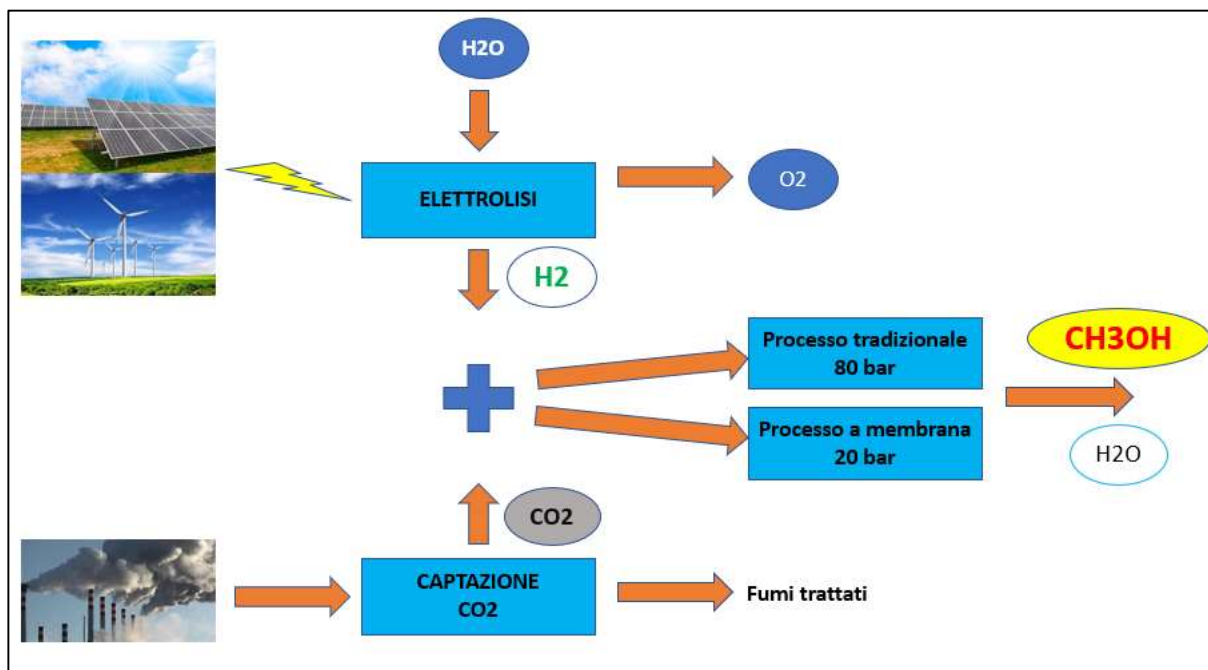


Figura 0.1 Schema del processo trattato nel progetto di tesi, cumulativo di captazione della CO₂, produzione di idrogeno sfruttando energia rinnovabile e conversione della miscela dei due gas in metanolo seguendo la via tradizionale e quella a membrana.

1. Produzione dell'idrogeno.

L'idrogeno è sempre stato usato per diversi processi industriali come la produzione di metanolo, mediante idrogenazione di CO e CO₂ o la produzione di ammoniaca insieme a N₂, nella raffinazione di prodotti petroliferi e nella produzione di acciai. Il suo uso in questi campi è stato portato avanti, sfruttando un idrogeno detto grigio (Figura 1.1), cioè prodotto per mezzo di reforming di combustibili fossili, primi tra tutti il gas naturale, con conseguente produzione di CO₂ che viene il più delle volte rilasciata in atmosfera.



Figura 1.1 Schema dei colori dell'idrogeno, riferiti in base al metodo tramite il quale viene prodotto.

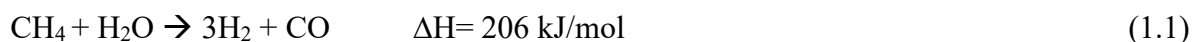
Negli ultimi anni l'interesse per l'idrogeno oltre che come reagente chimico è cresciuto per la sua visione come vettore energetico [9], nella sua forma verde, dato l'aumento dello sfruttamento delle fonti rinnovabili di energia, che per la loro natura non programmabile, quindi intermittente ed irregolare, caratterizzata da picchi e assenze di produzione, necessita di un accumulo delle porzioni di energia che non potranno essere assorbite dalla rete elettrica. Lo stoccaggio chimico tramite produzione dell'idrogeno è stato così evidenziato come una delle vie fondamentali. Per la sua natura gassosa anche a condizioni critiche l'idrogeno risulta complicato da gestire, rispetto altri combustibili, motivo per il quale la sua importanza è anche legata al suo utilizzo per la sintesi del metanolo, come suo diretto prodotto liquido.

Al momento [10] si stima una produzione mondiale annua di 70 Mt di H₂ di cui il 95% tramite sfruttamento dei fossili e il 75% in particolare da gas naturale, la restante parte invece per esigenze di elevati gradi di purezza avviene per mezzo di elettrolisi dell'acqua.

A fianco dei due processi citati troviamo anche, per quanto concerne lo sfruttamento dei combustibili fossili, l'ossidazione parziale principalmente utilizzata per gli oli pesanti ed il reforming autotermico una combinazione di steam reforming ed ossidazione parziale, mentre a partire dal carbone si procede attraverso una via di gasificazione. Per quanto riguarda sfruttamenti rinnovabili invece, oltre all'elettrolisi troviamo processi termochimici e biologici a partire da biomasse e conversioni fotocatalitiche.

1.1 Steam reforming

Lo steam reforming rappresenta la principale via di produzione dell'idrogeno ad oggi, essa viene principalmente condotta utilizzando metano (Steam Methane Reforming) (Figura 1.2), ad alte temperature e con utilizzo di catalizzatore andando a generare la reazione (1.1) [11]



Da questa prima reazione però per incrementare le moli di H_2 prodotto si associa anche una reazione di WGS condotta tramite reazione della CO e di vapore d'acqua (1.2).

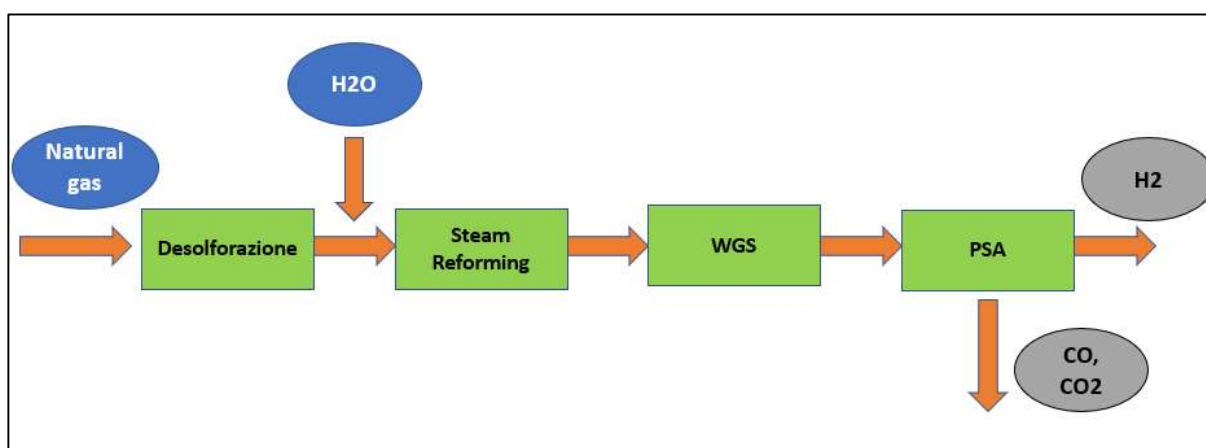
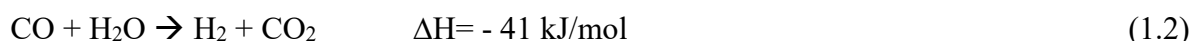


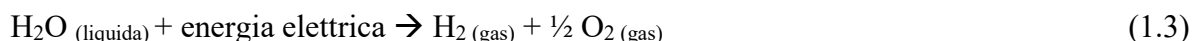
Figura 1.2 Schema del processo tradizionale di produzione di idrogeno per mezzo di steam reforming del gas naturale. (Riformulata sulla base di [11])

Il processo come già anticipato comporta una purificazione del gas di sintesi per separare l' H_2 da monossido e biossido di carbonio, che se non captate vengono rilasciate in atmosfera, il tutto accompagnato anche ad una buona generazione di calore per mezzo di combustione di parte del gas naturale necessario per portare il processo a temperature prossime ai 700°C .

Quanto riportato da [10] evidenzia che questa strada comporta costi compresi tra $1,25 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$ e $1,92 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$ in impianti provvisti di cattura della CO_2 e $1,09 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$ in caso di nessun processo di captazione (circa $0,2 \text{ €/kg}_{\text{H}_2}$ risulta quindi essere il costo di captazione, circa un 16%).

1.2 Elettrolisi

Il processo dell'elettrolisi dell'acqua è basato sul passaggio di corrente elettrica attraverso due elettrodi, la quale comporta una scissione della molecola di acqua, con produzione all'anodo di H_2 e al catodo di O_2 secondo la formula generale (1.3) [12]



Il processo avviene all'interno di una cella elettrochimica che promuove il trasferimento di cariche elettriche tramite il movimento di ioni all'interno di un liquido o di un solido e di elettroni all'interno di una fase solida. La cella elettrochimica è formata dalla presenza di due elettrodi collegati, di materiale conduttore, all'interno di una soluzione elettrolitica. La reazione si sviluppa producendo una reazione di ossidazione all'anodo e di riduzione al catodo.

Il processo così definito prevede emissioni di CO₂ solo sulla base della fonte energetica utilizzata per produrre la corrente elettrica, che quindi con un utilizzo di fonti rinnovabili risulterebbe circa pari a 0 (una piccola emissione in realtà deriverebbe da ciò che ne compete la gestione). Il contro del processo però risulta negli elevati costi derivanti dai consumi di energia elettrica e dall'apparecchiatura capace di compire tale trasformazione su grande scala, l'elettrolizzatore [9].

Al momento le tre principali tecnologie per l'elettrolisi sono 3, di cui le prime 2 definite a bassa temperatura e la terza ad alta temperatura:

- Elettrolisi alcalina;
- Elettrolisi polimerica (PEM- Proton Exchange Membrane);
- Elettrolisi a ossidi solidi (SOEC).

Le caratteristiche principali delle apparecchiature per le 3 tecnologie elencate sono schematizzate in Tabella 1.1 e poi spiegate meglio nelle seguenti sezioni.

	AEL	PEMEL	SOEC
Temperatura [°C]	60-90	50-80	650-1000
Pressione tipica [bar]	1-10 (max 30)	30-80	1
Efficienza stack [% , PCI]	63-71%	60-79%*	90% e oltre
Consumo specifico stack [kWh/Nm ³]	4,2-4,8	3,8-5	3
Efficienza sistema [% , PCI]	51-60%	46-63%**	76-82%***
Consumo specifico sistema [kWh/Nm ³]	5-5,9	4,8-6,5	3,7-3,9
Taglia max modulo [MW]	20	18	0,15
Flessibilità [% carico nom]	20-100	0-100	-100 +100
Start-up caldo	1-5 min	< 10 s	15 min
Start-up freddo	1-2 h	5-10 min	ore
Vita tecnica sistema [anni]	30	20	?
Sostituzione stack [ore]	50-100000	50-80000	8-16000
CAPEX [€/kW]	450-1300	1000-1600	> 2000 ****
OPEX [%CAPEX/anno]	2-5	3-5	?
Grado di maturità	matura	Commerciale su piccola scala	Pre-commerciale

Tabella 1.1 Comparazione delle caratteristiche principali di elettrolizzatori alcalini, a membrana e ad ossidi solidi (tratta da [9]).

1.2.1 Elettrolizzatori alcalini

Gli elettrolizzatori alcalini (Figura 1.3) rappresentano la tecnologia più matura presente sul mercato, basati sull'utilizzo di una soluzione elettrolitica contenente tipicamente circa un 30% di KOH. All'interno di ogni cella troviamo i due elettrodi immersi nella soluzione e separati da una membrana selettivamente permeabile solo agli ioni OH⁻. Il processo si svolge a relativamente basse temperature 60-90°C e pressioni fino a 30 bar, con conseguente produzione di idrogeno già compresso.

Le semi-reazioni, che avvengono ai due poli della cella, possono essere riassunte in (1.4) e (1.5):



Un vantaggio, che ne permette costi contenuti nel panorama degli elettrolizzatori, è l'utilizzo di metalli non nobili come Nichel per gli elettrodi, a differenza delle altre tecnologie.

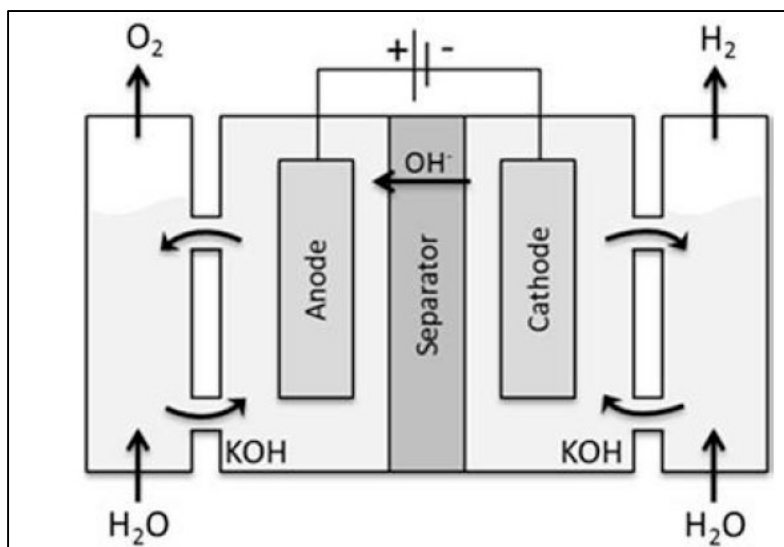


Figura 1.3 Schema di una cella elettrolitica alcalina (Tratta da [13]).

1.2.2 Elettrolizzatori P.E.M.

Questa tecnologia (Figura 1.4) risulta meno matura, ma più compatta ed efficiente, caratterizzata da una membrana solida che prende il posto della soluzione elettrolitica acquosa del sistema alcalino, in quanto risulta capace di trasportare ioni H^+ , da cui “Proton Exchange”. In questo caso le semi-reazioni sono della forma [12]:



Anche questa tecnologia richiede basse temperature, ma hanno la possibilità di produrre idrogeno a pressioni pari anche ad 80 bar, senza perdite di purezza dell' H_2 . Un alto fattore di costo però è determinato dagli elettrodi costituiti da metalli nobili [9]. Un punto di forza risulta però essere il tempo di accensione, che è attestato essere dell'ordine dei secondi a caldo e dei minuti a freddo, risultando un vantaggio adatto all'uso con le fonti non programmabili di energia.

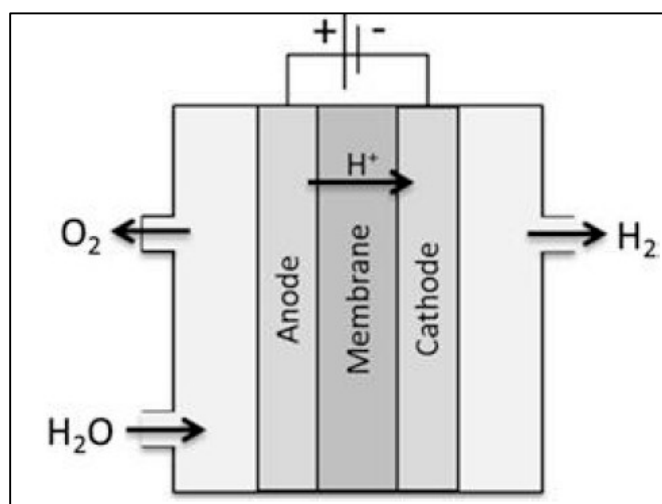


Figura 1.4 Schema di una cella elettrolitica PEM (Tratta da [13]).

1.2.3 Elettrolizzatori SOEC

La tecnologia (Figura 1.5) meno matura, ma con efficienze di circa 80-90%, caratterizzata da alte temperature operative fino a 1000°C. Data l'alta temperatura è una elettrolisi di vapore d'acqua, che si diffonde in un catodo poroso dove ioni O_2^- vengono prodotti e condotti grazie ad un elettrolita solido ceramico all'anodo dove si sviluppa una reazione anodica che consente la produzione di O_2 [12]. Le semi-reazioni descritte sono sintetizzate in:



Le alte temperature e la moderna concezione non consentono ancora una commercializzazione della tecnologia.

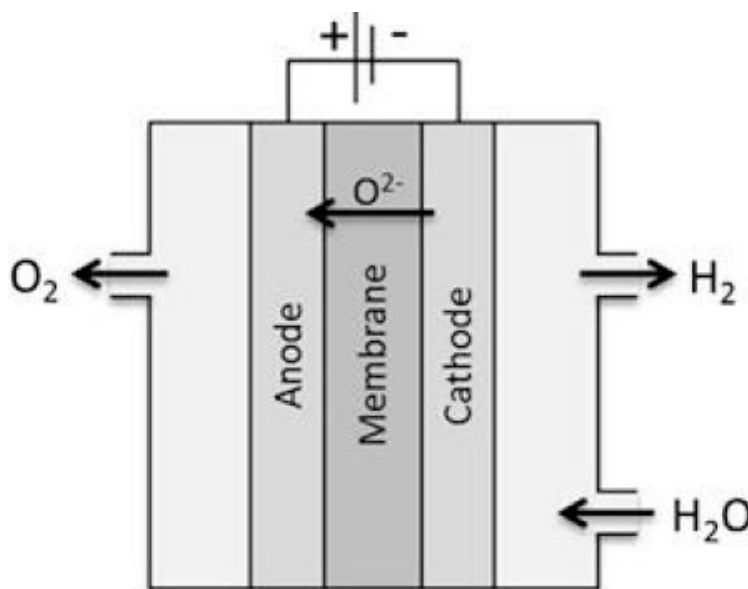


Figura 1.5 Schema di una cella elettrolitica SOEC (Tratta da [13]).

1.3 Stoccaggio e trasporto

La produzione consistente di idrogeno dovrà essere accompagnata oltre che dall'efficienza delle apparecchiature, anche dalla capacità delle infrastrutture di accogliere la sua produzione. In merito a questo sul piano trasporto una raccolta delle ipotesi più realistiche è stata raccolta da [9] nel seguente modo:

- Priorità di utilizzo delle infrastrutture esistenti sia per il trasporto dell'idrogeno gassoso, sia per trasportare le ingenti quantità di energia elettrica che necessiteranno la sua produzione;
- Ridurre al minimo i trasporti dell'idrogeno, sfruttando il trasporto della corrente necessaria tramite rete e produzione mirata dell'idrogeno direttamente dove ce ne sia bisogno;
- Trasporto dell'idrogeno per i gasdotti già esistenti in miscela con gas naturale e bio-metano.
- Riutilizzo delle condutture esistenti per il trasporto del metano per il solo idrogeno.
- Creazione di nuove reti per il trasporto del gas puro.

Al momento la via preferibile è la produzione direttamente il loco dell'idrogeno prodotto, se no la compressione del gas e suo trasporto nel raggio di qualche centinaio di chilometri comporta un prezzo di circa 0,55 – 1,45 €/kg_{H2} [11] , per distanze maggiori invece e grandi moli la liquefazione o il trasporto in gasdotti risulta indispensabile.

Per la difficile gestione ed i costi di trasporto dell'idrogeno si è così pensato ad una sua seconda trasformazione in un secondo vettore energetico, più facilmente trasportabile e con densità energetiche maggiori, come ammoniaca a metanolo. Un'altra via recentemente intrapresa è quella dei vettori LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier) di cui [14] il dibenziltoluene e l'n-etil carbazolo risultano i più promettenti.

Per il “semplice” accumulo invece le vie della liquefazione e della compressione sono le più papabili. La compressione permette di raggiungere densità seppur sempre basse, ma dell'ordine di 23,3 kg/m³ a 350 bar e 39,2 kg/m³ a 700 bar, con spese energetiche di circa il 3% della spesa di produzione. I serbatoi per resistere a queste pressioni sono caratterizzati da una composizione in fibra di carbonio. La liquefazione invece richiede un consumo di circa 1/3 dell'energia stoccata tramite il vettore energetico, andando a contenerlo in serbatoi criogenici a temperature dell'ordine dei 20 kelvin [9]. Il tutto va quindi verso una larga ipotesi di necessità di trasformazione in altri combustibili come il metanolo, o altri sempre prodotti partendo da esso come building block.

2. Carbon Capture Technologies

Nonostante gli sforzi per passare a forme rinnovabili, a minor impatto ambientale, le necessità energetiche impongono l'utilizzo di processi che vadano ad emettere alti tassi di anidride carbonica in atmosfera. Una delle vie per ovviare a queste emissioni, in attesa della maturità delle tecnologie rinnovabili, è la captazione della CO_2 , perciò non essendo al momento in grado di ridurne drasticamente la produzione si cerca di non emetterla, andando a captarla e stoccarla (CCS – carbon capture and storage) o utilizzarla (CCU – carbon capture and utilization). La via comune alle due tipologie di processo è la cattura, implementata al processo originario tramite modifiche a valle o a monte (Figura 2.1).

La soluzione a valle, che risulta essere la più utilizzata, grazie al fatto di non dover applicare modifiche al processo a monte e grazie al suo possibile bypass in caso di fermata della sezione di cattura, è definito processo di post-combustione. Questo procedimento va a trattare tutta o una parte della corrente di fumi emessi dal processo principale, principalmente tramite assorbimento e desorbimento chimico della CO_2 , essa una volta separata potrà così essere impiegata per i processi successivi [15].

A monte del processo invece si può trovare la Oxycombustion, data da una immissione al processo di produzione di energia di O_2 , il più possibile puro, e di combustibile, in modo da avere una migliore combustione con conseguente minore produzione di CO e grazie alla rimozione di buona parte del N_2 , anche una emissione di un gas composto da sola CO_2 , assieme al vapore di acqua facilmente condensabile e separabile. Un'altra via che prevede una modifica up-stream del processo è data dalla pre-combustione, cioè uno sviluppo di reazione ad esempio di reforming per produrre un syngas, dal quale verrà rimossa la CO_2 e poi si manderà l'idrogeno purificato alla combustione, dalla quale non sarà emessa più anidride carbonica [15].

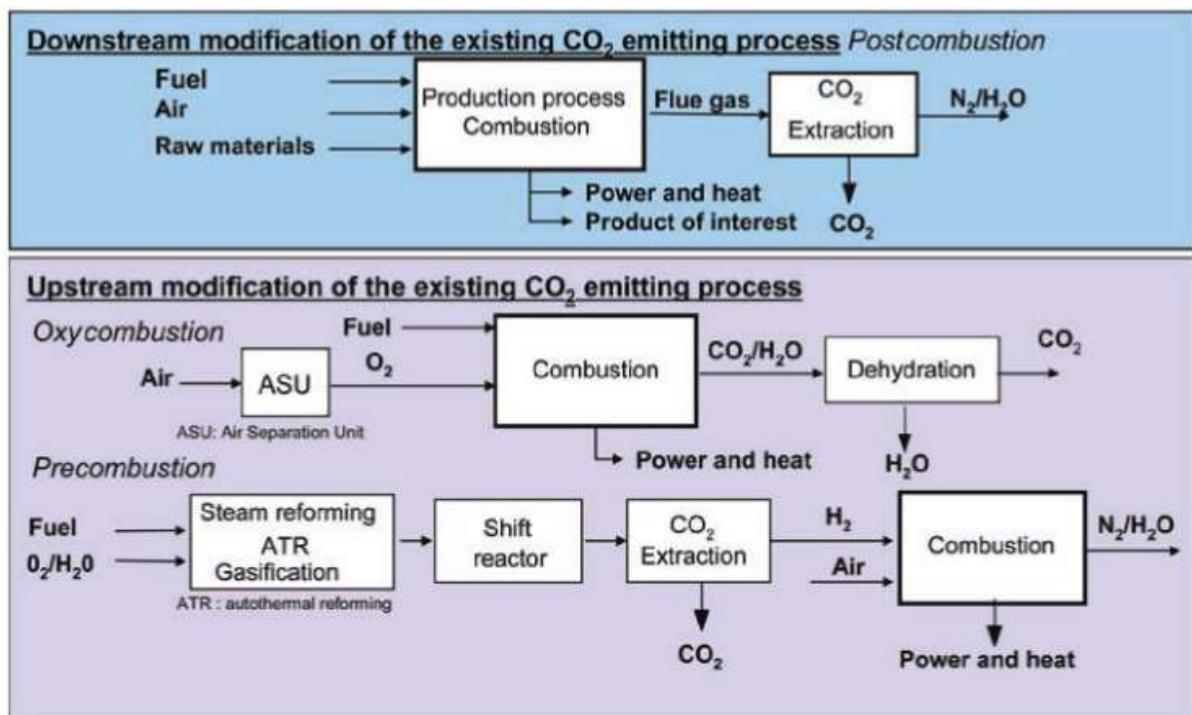


Figura 2.1 Le principali vie di captazione della CO_2 (Tratta da [15]).

Andando a considerare una separazione della CO_2 in post-combustione le vie principali di rimozione risultano:

- Assorbimento chimico;
- Adsorbimento;
- Separazione con membrane.

Una volta separata, l'anidride carbonica può essere stoccata, i cui principali metodi sono definiti a lungo termine e vengono fatti in riserve geologiche che possano trattenerla, senza rimetterla in atmosfera. Per il seguente procedimento l'anidride carbonica viene compressa, fino a renderla un fluido supercritico e immessa a profondità tali da mantenerla in questo stato, intrappolata tra strati che siano impermeabili al suo passaggio Figura 2.2.

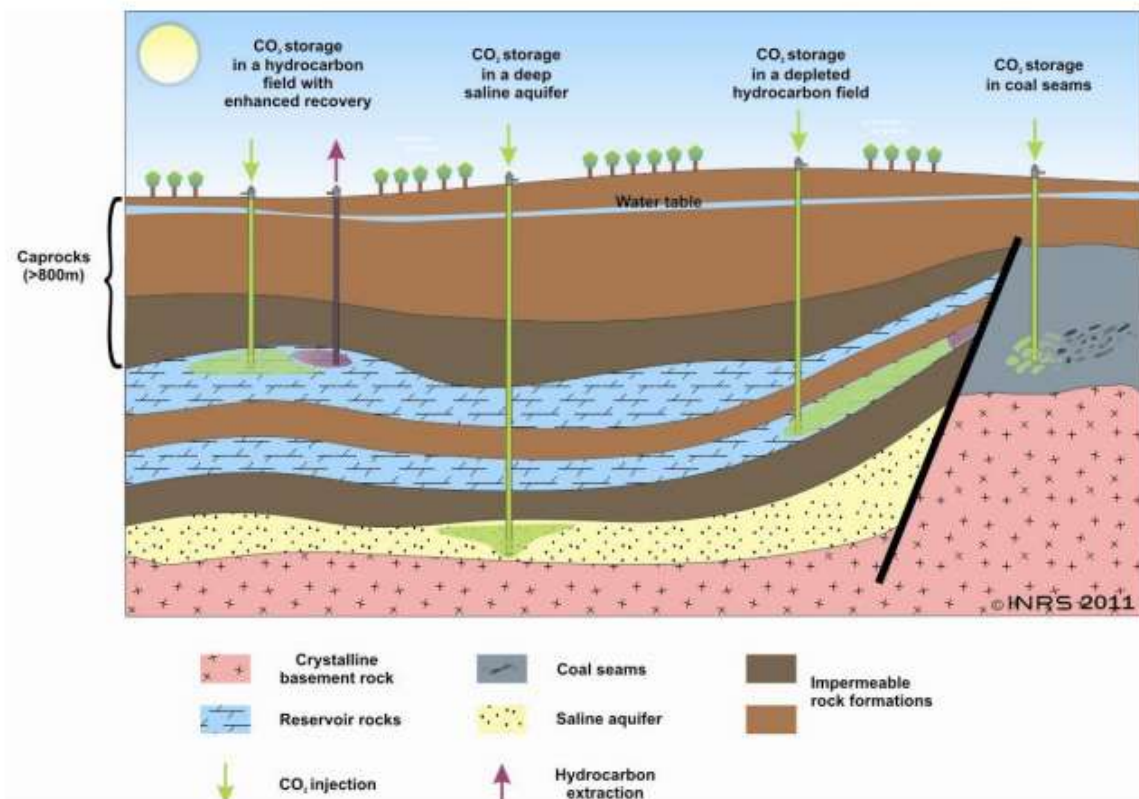


Figura 2.2 Esempi di riserve geologiche per lo stoccaggio della CO_2 (Tratta da [16]).

Oltre allo stoccaggio, di cui è stato presentato qualche esempio, è possibile anche l'utilizzo dell'anidride carbonica captata. Questo utilizzo è rivolto al suo utilizzo per la presenza di carbonio, che lo rende un possibile reagente per produzioni plastiche o di idrocarburi, anche se questo ha la contraddizione di essere uno stoccaggio breve, destinato a rilasciare nuovamente l'anidride carbonica fissata chimicamente [17].

2.1 Assorbimento chimico della CO_2

Per quanto riguarda il processo chimico di assorbimento della CO_2 , esso rappresenta la tecnologia più matura e più usata per la captazione. Questo processo è caratterizzato da un processo di assorbimento del gas con etanolammine, prima tra tutte la MEA (Mono-etanolamina), seguito da una rigenerazione termica per rilasciare la CO_2 assorbita (Figura 2.3).

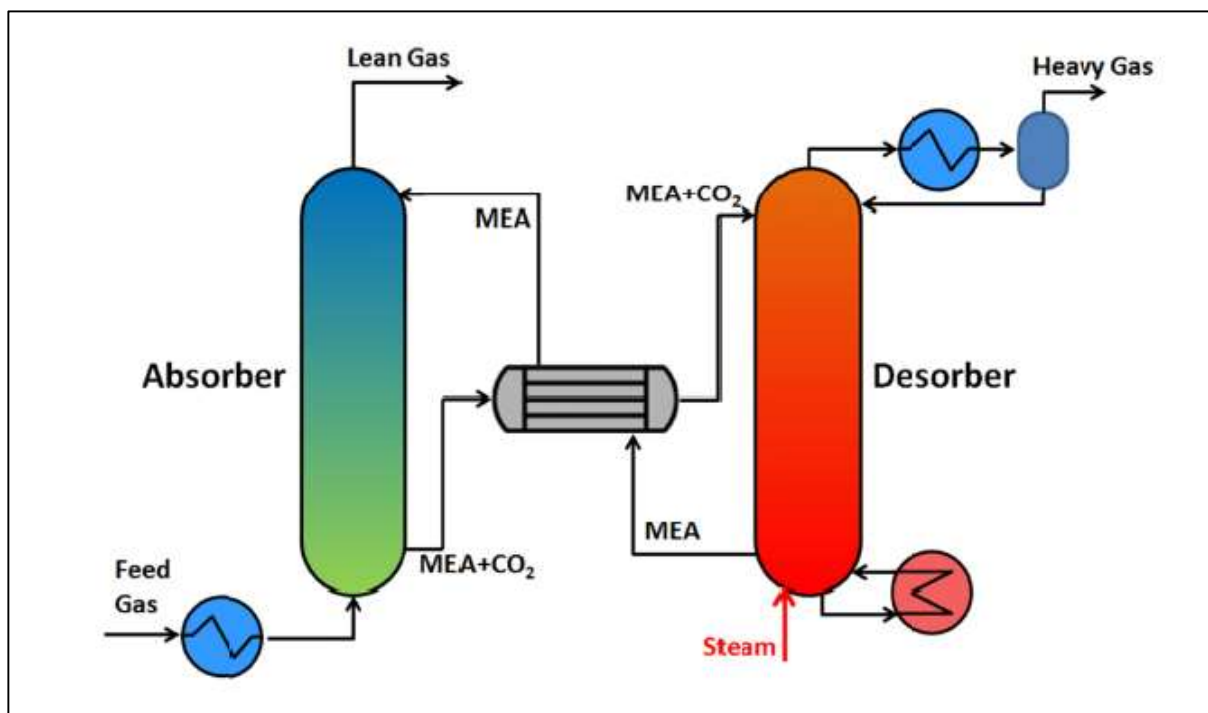


Figura 2.3 Schema del processo di captazione della CO_2 per mezzo di MEA (Tratta da [18]).

Le ammine composti formati da atomi da azoto legati ad 1, 2 o 3 gruppi alchilici e inversamente ad altrettanti atomi di idrogeno (2, 1, 0) prendendo il nome di ammine primarie, secondarie o terziarie. Nel caso della MEA ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) due molecole sono necessarie per assorbire una molecola di CO_2 , secondo la reazione

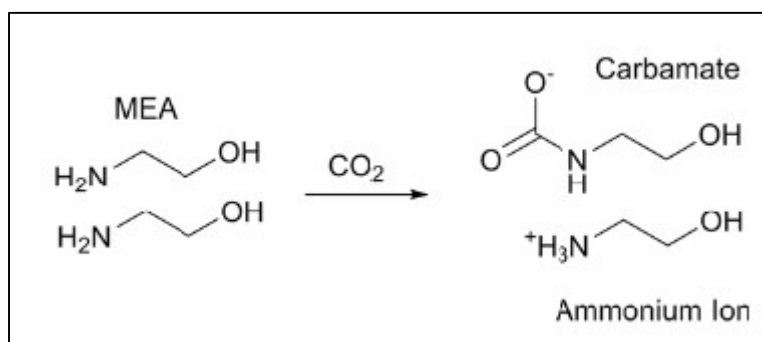


Figura 2.4 Rappresenta la reazione di assorbimento della molecola di CO_2 per mezzo di MEA (Tratta da [18]).

L'utilizzo della MEA viene in generale scelta per il suo alto potere assorbente ed il basso costo, però di contro risulta più volatile e una sua perdita nelle correnti dei gas trattati può essere persa, dando problemi data l'elevata tossicità e corrosività. L'alto potere assorbente, inoltre si paga nel processo di desorbimento richiedendo ingenti quantità di calore. La concentrazione dell'ammina varia in massa tra il 20 – 30 % in soluzione acquosa, andando poi ad assorbire a temperature sull'ordine dei 50°C , mentre lo strippaggio avviene a temperature prossime a quelle di ebollizione della miscela tra i $100-140^\circ\text{C}$ [11].

In letteratura sono presenti molti dati di impianti pilota e di simulazioni condotte a partire da queste prove sperimentali, di cui una raccolta è stata presentata in Tabella 2.1

Stato dell'arte dei processi di captazione della CO ₂ con desorbimento termico.							
Fonte	Tipo di studio	Assorbente	Portata trattata	Rese di captazione	Consumi	Assorbitore	Stripper
[17]	Simulazione Aspen E-NRTL	MEA 30%	250000 m ³ /h 20% CO ₂	90% della CO ₂ trattata Purezza al 98%	Stripper 3,7 MJ/kgCO ₂ mea make up 0,001 kg/kgCO ₂	Diam. 8,7 m Altezza 17 m Pack 50 mm IMTP	Altezza 10 m
[19]	Simulazione Aspen E-NRTL	MEA 30%	85000 kmol/h 3,7% CO ₂	85% della CO ₂ trattata	Stripper 3,37- 4,26 MJ/kgCO ₂	Altezza 12 m Sul. Mellapak 250Y 10 stadi R.R. 0,3	Altezza 12 m Sul. Mellapak 250Y
[20]	Desorbitore Impianto pilota	MEA 30% Soluzione ricca 0,3-0,45 Sol. povera 0,18-0,45 (molCO ₂ /mol _{mea})	3-9 l/min Soluzione ricca	-	Stripper 3 – 4 MJ/kgCO ₂	-	Diametro 0,1 m Altezza 4,1 m Sul. Mellapak 250Y T condenser 15°C
[21]	Desorbitore Impianto pilota	MEA 30% Soluzione ricca 0,31-0,51 Sol. povera 0,146-0,36 (molCO ₂ /mol _{mea})	1,32-6 l/min Soluzione ricca	-	Stripper 2,75 -3,3 MJ/kgCO ₂	-	Diametro 0,125 m Altezza 2,52 m Sul. Mellapak 250Y T condens. 14-20°C
[22]	Simulazione Matlab	MEA 30% Soluzione ricca 0,41-0,49 Sol. povera 0,22-0,34 (molCO ₂ /mol _{mea})	2,43-3,1 l/min Soluzione ricca	-	Stripper 2,2 -3,5 MJ/kgCO ₂	Diametro 0,15 m Altezza 4,23 m S. Mellapak BX500	Diametro 0,1 m Altezza 3,57 m S. Mellapak BX500 T condens. 15-25°C
[23]	Simulazione e dati sperimentali da impianto pilota	MEA 30% Soluzione ricca 0,25-0,53 Sol. povera 0,21-0,34 (molCO ₂ /mol _{mea})	3,3-3,43 l/min Soluzione ricca	-	Stripper 2,4-9,6 MJ/kgCO ₂	Diametro 0,15 m Altezza 4,23 m S. Mellapak BX500	Diametro 0,1 m Altezza 3,57 m S. Mellapak BX500 T condens. 15-25°C

Tabella 2.1 Rassegna di simulazioni e dati sperimentali per la captazione della CO₂ tramite assorbimento chimico

Impianti pilota e dimostrativi con processo di captazione Post-combustione					
Industria	Stato	Nome	Capacità	Captazione	Consumi
Cementificio	Norvegia	Norcem	0,2 t/h	90%	2,6-2,7 MJ/Kg
Acciaieria	Giappone	Course 50	30 t/h	90%	2,34 MJ/Kg
Acciaieria	Corea	Rist	1000 Nm ³ /h	90%	3 MJ/Kg
Raffineria	Norvegia	Mongstad TC	100000 t /y	85-90%	3,4-4 MJ/Kg

Tabella 2.2 Rassegna di alcuni impianti pilota operativi nel campo della captazione della CO₂ (Rielaborazione dati da [24])

2.2 Processo elettrochimico

Un processo di nuova concezione, che ha le potenzialità di andare ad abbassare i costi derivanti dalla captazione della CO₂ per mezzo di ammine, è la tecnologia EMAR (Electrochemically mediated amine regeneration), la quale va a sfruttare l'energia elettrica, in un processo elettrochimico per andare a desorbire la CO₂ captata, andando a ridurre gli alti costi termici altrimenti richiesti.

Il processo termico che presenta alte efficienze di rimozione e alti livelli di purezza, è capace di separare ad ogni ciclo circa il 50% della CO₂ assorbita, dato che le alte temperature richieste per fornire l'energia necessaria al desorbimento andrebbero altrimenti a degradare le ammine, con conseguenti riciccoli doppi rispetto a quanto sarebbe necessario.

Il processo elettrochimico qua descritto invece per mezzo di uno stripping elettrico capace di rigenerare circa l'80/90% della dell'assorbente, con conseguente diminuzione del 30/40 % delle correnti riciclate, con conseguente riduzione delle dimensioni dell'impianto. Esso si basa sulle equazioni per una generica ammina riportate in Figura 2.5.

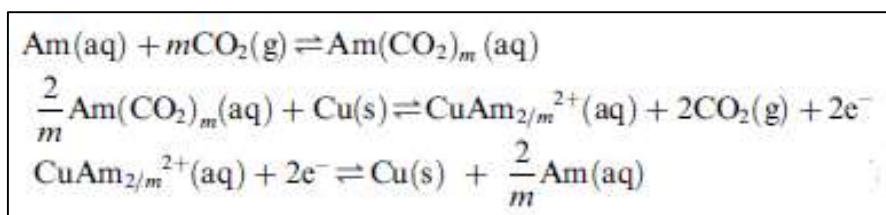


Figura 2.5 Reazioni chimiche dell'EMAR: assorbimento, reazione anodica e reazione catodica (Tratto da [25]).

Uno schema del nuovo processo Figura 2.6, in cui l'assorbimento avviene in una unità simile a quella del processo termico, mentre una pompa è inserita tra essa e il desorbitore per consentire una fuoriuscita della corrente gassosa in pressione a valle di una separazione flash, seguendo il ciclo rappresentato in Figura 2.7.

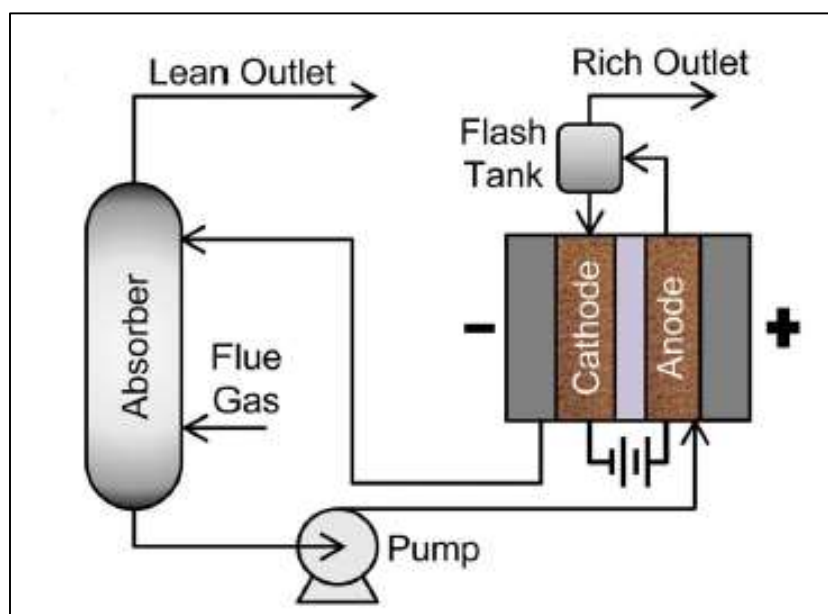


Figura 2.6 Diagramma schematico del processo EMAR [25].

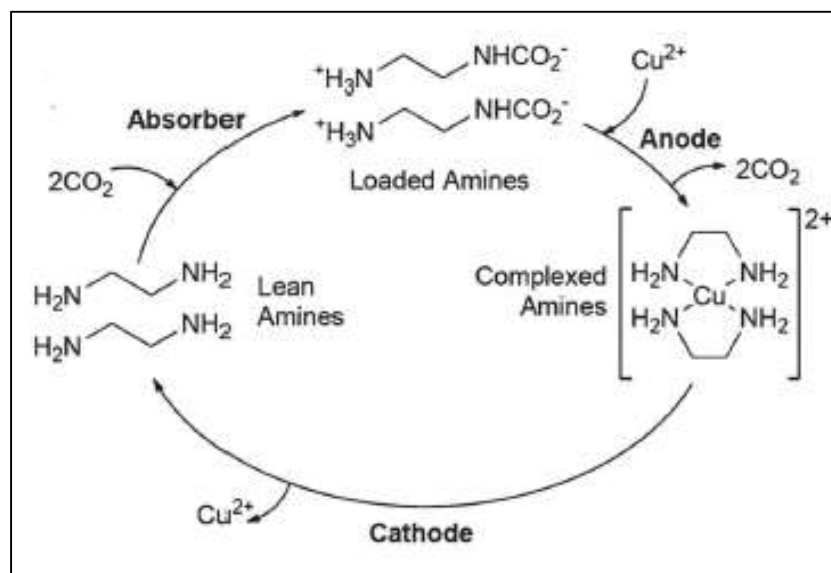


Figura 2.7 Ciclo delle reazioni all'interno dell'EMAR (Tratta da [18]).

L'EMAR risulta ancora in via sperimentale, però le ultime pubblicazioni [26] in materia attestano un consumo di energia elettrica pari a 50 kJ/ mol_{CO2}, che sono l'equivalente di 1,13 MJ/ kg_{CO2}, (con una conversione da termica a elettrica dello 0,7 si raggiungono comunque gli 1,62 MJ) molto al di sotto dei valori minimi richiesti dallo stripping che è maggiore di 2 MJ/ kg_{CO2}.

3. Produzione del metanolo

Il metanolo è un composto noto da moltissimi anni, basti pensare alla distillazione delle vinacce per produrre la grappa, in cui il primo prodotto di distillazione, quindi quello a minore temperatura di ebollizione è per l'appunto il metanolo. Il primo processo di sintetizzazione invece è stato proposto nel 1905 da Sabatier per mezzo di reazione tra CO e H₂ [6], per poi essere brevettato nel 1923 in Germania dalla BASF in un processo impiegante syngas prodotto da gasificazione del carbone e con catalizzatore a base di ossidi di zinco e cromo, definito “ad alta pressione” in quanto richiedeva pressioni operative di 250-350 bar e 320-450°C. Questo rimase la via ottimale fino al perfezionamento dei catalizzatori a base di rame ed allo sviluppo dello steam reforming del metano, che permisero nel 1960 in Inghilterra di sviluppare un processo in linea di principio utilizzato ancora oggi, definito “a bassa pressione”, operante a 35-55 bar e 200-300 °C.

Il processo, ad oggi maturato e migliorato, è oggi nuovamente sotto osservazione per poter essere ancora migliorato tramite l'impiego di reattori a membrana. [27]

La ricerca nell'ambito della produzione del metanolo risulta fondamentale in quanto come si può vedere in Figura 3.1 la sua richiesta, che tra l'altro risulta in crescita costante (1%/anno) è stata stimata essere pari a 98.900.000 ton/anno in quanto utilizzato oltre che fine a sé stesso anche come precursore (building-block) di molti altri prodotti, in primis Formaldeide (25%) e Olefine (26%) (Figura 3.2).

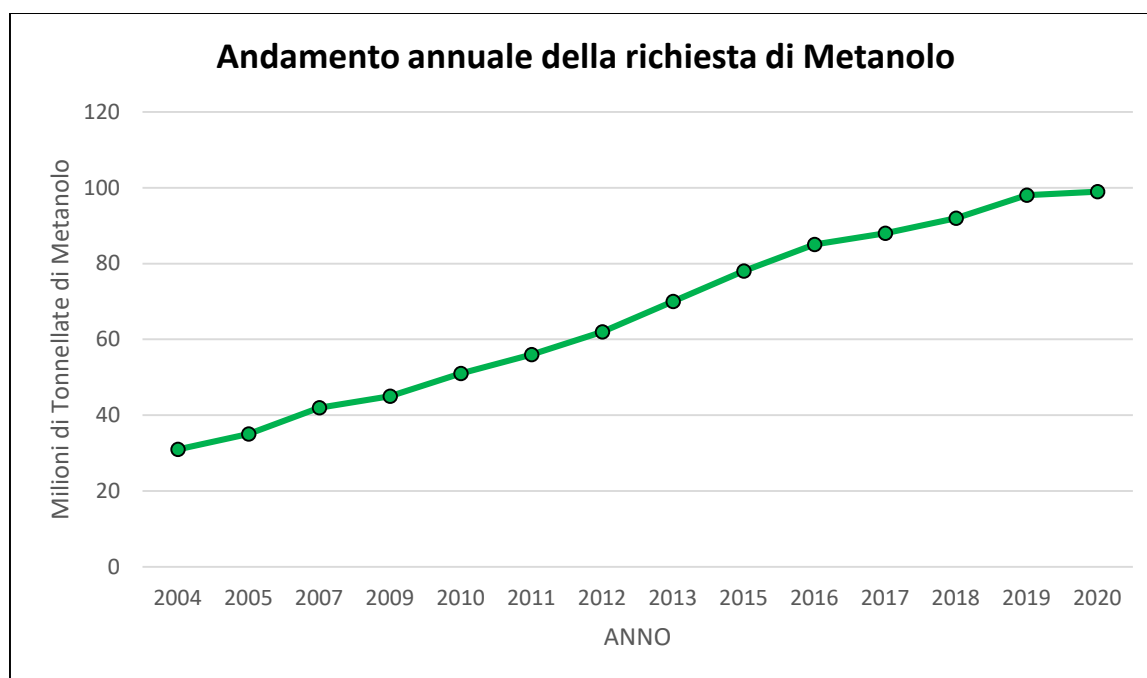


Figura 3.1 Elaborazione su Excel dei dati dal 2004 al 2015 ricavati da [6] e dal 2015 al 2020 da [5] del fabbisogno mondiale annuo di metanolo, espressi in milioni di tonnellate.

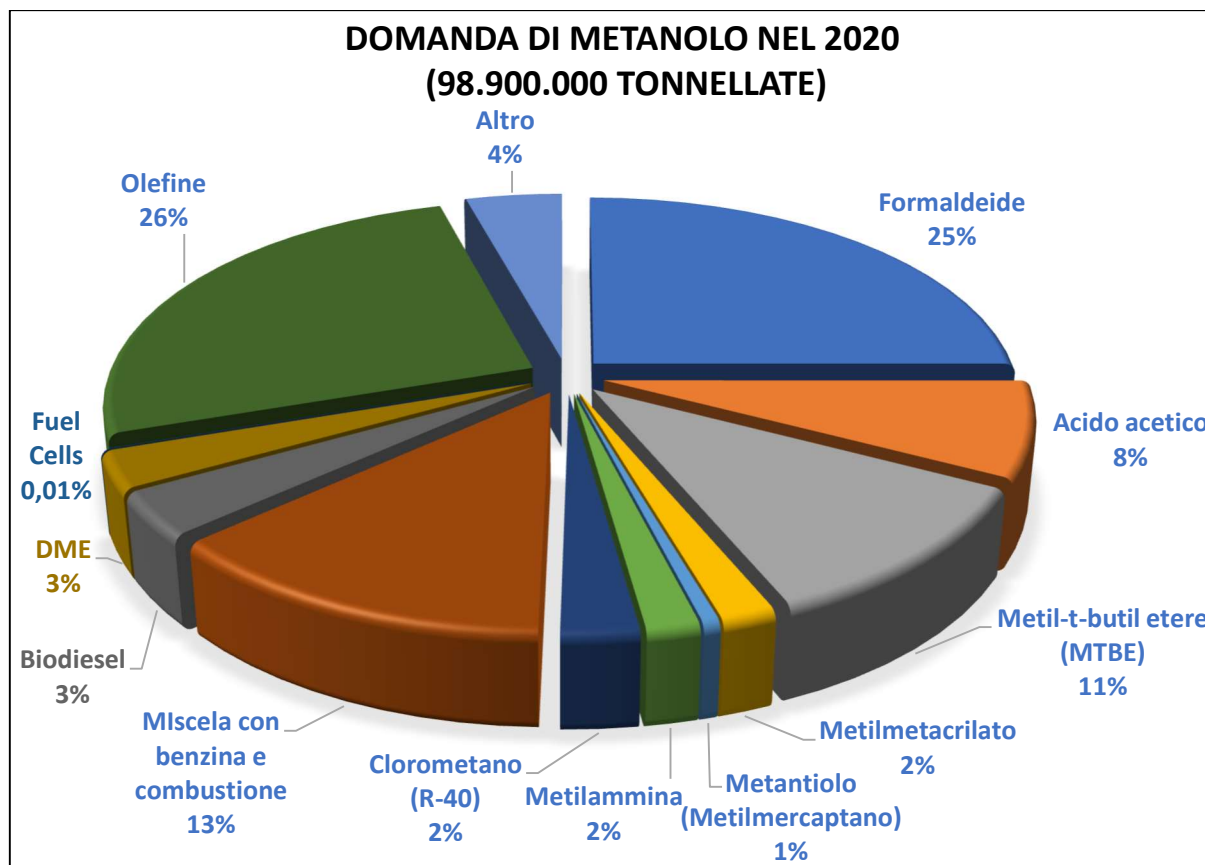


Figura 3.2 Grafico della suddivisione della domanda di Metanolo per diverse produzioni, per l'anno 2020 e basata su una richiesta di 98900 ton/anno. (Rielaborazione di dati di [5])

3.1 Produzione tradizionale

La produzione del metanolo prevede due principali metodi di produzione, la sintesi indiretta con idrogenazione della CO derivante da steam reforming o ossidazione parziale del metano, e sintesi diretta tramite l'idrogenazione catalitica della CO₂.

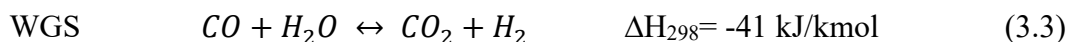
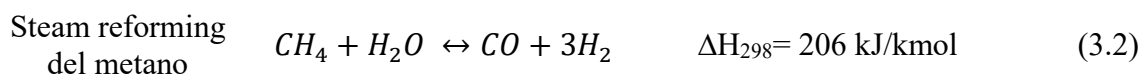
La via indiretta prevede i seguenti step [6]:

- Produzione del gas di sintesi (syngas) una miscela di H₂, CO₂, CO;
- Conversione del syngas a metanolo;
- Purificazione del metanolo.

Il syngas deriva principalmente dal reforming del gas naturale, ma può essere prodotto anche processando materiali organici come petrolio, carbone, asfalto, biogas ed è caratterizzato dal coefficiente S.

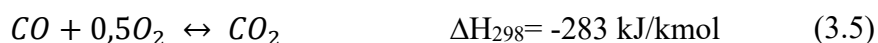
$$S = \frac{moli_{H_2} - moli_{CO_2}}{moli_{CO_2} + moli_{CO}} \quad (3.1)$$

In condizioni ideali per la produzione di metanolo si dovrebbe avere un S=2, cioè 2 molecole di CO per ogni molecola di H₂. Da qui la spiegazione della scelta di principale di sfruttamento del metano, in quanto produce un syngas con S=2,8-3 tramite le reazioni indicate di seguito.



Queste reazioni condotte a temperature tra 800-1000°C e pressioni 20-30 bar [28] avranno perciò un principale sviluppo della reazione (3.1.2), che fornirebbe un rapporto H₂/CO pari a 3, ma leggermente diminuito per la formazione di parte di CO in CO₂, comunque in minima parte per la natura esotermica della reazione (3.1.3). Importante aggiungere anche che il gas derivante dal metano avrà anche una delle minori concentrazioni di inquinanti, limitando al minimo i processi di purificazione. Dato interessante infatti è che poco più del 50% del costo totale di produzione del metanolo è dato dalla produzione e purificazione del syngas nel caso di gas naturale e questo sale al 70-80% nel caso del carbone [6].

L'altra via di produzione del syngas è l'ossidazione parziale del metano.



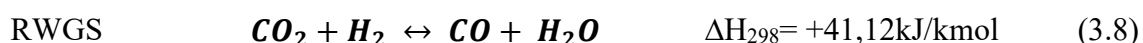
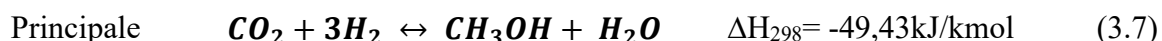
Il processo è esotermico, ma condotto ad alte temperature in modo da spingere verso la produzione di CO, con conseguente alto dispendio energetico, ma con un syngas con S=2.

Per la natura dei due processi spesso si progettano processi detti "Autotermici" in cui si fanno reagire assieme CH₄, H₂O, O₂ nello stesso reattore [6].

Una volta ottenuto il Syngas la via di produzione del metanolo risulta comune per il processo diretto e per quello indiretto, quella della reazione di CO e CO₂ con H₂.

La produzione diretta viene condotta a temperature comprese tra 200°C e 300°C e con pressioni comprese tra i 30 bar e gli 80 bar, in reattori di diverse configurazioni, tra i più comuni troviamo i reattori multi-tubo a letto fisso o mobile.

In questa configurazione è stata osservata anche la presenza anche della reazione di RWGS con conseguente produzione di CO e di conseguenza la reazione di idrogenazione della CO. Si sono così sviluppate tre diverse correnti di pensiero: una che considera la produzione di metanolo come risultato solo della idrogenazione della CO₂, una che invece considera solo la produzione di metanolo a partire dalla CO ed infine la più accreditata che prendere in considerazione entrambe le reazioni di produzione del CH₃OH [29]. In questo lavoro si considereranno tutte le reazioni in gioco e per i valori della cinetica si prenderanno in considerazione le cinetiche di Graaf [8], in quanto tra le più referenziate ed utilizzate nell'ambito di questa produzione.



Dal punto di vista termodinamico si può osservare che la prima e la terza reazione in quanto esotermiche saranno favorite a bassa temperatura, mentre la RWGS essendo endotermica sarà privilegiata ad alte temperature. In aggiunta, temperature troppo basse non possono essere

adottate per questo processo in quanto il catalizzatore entra in attività a 200°C e alte temperature comunque non vengono lo stesso raggiunte perché il catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ (il più comune) a temperature superiori a 300°C subisce sinterizzazione termica.

Per quanto riguarda invece la pressione avremo che alte pressioni, come infatti prevede il processo, portano a maggiori conversioni della CO₂ e della CO avendo una diminuzione di moli tra reagenti e prodotti, mentre la RWGS risulta non influenzata dalla pressione applicata.

In Tabella 3.1 è stata presentata una raccolta di alcuni significativi impianti per la produzione di metanolo verde, cioè da idrogeno prodotto tramite fonti rinnovabili e CO₂ captata, più un caso meno green, riportato nell'ultima riga della stessa tabella che rappresenta un impianto di produzione di metanolo da gas di cokerizzazione, altrimenti emessi in atmosfera, quindi sempre un impianto contraddistinto da una certa nobiltà. Gli altri progetti presentati invece risultano nella maggior parte in vie di costruzione o di definizione, il più significativo risulta quello islandese George Olah, che è in operatività da 10 anni.

A seguire in Tabella 3.2 si è riportata un rassegna di significative prove sperimentali e di simulazione che andassero a riguardare l'idrogenazione della CO₂ e la produzione di metanolo.

Impianti e progetti esistenti per la produzione di metanolo-verde						
Progetto	Posizione	Produzione	Fonti H ₂	Fonte CO ₂	Stato	Rif.
North-c-methanol	North Sea Port (Olanda-Belgio)	44000 ton/y	63 MW Eolico	Cattura da industrie Presenti nell'area	Apertura Nel 2024	[30]
MefCO ₂	Niederaussem (Germania)	1 t/day	120 Nm ³ /h 600 KW PEM PV e eolico	Centrale a lignite Captazione 90%	Terminato 2019	[31]
George Olah	Reykjanes (Islanda)	4000 t/y (Vulcanol)	6 MW alkal. Geotermica	90% di un Impianto Geotermico	Operativo dal 2011	[32]
Dalian Instit of Ch.Phys.	Cina	1000 t/y	10 MW PV Installati Elec. Alcalin	Captata	Operativo dal 2020	[33]
Liquid Wind	Svezia	45000	50 MW eolici	Captata	Avvio nel 2023	[33]
Bell bay powerfuls	Tasmania (Australia)	60000	100 MW Eolici e idro	Captata	Avvio nel 2023	[33]
-	Norvegia	Fino a 100000	-	Co ₂ da impianto ferrosilicone	2024	[33]
Mitsui	Giappone	100 t/y	PV	Captata	2004	[33]
Sunfire e Total	Leuna (Germania)	1,5 t/day	-	Captata dalla raffineria	2022	[33]
Shunli	Anyang (Cina)	110000 t/y (non verde)	Gas da cokeria	Gas da cokeria	Avvio nel 2022	[32]

Tabella 3.1 Impianti significativi per e-metanolo.

Stato dell'arte Produzione di metanolo con reattore PFR										
Rif.	Tipo di lavoro	Tipo di reattore	Portata trattata	$\frac{H_2}{CO_2}$	P T	Catalizzatore	Dimensioni reattore	Cinetica utilizzata	Efficienze del processo	Informazioni aggiuntive.
[17]	Simulazione Aspen	Isotermo	105 ton/h	3	80 bar 250°C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	120 m ³	[34] (Graaf)	Conv.20.1% resa totale 93.6%	Co ₂ reagente captata da fumi cementificio
[35]	Aspen Plus	Isotermo	1,2 ton/h	3	65 bar 250°C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	L 4,3 m ID 0,11 m 3000 tubi	[34]	Conv 25% Resa 19%	-
[7]	Sperimentale	Isotermo (control. PID)	800 ml/min	3	20-24 bar 220- 250°C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	L tubo 20 cm ID tubo 0.67 cm	-	Conversione 5% -15% Selettività 45%-10%	-
[36]	Simulazione	Adiabatico	20.4 kg/s	3	65 bar 250 °C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	Space velocity 40 h ⁻¹	[34]	Conversione CO ₂ 31.9% Resa CH ₃ OH 25.7%	-
[37]	Simulazione matllab mono-dimensionale	Refrigerat o multitubo	2511 mol/s	3	50 bar 220°C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	L tubo 12 m ID tubo 6 cm nt 2000	[38]	Resa 20.6% Conv. CO ₂ 15%	Altre simulazioni a diverse configurazioni reattoristiche, ma simili rese
[38]	Simulazione Aspen	Isotermo	17 t/h	3	50 bar 250 °C	Cu/Zn/Al/Zr	L tubo 12 m ID tubo 6 cm nt 810	[38]	Conv 20.9-21.5 % Resa 91-99 %	-

Tabella 3.2 Raccolta di efficienze di reattori tradizionale per idrogenazione della CO₂

3.2 Reattori a membrana

Come visto nei paragrafi precedenti la produzione di metanolo è vincolata a condizioni critiche di produzione e a basse conversioni, dettate dalla produzione di prodotti secondari, tra cui l'acqua che è la causa maggiore dei problemi, andando a spostare equilibri, avvelenando il catalizzatore e determinando ricircoli ingenti di reagenti con conseguente sovradimensionamento delle apparecchiature insieme anche a sprechi dettati da elevati costi di separazione ed indispensabili spurghi.

La letteratura ha suggerito di studiare così una via che sta prendendo piede in questa sezione di produzione, quella dei reattori a membrana, la cui introduzione generale verrà trattata nel corso dei prossimi paragrafi e poi nel paragrafo 5.2 si vedrà la modellizzazione di un reattore per il nostro processo.

Un reattore a membrana può essere visto come un reattore tubolare che al suo interno contiene un altro cilindro formato da materiale poroso che è per l'appunto la membrana. Questa, grazie ai diametri dei suoi pori, fa da barriera in modo selettivo verso i composti. Si generano così due flussi: uno interno alla membrana, chiamato retentato, ed uno esterno alla membrana, definito permeato, che viene poi portato via da una corrente gassosa chiamato comunemente sweep gas. In questo modo si combinano reazioni chimiche e separazione in modo da incrementare la conversione, o per contrastare la formazione di prodotti secondari che andrebbero a disattivare il catalizzatore della reazione. In linea di principio si va a spostare l'equilibrio verso i prodotti, in accordo con il principio di Le Chatelier.

Le membrane sono principalmente divise in membrane catalitiche (CMR catalytic membrane reactor) e membrane inerti (IMR inert membrane reactor), le prime sono direttamente attive nella conversione dei reagenti essendo rivestite con materiale catalitico, mentre le seconde servono solo per la separazione e gli eventuali catalizzatori sono presenti nel flusso entrante dei reagenti (IMRCF dove CF sta per catalyst fed), le cui rappresentazioni le possiamo osservare in Figura 3.3 [39].

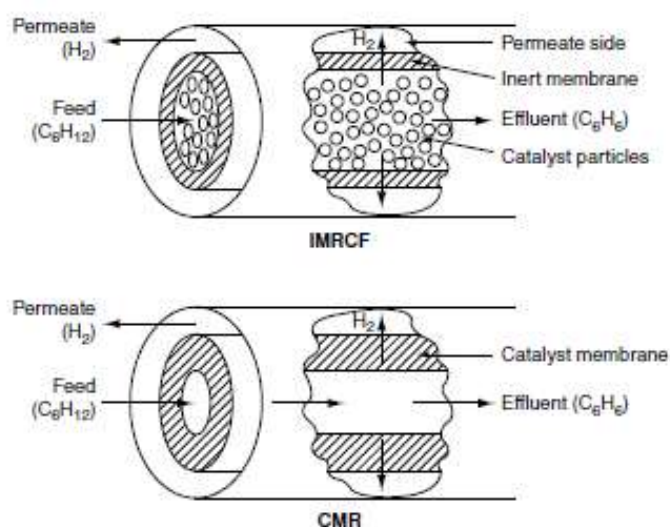


Figura 3.3 tratta da [39] rappresentante un reattore IMRCF con membrana inerte e catalizzatore nel flusso entrante e un reattore CMR quindi con membrana catalitica.

Vantaggi e svantaggi del loro impiego possono essere riassunti nel seguente modo tratto da [40].

Vantaggi:

- Incremento delle velocità di reazione;
- Conversioni maggiori;
- Selettività incrementata;
- Maggiore vita del catalizzatore;
- Separazione agevolata dei prodotti;
- Maggiore qualità dei prodotti;
- Diminuzione della severità delle reazioni;
- Benefici nelle integrazioni energetiche;
- Ridotti fenomeni di fouling e coking nelle apparecchiature;
- Apparecchiature più sicure;
- Riduzione dei costi di investimento;
- Configurazioni di processo più moderne;
- Progettazione moderna delle apparecchiature.

Svantaggi:

- Tecnologia relativamente nuova;
- Limitato ventaglio di applicazioni;
- Studi sperimentali per il loro sviluppo sono ancora necessari;
- Complessità dei modelli governanti il processo;
- Ampio studio di progettazione;
- Aumento della complessità operativa;
- Significativi costi di sviluppo;
- Alti rischi di scale-up.

Per quanto riguarda il loro sviluppo, le prime membrane sono state costruite con materiali polimerici poco resistenti a temperatura, pressione ed azione corrosiva, perciò la maggior parte degli studi si sono svolti verso le reazioni biochimiche. Solo negli ultimi anni, l'introduzione di membrane metalliche e ceramiche che hanno consentito di raggiungere condizioni più severe di prima, facendo crescere l'interesse verso questa tecnologia. Per la sintesi del metanolo infatti, la richiesta di temperature superiori a 200°C ha di conseguenza scartato a priori le membrane polimeriche, anche se alcune prove a suo tempo sono state condotte su Nafion, a non più di 150°C, senza arrivare alla temperatura ottimale del catalizzatore e perciò ottenendo pessimi risultati [41]. Stanno invece riscuotendo grande successo tra le membrane inorganiche, più adatte a questo processo, per prime le membrane zeolitiche, su cui la letteratura inizia ad essere consistente e le membrane microporose carboniose, un segmento caratterizzato da ottime caratteristiche molto alte di resistenza, e soprattutto grazie alla capacità di variare molto facilmente le loro caratteristiche di selettività in fase di produzione, per queste però la

letteratura, soprattutto per quanto riguarda il loro impiego i processi come quello in esame, resta molto ridotta. [42]

Le membrane basate su zeolite invece sono le maggiormente studiate, come anticipato, e per la loro conformazione hanno la caratteristica di funzionare come setacci molecolari, andando quindi a separare i composti selettivamente in base alla loro dimensione. In aggiunta esse possono essere trovate con diverse caratteristiche e conformazioni, poiché ad oggi sono state trovate circa 50 tipologie di questi allumino-silicati in natura e circa altri 1500 sono stati prodotti in laboratorio. Esse possono essere di diverse tipologie ed anche il loro uso può essere molteplice. Quando usate come barriere diffusive, quindi come membrane le loro caratteristiche dipenderanno da: tipo, sintesi, presenza di supporto, specie presenti e condizioni operative.

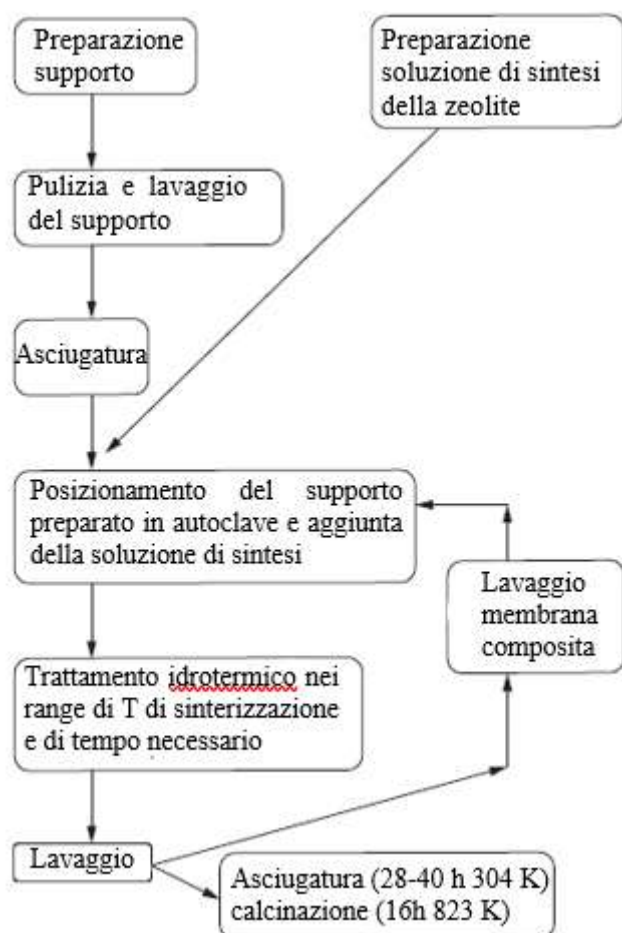


Figura 3.4 Schema di preparazione di una zeolite con multi-cristallizzazioni (Tratta da [67]).

Una membrana è formata da un supporto ceramico poroso (con porosità tale da non fare lui stesso una barriera ulteriore al mass transfer dei reagenti), capace di donare resistenza meccanica al sottile strato zeolitico. Questo strato viene formato sul supporto in differenti modi:

- Deposito di cristalli preformati sul supporto;
- Sintesi idro-termica.
- Deposito di semi e sintesi idro-termica.

Il secondo e terzo modo sono quelli principalmente usati per i reattori a membrana, e ad esempio si può vedere in Figura 4.1 il secondo metodo, nel caso di formazione di molteplici strati. Sulla formazione di strati più o meno spessi troviamo vantaggi e svantaggi: membrane più spesse garantiscono una maggiore resistenza meccanica dello strato zeolitico, però riducono i flussi attraverso di essa ed inoltre si può incorrere in una probabilità maggiore di formazione di difetti, che in esercizio possono portare a rottura della membrana; membrane più sottili invece garantiscono maggiori flussi e una minor probabilità di presenza di difetti, ovviamente le resistenze diminuiscono.

[29]

Per quanto riguarda il loro studio nelle reazioni di sintesi del metanolo si possono trovare due principali configurazioni:

- Membrana con alta permeabilità dei prodotti, in modo da poter far attraversare la membrana principalmente da uno o più prodotti.
- Membrana con alta permeabilità verso uno dei reagenti, in modo da fornire un reagente (spesso la CO_2) in modo graduale, così da consentire sempre un alto rapporto H_2/CO_2 lungo il reattore. [43]

In questa tesi si è scelto di andare però ad osservare solo la prima configurazione, essendosi imposti lo scopo primario di osservare il reattore in caso di minor presenza di H₂O. Per completezza e per avere dei riferimenti con cui poter confrontare le modellazioni sono state riportate in i valori di permeabilità per miscele di H₂O, CH₃OH e gas.

[44] supporto α -allumina spessa 10 μ m 25°C e 3,5 bar				
membrana	Permeazione acqua (mol/(m ² s Pa))	Selettività di separazione		
		H ₂ O/MetOH	H ₂ O/O ₂	
SIL-1	4,2E-7	1,3	3,3	
ZSMS-1	3,4E-7	2,3	18,1	
MOR-2	2,8E-7	4,4	8,2	
[44] permeabilità per MOR-2 a diverse temperature				
T(°C)	Permeazione acqua (mol/(m ² s Pa))	Permeazione metanolo (mol/(m ² s Pa))	Selettività di separazione	
			H ₂ O/MetOH	H ₂ O/MetOH
100	2,8E-7	1E-7	3	3,5
200	2,8E-7	1E-7	3	3
250	2,9E-7	1E-7	3	2,5
[45] membrana idrofillica zeolitica SOD				
T(°C)	Permeazione acqua (mol/(m ² s Pa))	Permeazione MetOH (mol/(m ² s Pa))		
125	6,37E-8	3,5E-10		
150	6,5E-8	2,8E-10		
175	6,54E-8	2,72E-10		
200	6,59E-8	2,75E-10		

Tabella 3.3 Raggruppamento di valori di permeabilità per diverse membrane nella sintesi di metanolo.

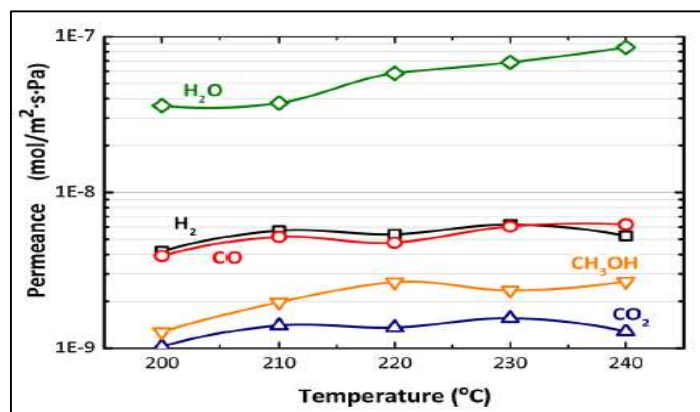


Figura 3.5 andamento della permeabilità dei composti presenti nella miscela di sintesi del metanolo a 5 bar e con l'utilizzo di una membrana di zeolite A (tratta da [46]).

Produzione di metanolo con reattori a membrana: stato dell'arte.												
Rif.	Tipo di lavoro	Tipo di reattore	Portata trattata (STP)	$\frac{H_2}{CO_2}$	P T	Catalizzatore	Tipologia di membrana	Dimensioni reattore	Cinetica utilizzata	Sweep gas	Efficienze del processo	Informazioni aggiuntive.
[47]	Simulazione	Isotermo	400 ml/min	3	10 bar 250°C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	Silicalite(I)	L tubo 20 cm ID tubo 0,67 cm OD tubo 1 cm	[48]	2.5* Feed(vol)	Conv.25% Sel. 70%	Membrana organofillica
[47]	Simulazione	Isotermo	400 ml/min	3	10 bar 250°C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	MOR/ZSM-5/Charbazite	L tubo 20 cm ID tubo 0,67 cm OD tubo 1 cm	[48]	2.5* Feed(vol)	Conv.27% Sel.75%	Membrana idrofillica
[36]	Simulazione Aspen Plus	Isotermo	1440m ³ /s	3	20 bar 150°C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	SF _{H₂O} =50% SF _{CH₃OH} =19%	-	[8]	-	Conv.42% Sel.83%	-
[36]	Simulazione Aspen Plus	Isotermo	1440m ³ /s	3	20 bar 150°C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	SF _{H₂O} =19% SF _{CH₃OH} =50%	-	[8]	-	Conv.39% Sel.88%	-
[27]	Simulazione	Isotermo	800 ml/min	3-7	5-30 bar 160-300°C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	zeolitica	-	[8]	-	Conv.20%-70% Sel.30%-95% Variando la permeabilità da 0 a totale	$P_{H_2O}/P_{MetoH}=1$
[7]	Sperimentale	Isotermo (control.PID)	800 ml/min	3-7	20-24 bar 250°C	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	Zeolite A	L tubo 25 cm ID tubo 2 cm	-	Non usato	11.6% -27% 40%-70%	-
[46]	Sperimentale	Adiabatico	115 ml(STP)/min	3	5 bar	CuO/ZnO/ Al ₂ O ₃	zeolitica	-	-	Non usato	12% conversioni CO ₂ 1% resa a metanolo	-

Tabella 3.4 riferimenti bibliografici e dati principali di una raccolta di studi su reattori a membrana per la sintesi di MeOH.

3.2.1 Bilanci dei reattori a membrana

Per spiegare i meccanismi che stanno dietro ad un reattore chimico in cui è presente una membrana si andrà a considerare una generica reazione reversibile che da un componente A produce due diversi composti B e C, dei quali solo B per le sue dimensioni potrà attraversare la membrana, mentre il reagente A e il secondo prodotto C non potranno farlo. [39]

Considerando il bilancio molare dei singoli composti otterremo allo stazionario:

$$\text{INGRESSO} - \text{USCITA} + \text{GENERAZIONE} = \text{ACCUMULO}$$

Per il componente A:

$$F_A|_V - F_A|_{V+dV} + \rho_{cat}r_A\Delta V = 0 \quad (3.10)$$

Dividendo per ΔV e andando a considerare un limite di volume ΔV che tende a 0, con l'opportuno cambio di segno potremo, grazie alla definizione di derivata, dire che:

$$\frac{dF_A}{dV} = \rho_{cat}r_A \quad (3.11)$$

Similmente per il componente C si avrà:

$$F_C|_V - F_C|_{V+dV} + \rho_{cat}r_C\Delta V = 0 \quad (3.12)$$

$$\frac{dF_C}{dV} = \rho_{cat}r_C \quad (3.13)$$

Per B invece andrà considerato anche il suo passaggio attraverso la membrana:

$$\text{INGRESSO} - \text{USCITA} + \text{GENERAZIONE} - \text{PERMEATO} = \text{ACCUMULO}$$

$$F_B|_V - F_B|_{V+dV} + \rho_{cat}r_b\Delta V - R_B\Delta V = 0 \quad (3.14)$$

Procedendo allo stesso modo di prima otterremo una formula simile, differente solo per la presenza di R_B (mol/m³s), la portata molare di B che attraversa la membrana per unità di volume:

$$\frac{dF_B}{dV} = \rho_{cat}r_B - R_B \quad (3.15)$$

Nella formula (3.4.6) l'origine di R_B può essere spiegata come il prodotto tra il flusso molare che attraversa la membrana W_B (mol/m²s) e l'area specifica a (m²/m³):

$$R_B = W_B a \quad (3.16)$$

E considerando un reattore cilindrico

$$a = \frac{\text{area}}{\text{volume}} = \frac{2\pi RL}{\pi R^2 L} = \frac{2}{R} \quad (3.17)$$

La formula (3.4.7) rappresentando un flusso può essere vista generalmente come

$$\text{Flusso} = (\text{coefficiente di trasporto massico}) * (\text{Forza spingente}) \quad (3.18)$$

In cui la forza spingente rappresenta nel nostro caso una variazione di concentrazioni che andrà ad innescare un gradiente, ovviamente più o meno ostacolato dal mezzo di passaggio.

Il flusso come rappresentato in Figura 3.6 è unico per ogni regione di passaggio perciò si avrà un cambio di coefficienti in base alla regione in cui si studia il flusso:

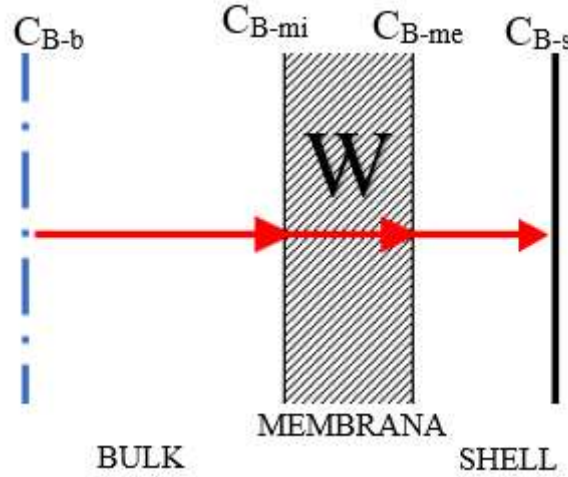


Figura 3.6 Schematizza il flusso del componente B dal Bulk allo Shell, passante per la membrana. In cui C_{B-b} è la concentrazione di B nel bulk, C_{B-mi} è quella in ingresso alla membrana, C_{B-me} quella all'estremo della membrana e C_{B-s} quella nello shell.

$$W = k_b(C_{B-b} - C_{B-mi}) \quad (3.19)$$

$$W = k_m(C_{B-mi} - C_{B-me}) \quad (3.20)$$

$$W = k_s(C_{B-me} - C_{B-s}) \quad (3.21)$$

Combinando i tre flussi, una volta riarrangiate le equazioni avremo che:

$$W = \frac{(C_{B-b} - C_{B-s})}{\left(\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_b} + \frac{1}{k_s}\right)} \quad (3.22)$$

Come facilmente intuibile il coefficiente di trasporto della membrana k_m (m/s) sarà molto minore degli altri, possiamo dire che $\frac{1}{k_m} \gg \frac{1}{k_b} + \frac{1}{k_s}$ ottenendo:

$$W = k_m(C_{B-b} - C_{B-s}) \quad (3.23)$$

Considerando che la concentrazione di B nello shell sarà circa 0 ed indicando la concentrazione di B nel bulk con C_B otterremo

$$W = k_m C_B \quad (3.24)$$

E di conseguenza definendo

$$R_B = k_m a C_B \quad (3.25)$$

Così è stato introdotto l'utilizzo della membrana che verrà approfondito al capitolo 5 nella modellazione della membrana.

4. E-fuels

Al giorno d'oggi si pensa ai combustibili solo come quei composti prelevati dalla natura e utilizzati così come sono, o dopo una serie di processi di raffinamento, per la produzione di energia. In realtà esistono anche combustibili che vengono sintetizzati da noi, grazie a diverse reazioni, prendendo il nome di combustibili sintetici. Un importante gruppo di questi combustibili sintetici è quello degli E-fuels, denominati così poiché derivano dalla combinazione di idrogeno verde e CO₂ captata. L'idrogeno deve essere per forza verde, cioè prodotto per mezzo dell'elettrolisi dell'acqua utilizzando solo corrente rinnovabile, per rientrare in questa classe, infatti il motivo della E significante "electro". La CO₂ allo stesso modo non deve essere prodotta appositamente, ma catturata da fonti concentrate come ad esempio i fumi esausti, o da fonti più disperse come la cattura dall'atmosfera. Si parla di questa classe spesso anche nei termini di Power-to-liquid (PtL).

Dalla COP21 tenutasi a Parigi nel 2015, e poi ribadito nella COP24 di Katowice nel 2018, si è manifestato l'interesse e l'impegno dei governi mondiali di diminuire le emissioni di gas serra, primo tra tutti la CO₂ così da non far crescere la temperatura media al di sopra dei 2°C rispetto i valori pre-industriali, ed inoltre fare gli sforzi massimi per cercare di stare dentro a 1,5 °C.

Gli e-fuels, vengono considerati, proprio per la natura della loro sintetizzazione, come un mezzo per andare verso la riduzione delle emissioni di anidride carbonica, uno tra questi è proprio il metanolo, grazie al suo processo di produzione sviluppato nel corso di questa tesi. Una sintetica rappresentazione della rotta di processo per la produzione degli e-fuels è presentata in Figura 4.1.

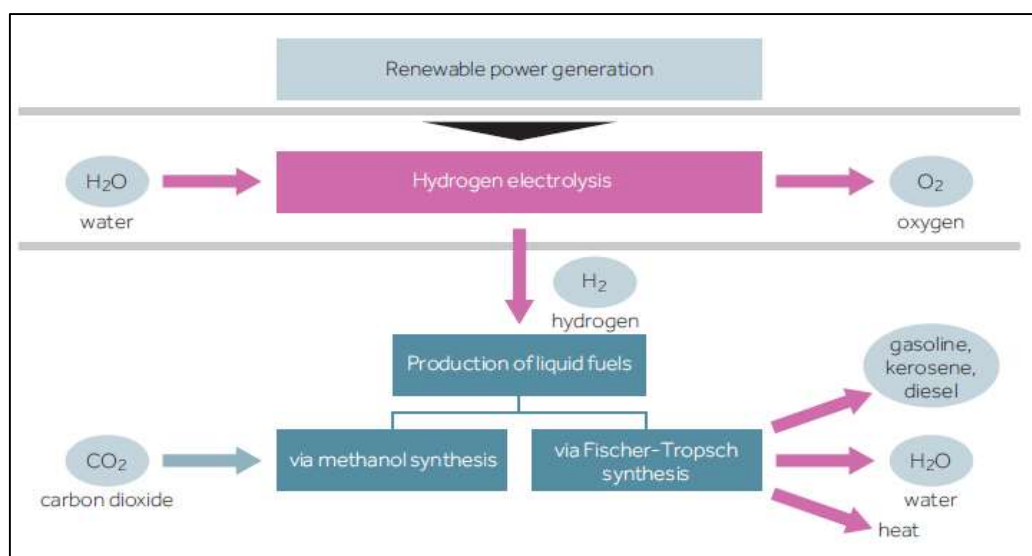


Figura 4.1 Rappresenta sinteticamente la via di produzione degli e-fuels (tratta da [2]).

4.1 Utilizzo degli e-fuels.

L'utilizzo di questi carburanti, per le loro proprietà assimilabili ai comuni combustibili fossili, può essere fatto per trasporti privati, mezzi pesanti, marina e aviazione. Una potenziale differenziazione degli utilizzi per tipologia viene rappresentata in Figura 4.2 dove il metanolo ad esempio viene indicato un buon potenziale utilizzo nel trasporto persone, infatti ricordiamo che può essere assimilato alla comune benzina per le sue proprietà e in commercio troviamo automobili definite flex-fuel con la possibilità di andare con benzine M15, cioè formate da 15%

metanolo e 85% benzina fino ad M85(85% metanolo, 15% benzina). Il M100, cioè puro metanolo, invece viene usato come combustibile per le auto da corsa della categoria Indy car. I diversi blend citati inoltre vedono tra i massimi utilizzatori in Cina principalmente per il trasporto pubblico, anche se la sua origine è dal syngas proveniente steam reforming, quindi di origini fossili, ma comunque segno del suo possibile impiego su larga scala. [49]

	E-FUELS	PASSENGER CARS	HEAVY DUTY	MARITIME	AVIATION	OTHER SECTORS (NON TRANSPORT)
Gas	e-methane (CH ₄)	X	XX	XX		XXX
	e-hydrogen (H ₂)	XX	XX	X		X
Liquid	e-ammonia (NH ₃)	X	X	XXX		
	e-methanol (CH ₃ OH)	XX	X	X		
	e-DME/e-OME	X	XX	XX		
	e-gasoline	X				
	e-diesel	X	XXX	XX		
	e-jet				XXX	

Figura 4.2 (tratta da [2]) Rappresentazione potenziale degli usi degli e-fuels nei diversi settori dei trasporti. In cui più X affiancate indicano maggiori affinità. Le altre affinità indicate a destra indicano invece i settori di industria, costruzione ed energia.

Un'altra interessante visione degli e-fuels è presentata in Tabella 4.1 dove i dati della review del Concawe [2] sugli LHV di alcuni e-fuels poi rapportati con i combustibili fossili.

	Carburante	LHV MJ/kg	LHV MJ/l
E-fuels	e-metano	46.6	0.04
	e-idrogeno	120	0.01
	e-metanolo	19.9	15.8
	e-DME	28.4	19
	e-OME	19.2	20.5
Combustibili fossili	Gasolio [3]	43.1	35.9
	Benzina [3]	43.2	32.2

Tabella 4.1 (tratta da [2] e modificata con i dati di [3]) Rappresentando i valori caratteristici dei diversi combustibili

4.2 Vantaggi degli e-fuels.

I combustibili derivanti da correnti rinnovabili sono stati individuati tra i composti capaci di accompagnare la transizione energetica e la riduzione della emissione di CO₂ per la caratteristica della maggior parte di loro di essere facilmente stoccati, infatti essendo liquidi alle condizioni ambientali possono essere racchiusi in serbatoi fissi e mobili proprio come i combustibili fossili che tentano di sostituire. Lo stoccaggio in aggiunta può essere fatto per lunghi periodi, andando incontro alle fluttuazioni di molte energie rinnovabili e alle necessità strategiche di riserva di combustibili dei singoli Paesi. Per le stesse proprietà il loro utilizzo può essere fatto con le strutture già esistenti di distribuzione, senza andare a costruire strutture addizionali. L'indicazione che questo non può valere per tutti i casi fa riferimento principalmente all'idrogeno, il primo di tutti gli e-fuels, in quanto tutti derivano da esso; esso infatti richiede strutture apposite e per la propria natura anche condizioni estremo, per poterlo

contenere in spazi relativamente ristretti. Per questo motivo anche la sua distribuzione necessiterebbe di nuove strutture per il suo utilizzo in purezza, ma se pensato come miscela di arricchimento all'interno del metano il problema del suo trasporto andrebbe a non sussistere.

Sempre per la loro natura si potranno utilizzare dove una alta densità energetica viene richiesta come per il settore navale e aereo.

Riferendoci nuovamente alla bassa emissione di CO₂ possono essere considerati quelli che ne determinano potenzialmente il maggior abbattimento. [2]

4.3 *Svantaggi degli e-fuels.*

Il primo tra tutti i problemi che gli impianti di produzione di questi carburanti si trovano ancora su piccola scala e quindi non si hanno ancora i dati necessari per valutare alte produzioni e quindi anche costi di produzione minori, infatti l'altro problema di altrettanta pesantezza è il costo che al momento si aggira sui 7 €/litro di gasolio equivalente, cioè pari alla quantità di carburante sintetico che libera la stessa energia di un litro di comune gasolio. Il prezzo però, per quanto prevista una sua diminuzione, arriverà ad essere 1-3€/litro nel 2050, cioè quando le tecnologie dovranno essere già molto avanti. Questo perché il costo della corrente, ad oggi circa 4 cent/kWh si abbasseranno fino a 1-3cent/kwh e comunque sarà circa dalle 1 alle 3 volte il prezzo dei combustibili fossili.

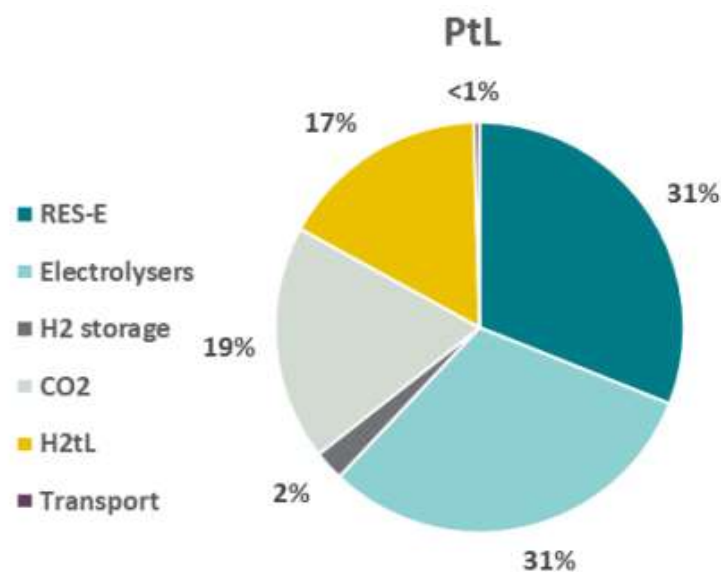


Figura 4.3 (tratta da [1]). Rappresenta la suddivisione dei costi per quanto riguarda gli e-fuels. (RES-E: renewable energy sources for electricity. H2tL: Hydrogen to liquid.

Rivolto sempre al costo si può anche prendere in considerazione il costo elevato nel presente delle energie rinnovabili e della necessità, quindi dell'alto investimento, di costruire moltissime altre centrali di questa tipologia per soddisfare i bisogni totali. Un altro svantaggio è la bassa efficienza totale degli e-fuel, considerando tutte le inefficienze, dalla produzione della corrente fino al ciclo termico del loro utilizzo. [2]

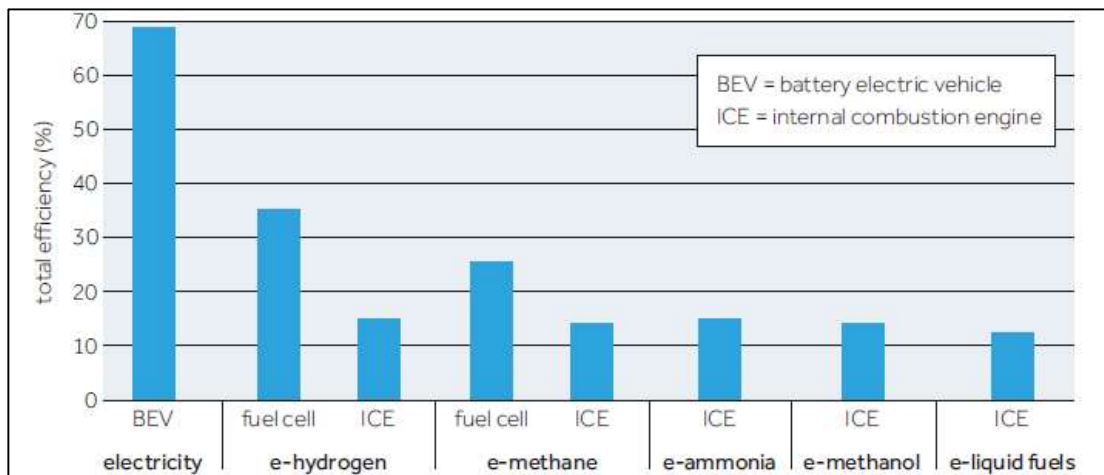


Figura 4.4 tratto da [2]. Riporta le efficienze totali di diversi combustibili, tra cui spicca l'elettricit  con il suo 69%.

In Figura 4.4 si riportano le efficienze dei diversi combustibili, dove i bassi valori si vedono proprio negli e-fuel in quanto si somma alle inefficienze di produzione e trasporto della corrente per sintetizzarli, le inefficienze dei cicli in cui sono impiegati. Per  vanno ricordate le varie caratteristiche vantaggiose presentate precedentemente che vanno a far vedere con una ottica diversa il grafico riportato.

5. Modellazione di un reattore a membrana.

In questa prima fase di modellazione si è deciso di andare a modellare un reattore a membrana per la produzione di CH₃OH mediante idrogenazione della CO₂, in modo da poter osservare le efficienze di tale reattore a pressioni molto inferiori ai 50-80 bar dei processi tradizionali, portandosi a 20 bar, scelta di pressione dettata dalla resistenza delle membrane stesse, come trattato nel capitolo 3. Il modello, una volta definito e validato, sarà usato come base punto di partenza per uno scale up tale da soddisfare la taglia industriale supposta.

Questo reattore avrà lo scopo di poter estrarre l'acqua prodotta e spostare l'equilibrio verso i prodotti, evitando di disattivare il catalizzatore (l'acqua accelera la cristallizzazione di Cu e ZnO contenuti nel catalizzatore a base di Cu/ZnO- [27]) e consentendo conversioni maggiori. Tutto questo avrà il risultato di poter avere portate di ricircolo meno ingenti e perciò apparecchiature più contenute, insieme alla riduzione dei costi di separazione, minori costi di compressione e un minor spreco di reagenti.

La reazione verrà portata avanti nel lato tubo di un reattore a membrana in cui è presente un letto impaccato con il catalizzatore necessario, mentre la membrana sarà inerte con solo la funzione di regolare il passaggio dei prodotti al suo esterno, nel lato mantello.

In ingresso al reattore avremo CO₂, H₂ e i composti riciclati, il permeato portato via da un gas di purga porterà fuori i prodotti che passeranno la membrana e il retentato comprenderà i reagenti non reagiti e i prodotti non permeati.

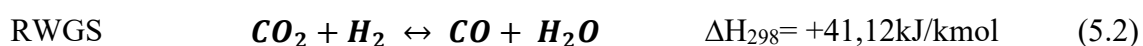
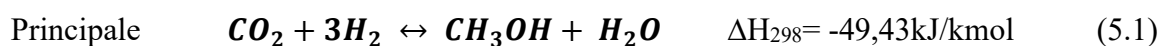
L'operazione di modellizzazione del reattore in questione è stata fatta, una volta fatti i bilanci, sul software Matlab v.2020.

Per la prima fase si è deciso di simulare un reattore PFR, in modo da verificare le cinetiche e così da estrapolare dati sullo stesso programma, da poter confrontare in seguito.

Successivamente è stato modificato il codice Matlab, andando ad inserire i nuovi parametri per la definizione della nuova apparecchiatura a membrana.

5.1 Bilanci del reattore a membrana

Le reazioni considerate in questo lavoro sono la reazione principale di idrogenazione dell'anidride carbonica, e quelle secondarie di Reverse Water Gas Shift e di idrogenazione della CO [8], condotte in presenza di catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃:



La cinetica delle reazioni appena citate è molto varia in letteratura e spesso anche relazioni molto simili possono leggermente variare nei diversi lavori, di conseguenza si è scelto di seguire quelle evidenziate da Graaf [8], [50], [34] in quanto tra le più referenziate ed usate per la produzione di metanolo, soprattutto in buona parte della letteratura presa in considerazione, [27], [29], [43], [17], [36].

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO_2} (f_{CO_2} f_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \left(\frac{f_{H_2O} f_{CH_3}}{f_{H_2}^{\frac{3}{2}} K_1^{eq}} \right))}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2}^{-1/2} K_{H_2O} f_{H_2O}))} \left(\frac{mol}{s \, kg_{cat}} \right) \quad (5.4)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{CO_2} (f_{CO_2} f_{H_2} - \left(\frac{f_{H_2O} f_{CO}}{K_2^{eq}} \right))}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2}^{-1/2} K_{H_2O} f_{H_2O}))} \left(\frac{mol}{s \, kg_{cat}} \right) \quad (5.5)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO} (f_{CO} f_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \left(\frac{f_{CH_3OH}}{f_{H_2}^{\frac{3}{2}} K_3^{eq}} \right))}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2}^{-1/2} K_{H_2O} f_{H_2O}))} \left(\frac{mol}{s \, kg_{cat}} \right) \quad (5.6)$$

Le equazioni sopra descritte rappresentano le velocità delle reazioni e sono scritte secondo il metodo di Langmuir-Hinshelwood, cioè:

$$r = \frac{FC \, DF}{(GA)^n} \quad (5.7)$$

In cui:

- “FC” è il fattore cinetico, indicato con k_i , ottenuto tramite la legge

$$k_i = k_{\infty,i} \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{RT}\right) \left(\frac{mol}{s \, kg_{cat} \, bar^{(1 \, oppure \, 0,5)}} \right) \quad (5.8)$$

in cui $k_{\infty,i}$ è il fattore pre-esponenziale e $E_{A,i}$ l'energia di attivazione (J/mol).

- “DF” è la forza spingente, funzione delle fugacità dei singoli composti e delle costanti di assorbimento K_i (1/bar), funzioni della temperatura.
- “GA” è il gruppo di assorbimento, invariato per tutte le reazioni, funzione anche esso delle fugacità e delle K_i .
- “n” è l'esponente del gruppo di assorbimento che nel caso in esame è 1.

Le espressioni utilizzate per i parametri sono rappresentate in Tabella 5.1 riassunto delle costanti utilizzate.

	Espressioni delle costanti	Unità di misura
Fattore cinetico reazione 1 (5.2.1)	$k_1=4,36 \times 10^2 \cdot \exp(-65200/RT)$ (5.9)	$\frac{\text{mol}}{\text{s kg}_{cat} \text{bar}}$
Fattore cinetico reazione 2 (5.2.2)	$k_2=7,31 \times 10^8 \cdot \exp(-123400/RT)$ (5.10)	$\frac{\text{mol}}{\text{s kg}_{cat} \text{bar}^{0,5}}$
Fattore cinetico reazione 3 (5.2.3)	$k_3=2,69 \times 10^7 \cdot \exp(-109900/RT)$ (5.11)	$\frac{\text{mol}}{\text{s kg}_{cat} \text{bar}}$
Costante di equilibrio della reazione 1 (5.2.1)	$K1^{eq} = \exp \left(\left(\frac{3066}{T} \right) - 12.621 \right)$ (5.12)	$\frac{1}{\text{bar}^2}$
Costante di equilibrio della reazione 2 (5.2.2)	$K2^{eq} = \exp \left(\left(\frac{-2073}{T} \right) + 2.029 \right)$ (5.13)	-
Costante di equilibrio della reazione 3 (5.2.3)	$K3^{eq} = \exp \left(\left(\frac{5139}{T} \right) - 12.621 \right)$ (5.14)	$\frac{1}{\text{bar}^2}$
Costante di equilibrio di assorbimento CO2	$K_{CO2}=1.02 \times 10^{-7} \cdot \exp(67400/RT)$ (5.15)	$\frac{1}{\text{bar}}$
Costante di equilibrio di assorbimento CO	$K_{CO}=7,99 \times 10^{-7} \cdot \exp(58100/RT)$ (5.16)	$\frac{1}{\text{bar}}$
Costante di equilibrio di assorbimento H2	$\frac{K_{H2O}}{K_{H2}^{0,5}} = 4,13 \times 10^{-11} \cdot \exp(104500/RT) \frac{1}{Pa^{0,5}}$ (5.17)	$\frac{1}{\text{bar}}$
Costante di equilibrio di assorbimento H2O		$\frac{1}{\text{bar}}$

Tabella 5.1 riassunto delle costanti utilizzate, tratte da [8].

Per i primi calcoli si è deciso di considerare i gas in questione come ideali, ottenendo perciò:

$$f_i = p_i \quad (5.18)$$

andando a ridefinire le equazioni (5.4), (5.5), (5.6) sostituendo i valori di fugacità f_i con le pressioni parziali p_i :

$$r1 = \frac{k_1 K_{CO} (p_{CO2} p_{H2}^{\frac{3}{2}} - \left(\frac{p_{H2O} p_{CH3O}}{p_{H2}^{\frac{3}{2}} K_1^{eq}} \right))}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO2} p_{CO2}) (p_{H2}^{1/2} + (K_{H2}^{-1/2} K_{H2O} p_{H2O}))} \quad (5.19)$$

$$r2 = \frac{k_2 K_{CO2} (p_{CO2} p_{H2} - \left(\frac{p_{H2O} p_{CO}}{K_2^{eq}} \right))}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO2} p_{CO2}) (p_{H2}^{1/2} + (K_{H2}^{-1/2} K_{H2O} p_{H2O}))} \quad (5.20)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO} (p_{CO} p_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \left(\frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_3^{eq}} \right))}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2}) (p_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2}^{-1/2} K_{H_2O} p_{H_2O}))} \quad (5.21)$$

Dopo queste prime osservazioni si andrà definire il modello per il reattore in esame assumendo le seguenti ipotesi sia internamente che esternamente alla membrana (lato tubo e lato mantello):

- Adozione di un modello mono-dimensionale, con conseguente dipendenza delle variabili solo dalla coordinata assiale (z) del reattore;
- Flusso a pistone della miscela di gas;
- Modello dei gas ideali;
- Condizioni isotermitiche (T=costante);
- Isobaricità tra lato tubo e lato mantello, cioè a pari z;
- Stato stazionario (accumulo=0);
- Modello pseudo-omogeneo, quindi i gradienti di concentrazione e di temperatura nelle particelle di catalizzatore e tra fase solida e gassosa sono trascurati
- Diffusione assiale trascurata;
- Trascurate altre reazioni parassite;
- Flusso di permeazione lineare in funzione delle pressioni parziali dentro e fuori dalla membrana.
- Reazioni chimiche solo nella fase interna alla membrana

Per risolvere il problema, così come appena ipotizzato, si considereranno le equazioni di bilancio di materia, in modo da definire le concentrazioni dei diversi composti lungo il reattore, e una equazione di bilancio di moto, per valutare le perdite di pressione.

Avremo di conseguenza:

- 12 equazioni di bilancio di materia, una per ogni composto in gioco (CO₂, H₂, CO, CH₃OH, H₂O e N₂, anche se molto poco per assunzione di miscela proveniente da impianto di cattura della CO₂) sia nel lato tubo che nel lato mantello.
- 1 equazione di bilancio di quantità di moto, rappresentata dall'equazione di Ergun.

Per stendere il modello è stato diviso il nostro reattore lungo Z in piccoli elementi di lunghezza dz, in modo da svolgere i bilanci intorno all'elemento dz sia sul lato tubo che sul lato mantello, considerando costanti le concentrazioni e le proprietà all'interno di ogni volumetto, come rappresentato in Figura 5.1:

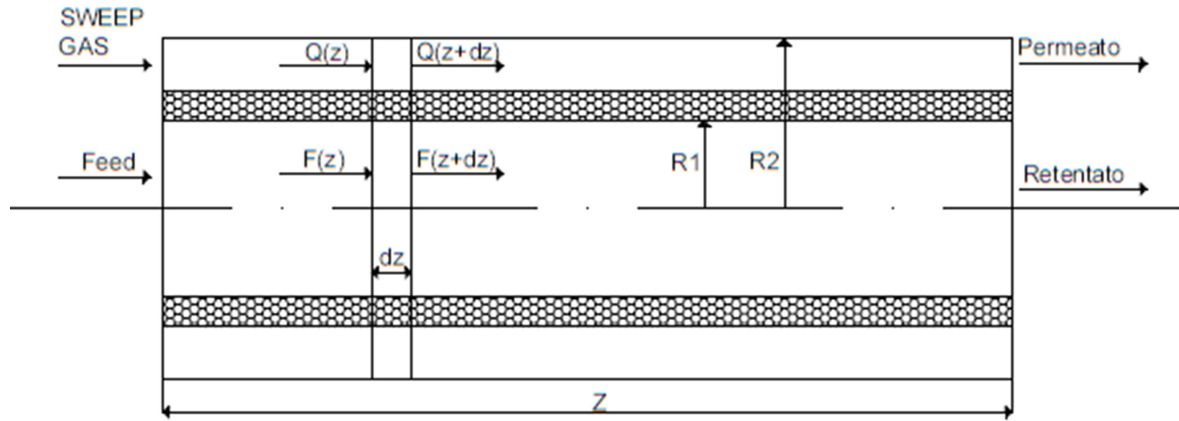


Figura 5.1 (disegnata con AutoCad 2021 per studenti) Schematizza il nostro reattore con evidenziati i bilanci dei singoli volumetti in cui viene discretizzato il reattore.

I bilanci di materia del lato tubo del nostro reattore sono stati fatto in termini molari e seguendo la formula

$$\text{INGRESSO} - \text{USCITA} + \text{GENERAZIONE} - \text{PERMEAIONE} = \text{ACCUMULO} \quad (5.22)$$

Considerando lo stato stazionario si ha:

$$\text{ACCUMULO} = 0 \quad (5.23)$$

$$\text{INGRESSO} - \text{USCITA} + \text{GENERAZIONE} - \text{PERMEAIONE} = 0 \quad (5.24)$$

Sostituendo l'espressione (5.2.24) con i flussi del componente i-esimo e della reazione j-esima si ottiene

$$F_i|_z - F_i|_{z+\Delta z} + \pi R_1^2 \sum_{j=1}^3 v_{ij} r_j \rho_{\text{letto}} \Delta Z - 2\pi R_1 \Delta Z J_i = 0 \quad (5.25)$$

Dividendo entrambi i membri per ΔZ :

$$\frac{F_i|_z - F_i|_{z+\Delta z}}{\Delta Z} + \pi R_1^2 \rho_{\text{letto}} \sum_{j=1}^3 v_{ij} r_j - 2\pi R_1 J_i = 0 \quad (5.26)$$

Considerando $\Delta Z \rightarrow 0$, applicando la definizione di derivata possiamo trasformarla in:

$$\frac{dF_i}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{\text{letto}} \sum_{j=1}^3 v_{ij} r_j - 2\pi R_1 J_i \quad (5.27)$$

In quest'ultima equazione si può osservare una dipendenza, come ipotizzato, solo dal trasporto convettivo, generazione da reazioni chimiche e trasporto attraverso la membrana.

E' da notare che per il caso di N_2 il termine di generazione non ha senso, essendo un inerte, e perciò si può modificare l'equazione semplicemente considerando il coefficiente stechiometrico nullo, inoltre deve essere precisato che è stato scelto di considerarlo, in quanto pur non partecipando alle reazioni, influenza le pressioni parziali della miscela di gas. Il flusso della specie i-esima attraverso la membrana può essere visto come funzione della permeabilità del composto i-esimo (P_i) e delle pressioni parziali dello stesso internamente alla membrana (p_i) ed esternamente (p'_i):

$$J_i = P_i(p_i - p'_i) \quad (5.28)$$

Per i primi calcoli può essere assunta una concentrazione ~ 0 del permeato all'esterno, ma porterebbe ad una grave assunzione, quindi si è scelto di considerare il valore reale di p'_i .

Ottenendo di conseguenza le seguenti 6 equazioni di bilancio di materia:

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto}(-r_1 - r_2) - 2\pi R_1 P_{CO_2}(p_{CO_2} - p'_{CO_2}) \quad (5.29)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto}(-3r_1 - r_2 - 2r_3) - 2\pi R_1 P_{H_2}(p_{H_2} - p'_{H_2}) \quad (5.30)$$

$$\frac{dF_{CH_3OH}}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto}(r_1 + r_3) - 2\pi R_1 P_{CH_3OH}(p_{CH_3OH} - p'_{CH_3OH}) \quad (5.31)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto}(r_1 + r_2) - 2\pi R_1 P_{H_2O}(p_{H_2O} - p'_{H_2O}) \quad (5.32)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto}(r_2 - r_3) - 2\pi R_1 P_{CO}(p_{CO} - p'_{CO}) \quad (5.33)$$

$$\frac{dF_{N_2}}{dz} = 0 - 2\pi R_1(p_{N_2} - p'_{N_2}) \quad (5.34)$$

Per quanto riguarda invece i bilanci di materia che risultano esternamente alla membrana, perciò nel lato mantello, assumendo che non avvengano reazioni avremo:

$$INGRESSO - USCITA + PERMEAZIONE = 0 \quad (5.35)$$

In questo caso il permeato che andava sottratto nel lato tubo, qua va ovviamente aggiunto e sostituendo i flussi otteniamo:

$$Q_i|_z - Q_i|_{z+\Delta z} + 2\pi R_1 \Delta z J_i = 0 \quad (5.36)$$

Che procedendo come per il caso del lato tubo si potrà riscrivere come:

$$\frac{dQ_i}{dz} = 2\pi R_1 J_i \quad (5.37)$$

Che riferita ai nostri composti può essere così definita nelle 6 seguenti equazioni:

$$\frac{dQ_{CO_2}}{dz} = 2\pi R_1 P_{CO_2} (p_{CO_2} - p'_{CO_2}) \quad (5.38)$$

$$\frac{dQ_{H_2}}{dz} = 2\pi R_1 P_{H_2} (p_{H_2} - p'_{H_2}) \quad (5.39)$$

$$\frac{dQ_{CH_3OH}}{dz} = 2\pi R_1 P_{CH_3OH} (p_{CH_3OH} - p'_{CH_3OH}) \quad (5.40)$$

$$\frac{dQ_{H_2O}}{dz} = 2\pi R_1 P_{H_2O} (p_{H_2O} - p'_{H_2O}) \quad (5.41)$$

$$\frac{dQ_{CO}}{dz} = 2\pi R_1 P_{CO} (p_{CO} - p'_{CO}) \quad (5.42)$$

$$\frac{dQ_{N_2}}{dz} = 2\pi R_1 (p_{N_2} - p'_{N_2}) \quad (5.43)$$

Per risolvere queste equazioni saranno necessarie le seguenti assunzioni, in quanto troviamo all'interno le pressioni parziali p_i e p_i' :

$$p_i = \frac{F_i}{F_{tot}} P_{tubo} \quad (5.44)$$

$$F_{tot} = \sum_i F_i = F_{CO_2} + F_{H_2} + F_{CO} + F_{CH_3OH} + F_{H_2O} + F_{N_2} \quad (5.45)$$

$$p_i' = \frac{Q_i}{Q_{tot}} P_{tubo} \quad (5.46)$$

$$Q_{tot} = \sum_i Q_i = Q_{CO_2} + Q_{H_2} + Q_{CO} + Q_{CH_3OH} + Q_{H_2O} + Q_{N_2} + Q_{SG} \quad (5.47)$$

In cui con Q_{SG} si intende la portata di sweep gas insufflata per rimuovere i composti permeati.

E ricordando che la densità del letto, funzione della densità del catalizzatore e della porosità del letto catalitico, sarà specificato come:

$$\rho_{letto} = \rho_{cat} \times (1 - \epsilon_{letto}) \quad (5.48)$$

Inoltre, la pressione interna al tubo in ogni punto dovrà essere considerata partendo dalle condizioni di pressione iniziale e sottraendo gradualmente le perdite di carico durante il percorso delle particelle all'interno del reattore. Per fare questo un bilancio della quantità di moto può essere condotto con l'equazione di Ergun.

$$\frac{dp}{dz} = - \frac{\rho_g u_g}{\rho_g D_p} \left(\frac{1 - \epsilon_{letto}}{\epsilon_{letto}^3} \right) \left[\frac{150(1 - \epsilon_{letto})\mu_g}{D_p} + 1,75\rho_g u_g \right] \quad (5.49)$$

Che modificata per il passaggio all'interno di un letto impaccato [51] diventa:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{u_g^2 \rho_g}{D_p} \left(\frac{1 - \epsilon_{letto}}{\epsilon_{letto}^3} \right) \left[\frac{150}{Re_{impac}} + 1,75 \right] \quad (5.50)$$

$$Re_{impac} = -\frac{u_g \rho_g D_p}{(1 - \epsilon_{letto}) \mu_g} \quad (5.51)$$

Per il calcolo della viscosità dinamica μ si è considerato il seguente calcolo:

$$\mu_{gas} = \sum \mu_i * y_i \quad (5.52)$$

$$\mu_i = b_{1,i} + b_{2,i} T \quad (5.53)$$

I cui parametri b_1 e b_2 derivanti da [37] sono espressi nella tabella Tabella 5.2.

	b_1	b_2
CO ₂	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-8}$
H ₂	$9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$
CO	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-8}$
H ₂ O	$9 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-8}$
CH ₃ OH	$9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$
N ₂	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-8}$

Tabella 5.2 tratta da [37] polinomi per descrivere la dipendenza della viscosità dinamica (Pa*s) dalla temperatura.

Invece per i calcoli della densità della miscela gassosa si è proceduto così:

$$\rho_g = \sum \rho_i * y_i \quad (5.54)$$

Sfruttando l'equazione dei gas perfetti:

$$PV = nRT \quad (5.55)$$

Moltiplicando entrambi i membri per la massa molare M.M.

$$PV \text{ M.M.} = n \text{ M.M.} RT \quad (5.56)$$

Sostituendo con il valore della massa m

$$PV \text{ M.M.} = m RT \quad (5.57)$$

Dividendo entrambi i membri per il volume V, ottenendo perciò nel membro di sinistra il valore della densità ρ

$$\rho_i = \frac{P \text{ MM}}{RT} \quad (5.58)$$

Infine, per avere l'ultimo valore necessario a valutare il Re_{impac} bisogna calcolare la velocità superficiale, che sarà funzione di della portata totale e quindi di z, perché la portata totale non resta costante nel corso del reattore avendo la permeazione.

$$u = \frac{F_t \sum_i \left(MM_i \frac{F_i}{F_t} \right)}{\rho_g \pi R^2} \quad (5.59)$$

Considerato quanto detto fino ad ora possiamo analizzare i gradi di libertà del nostro sistema.

- 47 INCOGNITE: $F_{CO_2}, F_{H_2}, F_{CO}, F_{CH_3OH}, F_{H_2O}, F_{N_2}, Q_{CO_2}, Q_{H_2}, Q_{CO}, Q_{CH_3OH}, Q_{H_2O}, Q_{N_2}, r_1, r_2, r_3, p_{CO_2}, p_{H_2}, p_{CO}, p_{CH_3OH}, p_{H_2O}, p_{N_2}, p'_{CO_2}, p'_{H_2}, p'_{CO}, p'_{CH_3OH}, p'_{H_2O}, p'_{N_2}, k_1, k_2, k_3, K_1, K_2, K_3, K_{CO_2}, K_{CO}, K_{H_2O}/(K_{H_2})^{0.5}, F_T, Q_T, J_{CO_2}, J_{H_2}, J_{CO}, J_{CH_3OH}, J_{H_2O}, J_{N_2}, P, \rho_{CO_2}, \rho_{H_2}, \rho_{CO}, \rho_{CH_3OH}, \rho_{H_2O}, \rho_{N_2}, \rho_{gas}, \mu_{CO_2}, \mu_{H_2}, \mu_{CO}, \mu_{CH_3OH}, \mu_{H_2O}, \mu_{N_2}, \mu_{gas}, u.$
- 47 EQUAZIONI:
 - 3 leggi cinetiche;
 - 12 relazioni stechiometriche;
 - 3 equazioni dei fattori cinetici;
 - 3 equazioni delle costanti di assorbimento;
 - 3 equazioni delle costanti di equilibrio;
 - 2 sommatorie dei composti;
 - 6 equazioni dei flussi di permeazione;
 - 6 equazioni linearizzate per la viscosità;
 - 1 sommatoria delle viscosità;
 - 6 equazioni di stato per il calcolo delle densità;
 - 1 sommatoria delle densità;
 - 1 uguaglianza per la velocità superficiale.
- 13 VARIABILI DI STATO: $F_{CO_2}, F_{H_2}, F_{CO}, F_{CH_3OH}, F_{H_2O}, F_{N_2}, Q_{CO_2}, Q_{H_2}, Q_{CO}, Q_{CH_3OH}, Q_{H_2O}, Q_{N_2}, P.$
- 13 EQUAZIONI DIFFERENZIALI con variabile indipendente z:
 - 12 bilanci di massa;
 - 1 bilancio di quantità di moto;

➡ 13 GRADI DI LIBERTÀ ➡ 13 condizioni al contorno iniziali necessarie:

$F_{CO_2_0}, F_{H_2_0}, F_{CO_0}, F_{CH_3OH_0}, F_{H_2O_0}, F_{N_2_0}, Q_{CO_2_0}, Q_{H_2_0}, Q_{CO_0}, Q_{CH_3OH_0}, Q_{H_2O_0}, Q_{N_2_0}, P_0$ a $z=0$.

Inoltre, il nostro reattore sarà così funzione dei seguenti parametri di progetto:

- Il raggio interno del reattore: R_1 (m);
- Lunghezza del reattore: Z (m);
- La densità del catalizzatore: ρ_{cat} (kg/m³);
- Porosità del letto: ε_{letto} ;
- Temperatura: T_0 (K);
- Costante dei gas perfetti: R (8,314 J/(mol K));
- Pressione di ingresso al reattore: P_0 (bar);
- Permeabilità del singolo composto nella membrana: P_i (mol/(m² s bar));
- Portate iniziali dei composti: F_{i0} (mol/s), Q_{i0} (mol/s);
- Masse molecolari dei composti: MM_i (g/mol);
- Diametro delle particelle di catalizzatore: D_p (m);

Infine, per valutare i dati ottenuti dalle modellizzazioni si potranno calcolare i valori di conversione, selettività e ovviamente di resa secondo le seguenti formule:

$$\text{Conversione della CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{CO_{2,in} - CO_{2,out}}{CO_{2,in}} \times 100 \quad (5.60)$$

$$\text{Selettività del CH}_3\text{OH (\%)} = \frac{CH_3OH_{out}}{CO_{2,in} - CO_{2,out}} \times 100 \quad (5.61)$$

$$\text{Resa del CH}_3\text{OH (\%)} = \frac{CH_3OH_{out}}{CO_{2,in}} \times 100 \quad (5.62)$$

In cui con CH_3OH_{out} e $CO_{2,out}$ si intende ovviamente la somma delle correnti in uscita, quindi se presenti, come nel reattore a membrana, la somma del composto in esame nella corrente di permeato e in quella di retentato.

5.2 Modellizzazione di un reattore PFR su Matlab

Il codice per la risoluzione del reattore è stato scritto inizialmente su Matlab per un reattore PFR semplicemente rimuovendo dalle equazioni di bilancio i termini della permeabilità, come se fosse un reattore a membrana con permeabilità nulla, ottenendo così:

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto} (-r_1 - r_2) \quad (5.63)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto} (-3r_1 - r_2 - 2r_3) \quad (5.64)$$

$$\frac{dF_{CH_3OH}}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto} (r_1 + r_3) \quad (5.65)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto} (r_1 + r_2) \quad (5.66)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto} (r_2 - r_3) \quad (5.67)$$

$$\frac{dF_{N_2}}{dz} = 0 \quad (5.68)$$

E venendo così a mancare le equazioni differenziali per i bilanci di materia delle portate di permeato.

Riducendo così le equazioni solo alle 6 previste per il bilancio di materia e all'equazione per il bilancio di quantità di moto (5.49).

Le 7 equazioni previste sono equazioni differenziali del primo ordine, del tipo:

$$\frac{dy_i}{dz} = f_i(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7) \quad i=[1:7] \quad (5.69)$$

Con a $z = 0$ le seguenti condizioni al contorno $y_{1,0}, y_{2,0}, y_{3,0}, y_{4,0}, y_{5,0}, y_{6,0}, y_{7,0}$

Il sistema di equazioni differenziali è stato così risolto considerando i risultati uscenti da ogni elemento della discretizzazione come le condizioni di ingresso per l'elemento seguente, fatto che si è tradotto in un metodo di risoluzione esplicito.

Traducendo i calcoli sul software Matlab si è ricorso ad un risolutore per equazioni differenziali ordinarie (ODE), di preciso ode45, che si è verificato perfetto in quanto ha dato ottimi risultati, con ottima accuratezza e in tempi brevi, verificando che il nostro problema fosse di tipologia "nonstiff".

Il metodo di calcolo è basato sul metodo Runge-Kutta esplicito [52], un risolutore a singolo step in cui si ha:

$$\left. \frac{dy_i}{dz} \right|_n = \frac{y_{i,n} - y_{i,n-1}}{dz} \quad (5.70)$$

$$y_{i,n} = y_{i,n-1} + dz f_i(y_i, \dots)|_{n-1} \quad (5.71)$$

Nella scrittura dello script è stato perciò riportato quanto mostrato in Figura 5.2

```
[Z, a]= ode45(@(Z,a)myhyd_z(Z,a,constanti), zspan, init);
```

Figura 5.2 cattura da Matlab con la scrittura della ode nello script.

La cui sintassi indica:

- 'Z' e 'a' come i vettori dei valori di output che racchiudono rispettivamente i punti della discretizzazione e i valori delle variabili;
- '@(Z,a)myhyd_z' rappresenta la funzione da dover risolvere;
- '(Z, a, costanti)' viene scritto per poter immettere un vettore, in questo caso 'costanti', di parametri di progetto che vanno passati alla function.
- 'zspan' è l'intervallo della nostra variabile indipendente sul quale si va a risolvere il sistema;
- 'init' il vettore delle condizioni al contorno, cioè dei valori delle variabili a $z = 0$;

In aggiunta va precisato che l'immissione dei parametri di progetto nel vettore delle condizioni al contorno, cioè nel nostro caso in 'init' porta il modello a commettere errore volendo modificare anche i valori fissi.

Per la discretizzazione, come già anticipato al paragrafo, precedente si è proceduto lungo la direzione assiale (z è la variabile indipendente). Il passo della discretizzazione è risultato variabile, in quanto come spiegato sulla guida del software [52] il metodo risolutivo, una volta

dati gli estremi degli intervalli procede lui stesso a calcolare dal primo punto all'ultimo applicando un passo che viene variato sulla base dell'errore relativo ed assoluto impostato

$$|e(i)| \leq \max(\text{RelTol} \cdot \text{abs}(y(i)), \text{AbsTol}(i)) \quad (5.72)$$

andando ad incrementare il passo in caso di errore molto inferiore ai limiti imposti e diminuirlo in caso di errore troppo elevato.

Metodi errati, che possono portare in inganno, per avere passi costanti risultano essere:

- L'utilizzo di 'initial step' che in realtà suggerisce lo step di discretizzazione, ma che in realtà verrà poi variato sulle considerazioni fatte in precedenza.
- La definizione dello SPAN come (x0:step:xf), in quanto riporterà poi i valori nei punti indicati, ma in realtà il programma calcolerà con il passo variabile e poi approssimerà in seguito ai valori inseriti.

I valori di default risultano essere 10^{-3} per la tolleranza relativa e 10^{-6} per quella assoluta, tolleranze inferiori non hanno mostrato accuratezza maggiore dal punto di vista risolutivo, forse spiegato dalla semplicità delle equazioni implementate. Alcune prove con i metodi ode23, ode45 e ode113, risolutori per funzioni non-stiff, sono state fatte osservando il numero di step presi in considerazione e il tempo impiegato, come riassunto in Figura 5.3. E' stato così scelto di utilizzare il metodo ode45 con valori di tolleranze diminuite e uno intervallo di 109 punti.

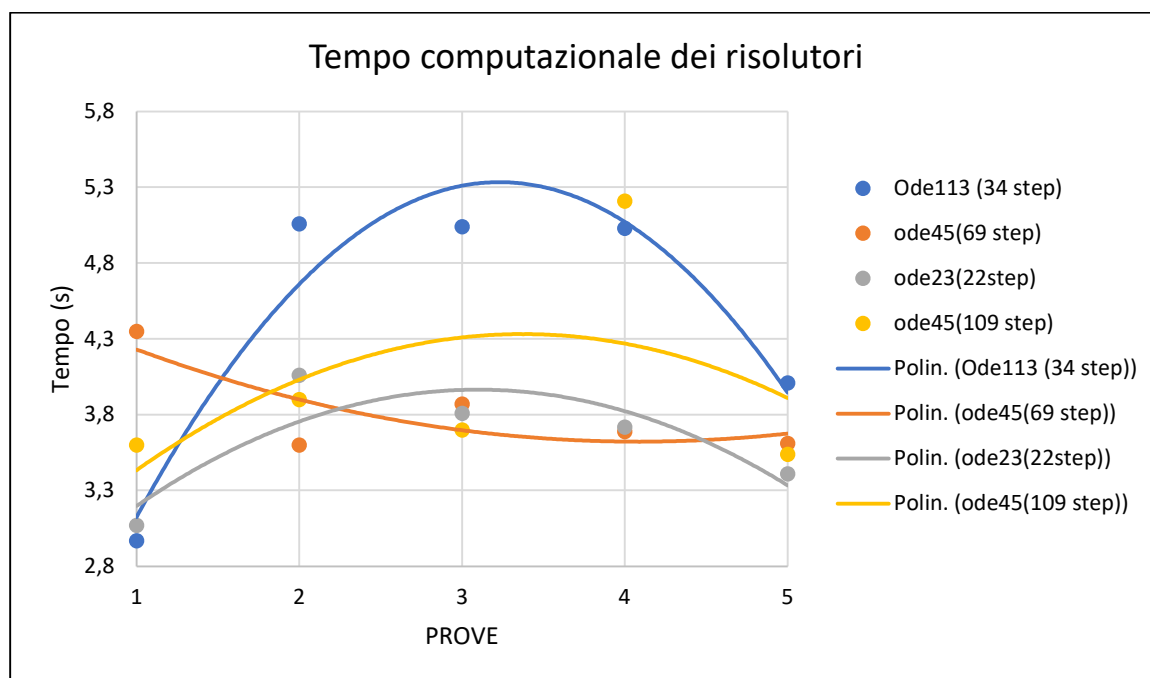


Figura 5.3 Grafico dei tempi impiegati da alcune prove fatte con diversi risolutori di equazioni differenziali, ode23, ode45 e ode113. Insieme ai tempi della ode45 ma con RelTol pari a 10^{-6} e AbsTol a 10^{-9} .

Come secondo passo sono state validate le cinetiche così come indicate al paragrafo 5.1 osservandole a varie condizioni operative, tramite analisi di sensitività su temperatura, pressione e composizione.

L'analisi delle velocità di reazione è stata condotta come si può vedere in Figura 5.4 in un range di temperatura che va da 200°C a 250°C, intervallo scelto per essere in una finestra di attività del catalizzatore ed entro la temperatura massima raggiungibile nei reattori a membrana, per essere coerenti con lo scopo di queste verifiche, ad una temperatura di 50 bar e ad una

composizione pari a quella entrante al reattore con un ricircolo per poter avere una presenza di CO, altrimenti la reazione di idrogenazione della CO risulterebbe nulla. L'osservazione dei dati mostra come la produzione di metanolo avvenga principalmente per mezzo della prima reazione appena entrati nel reattore.

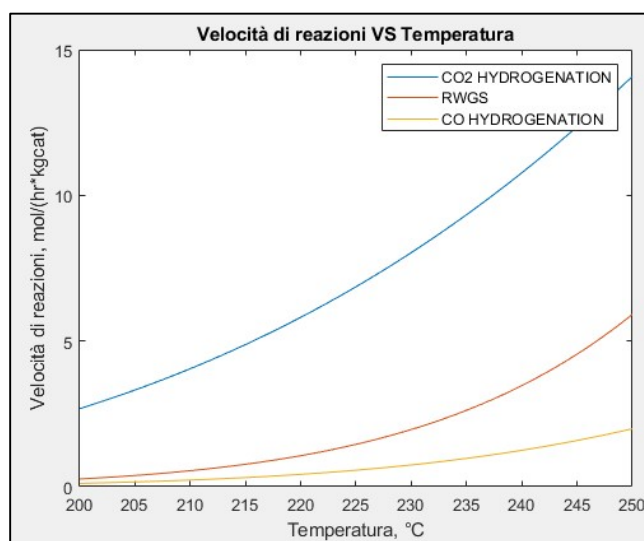


Figura 5.4 cattura da matlab. Analisi di sensitività delle velocità di reazione in relazione alla variazione di temperatura per le 3 differenti reazioni, considerando una pressione di 50 bar e una composizione molare del gas da trattare come quello del gas di ricircolo, come calcolato con Aspen plus (24,5% CO₂, 73,3% H₂, 2% CO, 0,5% CH₃OH, 0,2% H₂O)

Al variare della pressione tra 5 bar e 80 bar invece possiamo osservare la variazione delle velocità di reazione in Figura 5.5 prese ad una temperatura di 225°C, a metà del range calcolato prima e con una composizione sempre uguale a quella del gas in ingresso al reattore. Per la variazione del numero di moli si osserva come, sempre all'ingresso del reattore, la produzione del metanolo vada ad aumentare drasticamente con l'aumento della pressione, fatto che sicuramente sarà fondamentale per valutare il vantaggio o meno dell'impiego di una membrana, in quanto esse non potranno mai arrivare a resistere a tali pressioni, anche nel caso delle più resistenti membrane ceramiche.

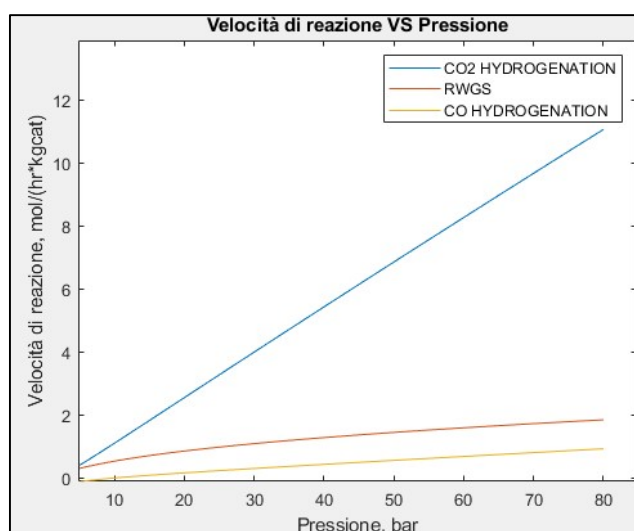


Figura 5.5 cattura da matlab. Grafico della sensitività delle velocità di reazione rispetto alla variazione di pressione tra 5 e 80 bar. Calcolato a 225°C e bar e una composizione molare del gas da trattare come quello del gas di ricircolo, come calcolato con Aspen plus (24,5% CO₂, 73,3% H₂, 2% CO, 0,5% CH₃OH, 0,2% H₂O).

Al variare dei rapporti molari tra H_2 e CO_2 da 2 a 7, passando per lo stechiometrico 3 si è graficato in Figura 5.6 in cui si è potuta osservare un discreto aumento della velocità di reazione nel caso della reazione di idrogenazione della CO_2 come era facile aspettarsi, mentre seppur positivo, l'influenza dell'incremento sulle altre reazioni è stato minore.

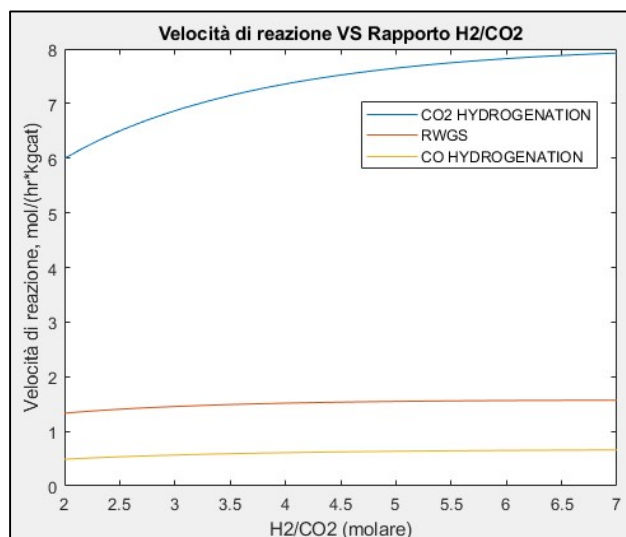


Figura 5.6 cattura da matlab. Sensitività delle velocità di reazione in confronto con i rapporti molari tra H_2 e H_2 . Temperatura pari a $225^\circ C$ e 50 bar, con composizioni come al precedente grafico, ma con variazioni solo sulla portata di H_2 .

Come ultima analisi sulla cinetica di reazione invece si è deciso di osservare come le reazioni variassero con una variazione della concentrazione della CO nel gas in ingresso al reattore, osservando in Figura 5.7. un aumento della velocità dell'idrogenazione della CO , in quanto si va ad incrementare la portata di reagenti, però andando a rallentare la RWGS e quindi anche la reazione di idrogenazione della CO_2 .

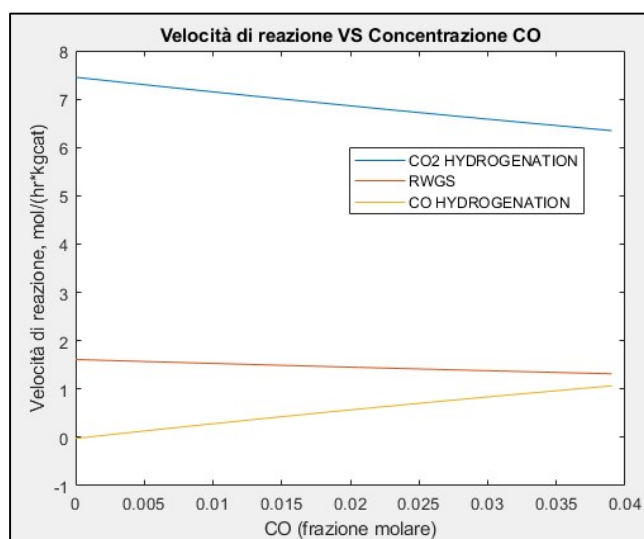


Figura 5.7 cattura da matlab delle velocità di reazione in confronto all'incremento della concentrazione molare di CO all'ingresso del reattore.

Dopo queste analisi preliminari, è stato simulato il nostro reattore al variare delle diverse condizioni operative. I risultati ottenuti saranno presentati nel paragrafo successivo per meglio correlarli a quelli del reattore a membrana sotto esame.

5.3 Modellizzazione del reattore a membrana su Matlab.

In questo paragrafo si è deciso di osservare le efficienze del reattore a membrana modellato su matlab andando a confrontarlo con un reattore tradizionale pfr, studiandoli alle stesse condizioni. Le caratteristiche del letto per entrambi i reattori possono essere osservate in Tabella 5.4.

Inizialmente si è deciso di validare i modelli andandoli a confrontare con i risultati sperimentali ottenuti da [7] in modo da poter poi allargare le prove alle condizioni operative dei reattori all'interno del processo alla base di questo lavoro di tesi. I risultati ottenuti dalla validazione sono stati tabulati in Tabella 5.3 in cui si sono osservati errori massimi del 12%, imputabili a condizioni operative del modello leggermente diverse da quelle realmente usate e semplificazioni del modello.

Condizioni test Reattore a membrana: T=206°C P=20 bar H ₂ /CO ₂ =3 space vel.=6000 h ⁻¹			
-	[7]	Modello	Errore %
Conversione CO ₂	11.6%	12.7%	8.7%
Resa CH ₃ OH	8.7%	9.9%	12%
Condizioni test reattore PFR: T=206°C P=20 bar H ₂ /CO ₂ =3 space vel.=6000 h ⁻¹			
-	[7]	Modello	Errore %
Conversione CO ₂	5%	5.1%	2%
Resa CH ₃ OH	2.4%	2.7%	11.1%

Tabella 5.3 Comparazione risultati sperimentali con risultati del modello adattato a [7].

	Valore	Unità di misura
Tipo di catalizzatore	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	-
Densità del catalizzatore (ρ_{cat})	1770	Kg/m ³
Porosità del letto (ϵ_{cat})	0,4	-
Densità del letto (ρ_{letto})	1065	Kg/m ³
Diametro del catalizzatore (Dp)	0,55	mm
Raggio del letto (R1)	6	cm
Lunghezza del letto (Z)	1	m

Tabella 5.4 Dati fissati per il letto sia nel caso del pfr che del reattore a membrana [27], [53].

Una volta validato il modello, per le prime prove, sono state osservate le portate molari all'interno del reattore isoterma senza ricircolo, considerando quindi conversioni di un singolo passaggio e con utilizzo solo di reagenti “freschi”.

Di seguito è stato riportato il caso di un reattore a membrana posto alle stesse condizioni operative di uno dei casi di reattore tradizionale cioè 250°C e 80 bar e con una permeazione

della sola H₂O attraverso la membrana ci troviamo assolutamente fuori dalle pressioni a cui resistono le membrane fino ad ora realizzate e con una permeabilità semplificata, però riesce a fornire un chiaro confronto con le potenzialità di tale apparecchiatura, come l'incremento della conversione in Figura 5.8 e diminuzione di acqua in Figura 5.10. In Figura 5.9 e Figura 5.11 invece sono stati riportati gli andamenti complessivi dei diversi composti in cui si può osservare principalmente la maggior produzione di metanolo e la minor concentrazione di acqua.

Successivamente invece si è optato per la presentazione dei dati osservati sempre senza considerare ricircoli, in un reattore isoterma, a condizioni veritiere per un reattore a membrana e in modo da poter avvicinarsi il più possibile alle condizioni degli studi sperimentali di [7], confrontandosi con essi oltre che con i dati teorici di [27] e [47] .

Per avvicinarsi alla realtà sono state considerate le permeabilità provenienti da [44] riportate in Tabella 5.5 e ci si è posti ad una pressione di 20 bar e una temperatura di 225°C, a metà dell'intervallo che verrà osservato e allungando il reattore a 4 metri per osservare il raggiungimento dell'equilibrio e l'andamento della permeabilità oltre.

[44] Mordenite-2	
Composti	Permeabilità (mol/m ² s bar)
CO ₂	0,001
H ₂	0,001
CO	0,001
CH ₃ OH	0,009
H ₂ O	0,0287
N ₂	0,001

Tabella 5.5 Permeabilità utilizzate per il modello.

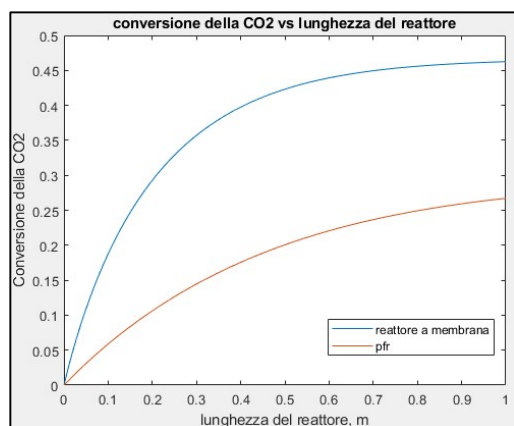


Figura 5.8 cattura da matlab. Conversione della CO_2 in relazione alla lunghezza del reattore per i 2 reattori. Caso ideale 250°C e 80 bar.

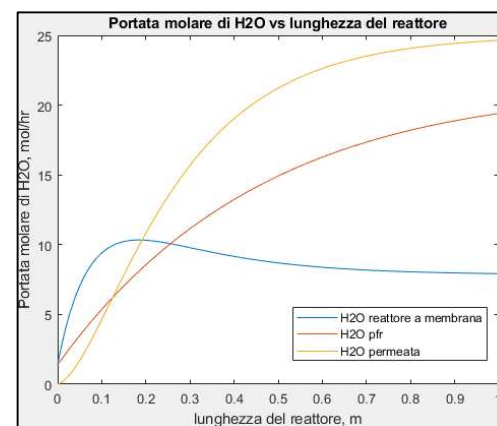


Figura 5.10 cattura da matlab andamento delle portate di acqua nel pfr e nelle due sezioni del reattore a membrana. Caso ideale 250°C e 80 bar.

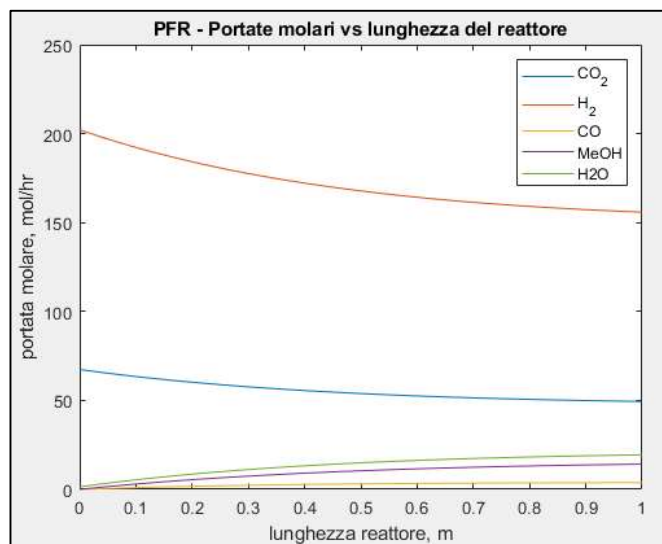


Figura 5.9 cattura da matlab andamento delle correnti nel reattore pfr in relazione alla sua lunghezza. Caso ideale 250°C e 80 bar.

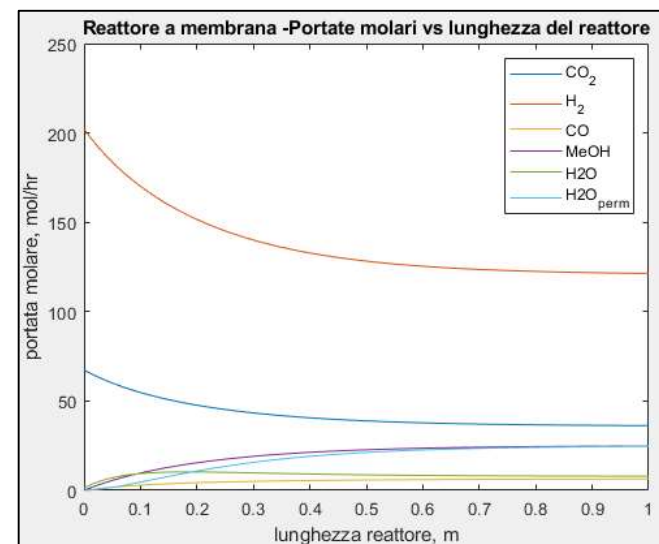


Figura 5.11 cattura da matlab andamento delle correnti nel reattore a membrana in relazione alla sua lunghezza. Caso ideale 250°C e 80 bar.

- Pressione 20 bar, temperatura 225°C, considerata solo permeabilità dell'acqua.

La prova così condotta risulta con una produttività di metanolo molto maggiore nel caso a membrana rispetto al caso tradizionale come si può vedere in Figura 5.12, confermato dalle analisi sulla conversione della CO₂ riportate in Figura 5.13

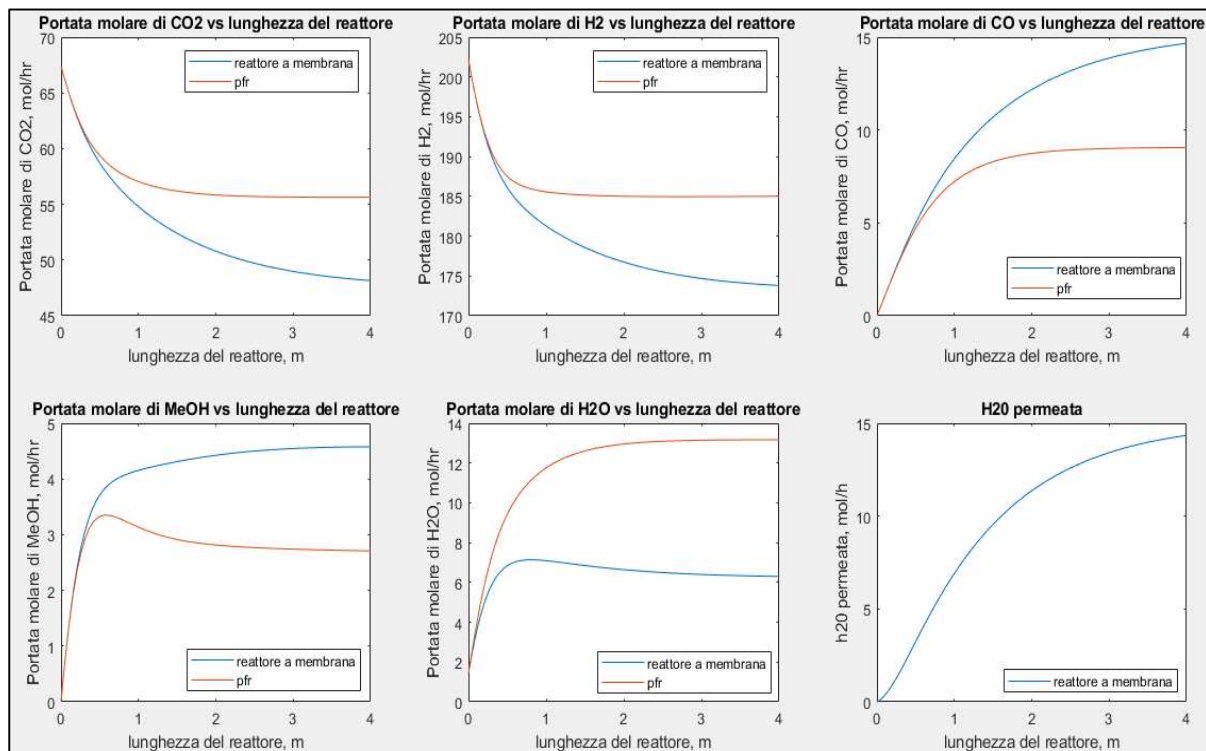


Figura 5.12 Portate molari lungo il RM e PFR a 225°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Solo H₂O permea.

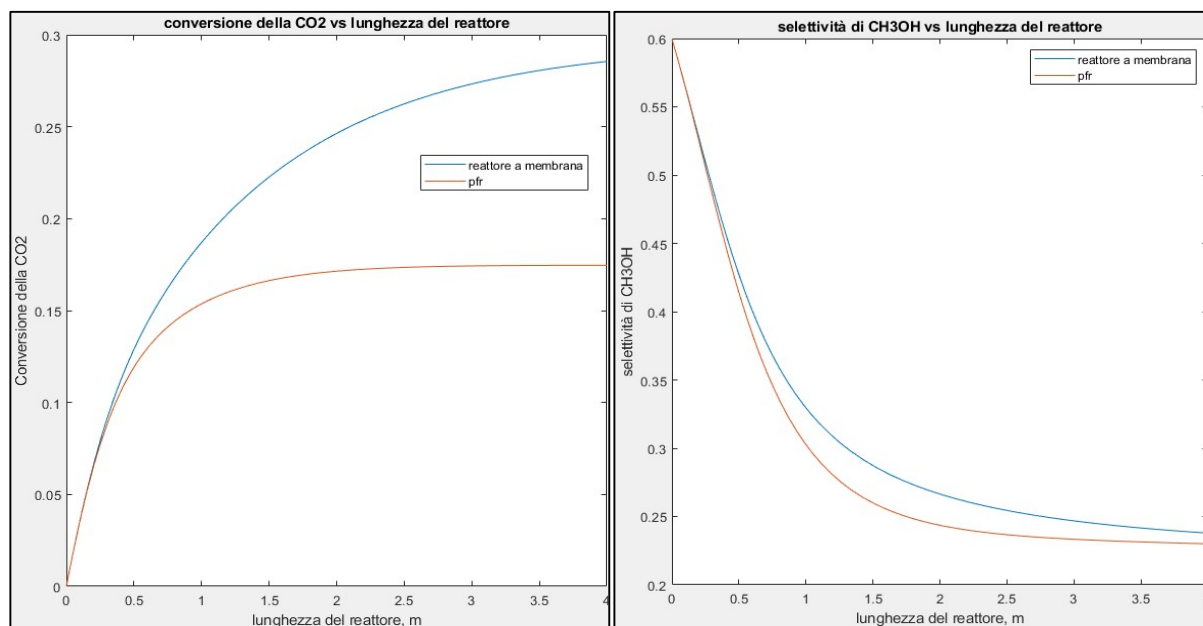


Figura 5.13 Conversioni lungo il RM e PFR a 225°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Solo H₂O permea.

Figura 5.14 Selettività del metanolo lungo il RM e PFR a 225°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Permea H₂O.

Di pari passo ad un incremento della conversione si può osservare però una rapida diminuzione della selettività in per la produzione di CO e H₂O, comportando gli andamenti della resa del metanolo nel reattore come rappresentato in Figura 5.15 .

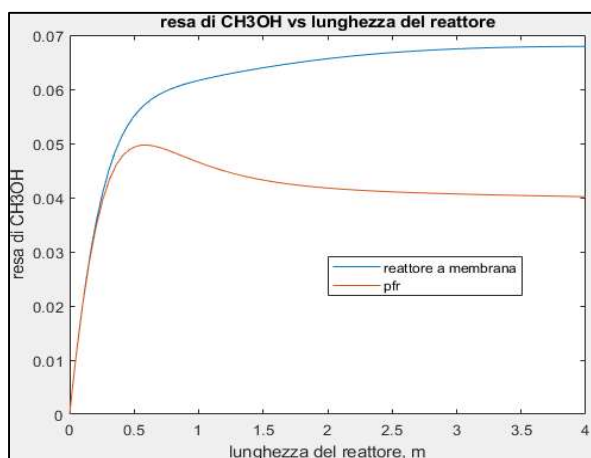


Figura 5.15 Andamenti della resa lungo il RM e PFR a 225°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Solo H₂O permea.

Nel caso in esame ci si trova a valori di conversioni maggiori che nel caso del pfr a 80 bar ed inoltre a pressioni nettamente inferiori, sommando il fatto di avere meno acqua da dover separare successivamente.

- Pressione 20 bar, temperatura 225°C, considerata solo permeabilità dell'acqua e gas.

La prova condotta prendendo in considerazione anche le permeabilità dei gas incondensabili risulta nuovamente con produttività di metanolo maggiore nel caso a membrana rispetto a quello tradizionale come mostrato in Figura 5.16, nonostante si possa vedere che in questo caso un reattore dopo una certa lunghezza comincia a diventare svantaggioso in quanto raggiunto l'equilibrio non si converte più positivamente metanolo, ma si osserva una grande perdita di reagenti al di fuori della membrana superati 1.5 m.

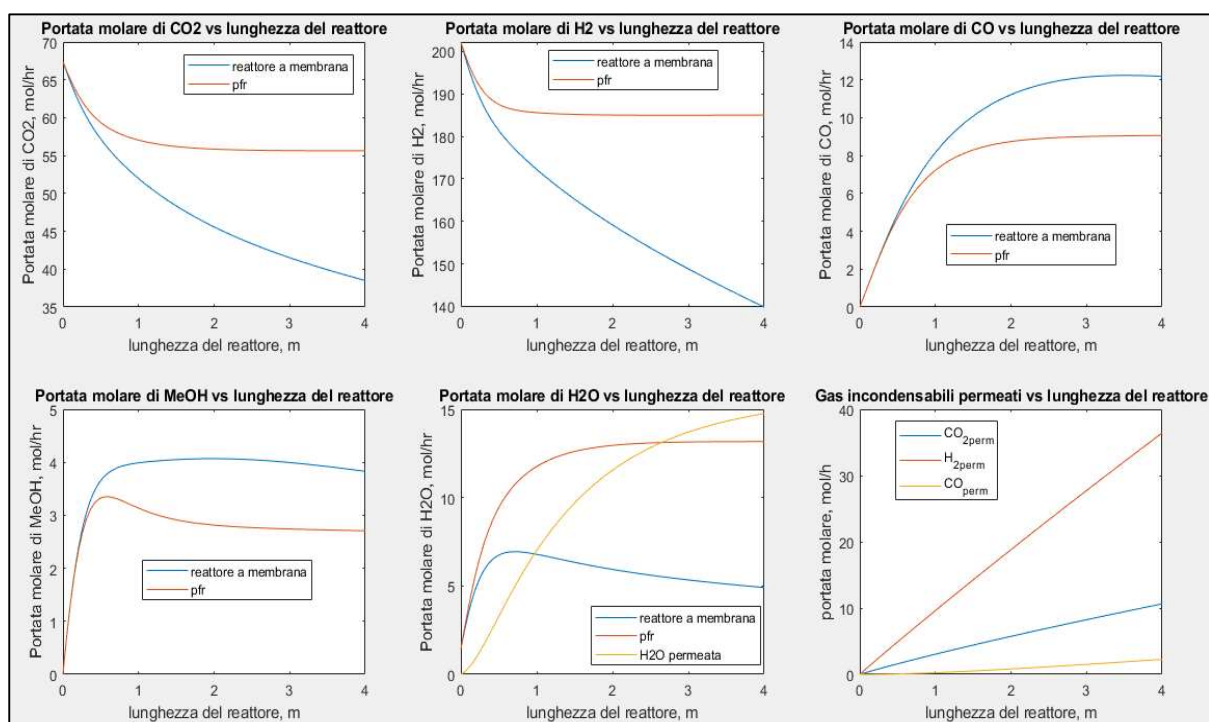


Figura 5.16 Portate molarie lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O. Permea H₂O e gas.

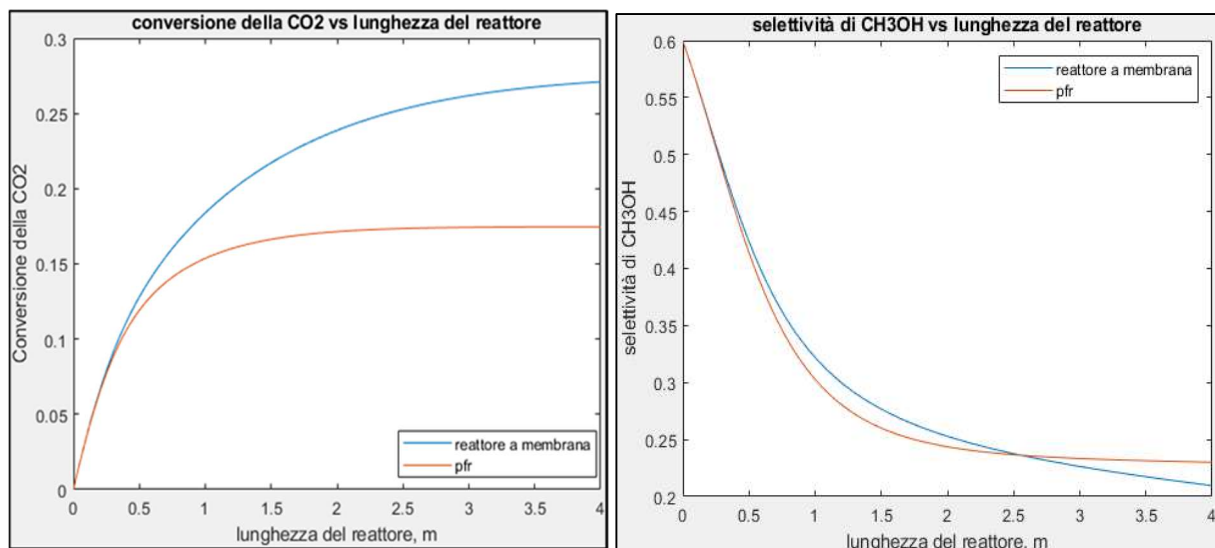


Figura 5.17 Conversioni lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permeano H_2O e gas. Figura 5.18 Selettività lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permeano H_2O e gas

Quanto detto viene riconfermato dall'andamento della conversione (Figura 5.17) che per la diminuzione di reagenti e per raggiungimento dell'equilibrio comincia ad appiattirsi verso 1,5 metri e una selettività Figura 5.18 che invece continua a decrescere per maggiore sviluppo della RWGS. Il tutto poi è stato esplicitato con l'andamento della resa che rende più chiara la differenza tra conversione e selettività (Figura 5.19).

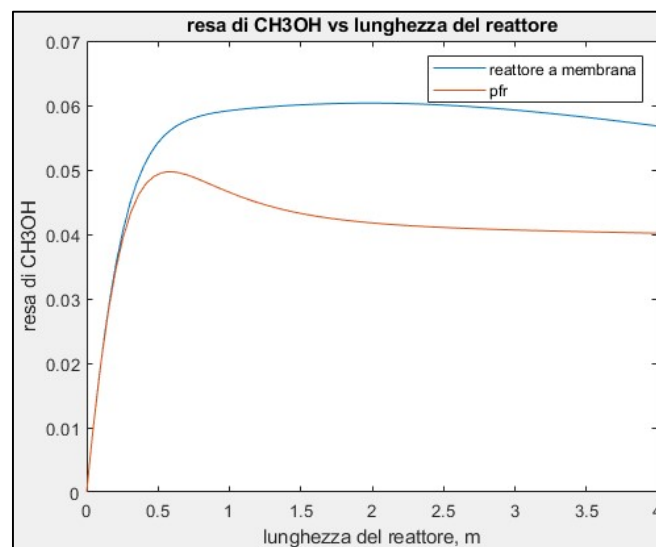


Figura 5.19 Resa lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea H_2O e gas.

- Pressione 20 bar, temperatura 225°C, considerate tutte le permeabilità.

La prova qui condotta risulta per condizioni operative e per permeabilità considerate la più reale e significativa tra quelle a ciclo aperto. Come si può osservare dalle portate molari riportate in Figura 5.20 non troviamo grandi differenze rispetto al caso precedente, se no per la portata di metanolo.

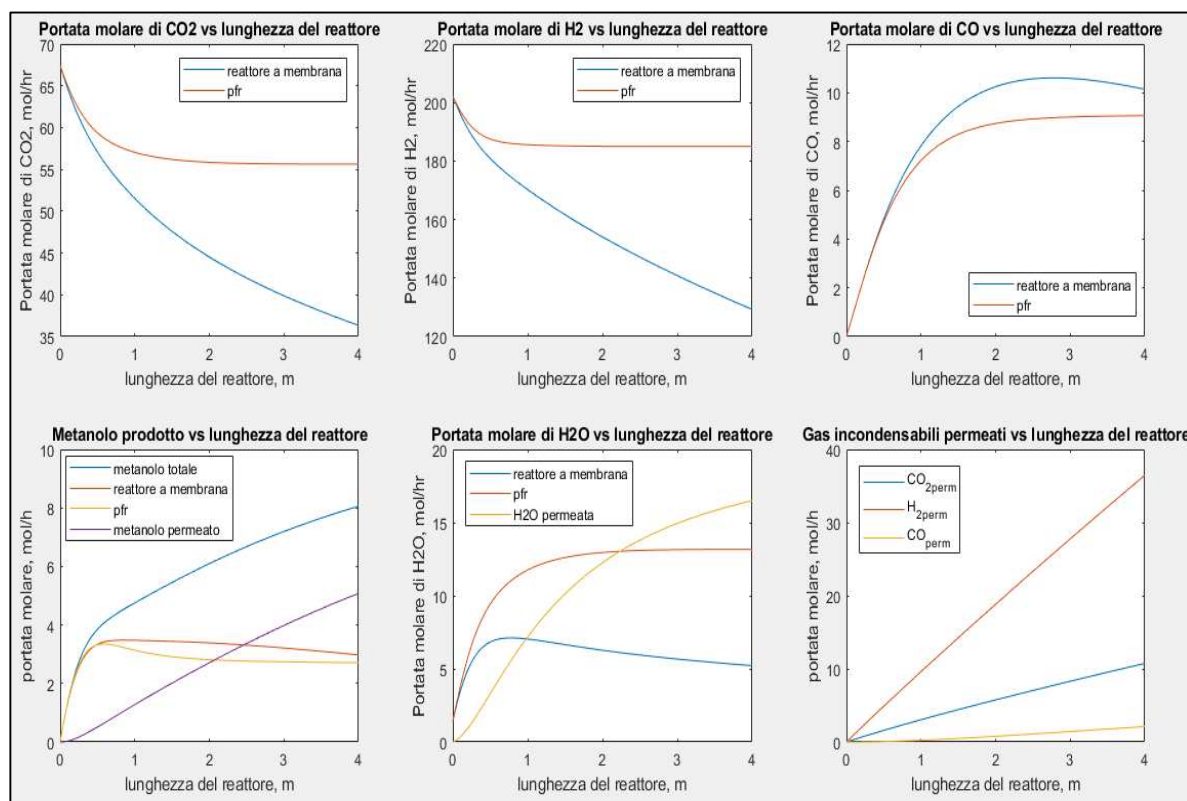


Figura 5.20 Portate molari lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

Il metanolo infatti tende a diminuire all'interno del reattore, ma questo non per una sua produzione negativa, ma perché la concentrazione è risultata tale da abbassare la velocità di reazione che lo vede come prodotto, ma allo stesso tempo alzare la sua permeazione attraverso la membrana. Si è riportato infatti anzi che il solito andamento dentro al RM e PFR anche la portata di metanolo permeata e quella totale, cioè la somma di quello nel reattore nel lato tubo e nel lato mantello. Con questa ultima considerazione si può affermare che la produzione di metanolo non è diminuita ma è solo splittata nelle due correnti. Da questo nasce l'idea di dover poi recuperare quel metanolo, e non scartare completamente la corrente in uscita dalla membrana, come si potrebbe fare nel caso di una più netta selettività di permeazione dell' H_2O rispetto al CH_3OH . Comunque, maggiori considerazioni saranno fatte dopo aver preso in considerazione i riciccoli.

Osservando conversioni (Figura 5.21) e selettività (Figura 5.22) si nota un aumento della selettività che prima non si osservava perché si va a far permeare il metanolo che contribuisce ad un aumento della velocità di reazione delle reazioni di idrogenazione di CO e CO_2 senza però accelerare quella della RWGS. Il tutto è poi esemplificato con l'andamento della resa in Figura 5.23 che è maggiore che in tutti i casi precedenti, ovviamente però se si considera conversione e resa considerando sia le correnti di permeato che di retentato per le portate di CO_2 e CH_3OH , quindi in un'ottica di recupero dei reagenti e dei prodotti di interesse, altrimenti questi valori andrebbero drasticamente a diminuire.

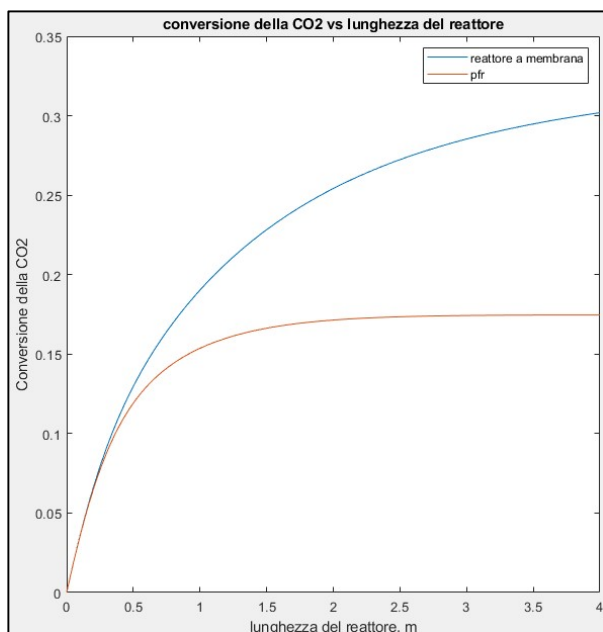


Figura 5.21 Conversioni lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

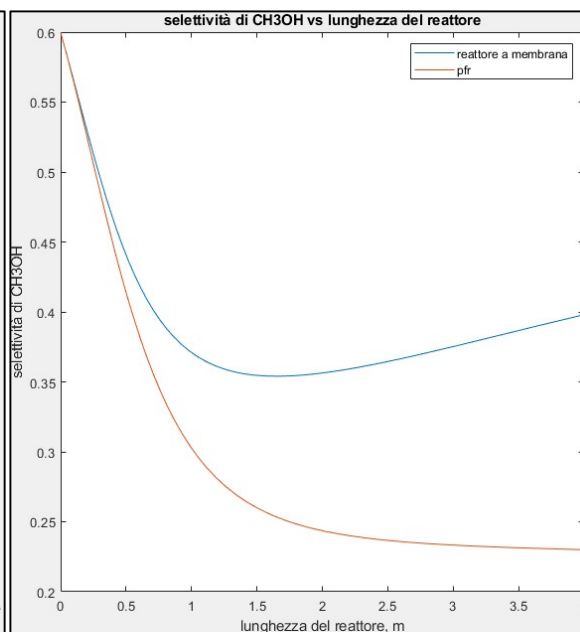


Figura 5.22 Conversioni lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

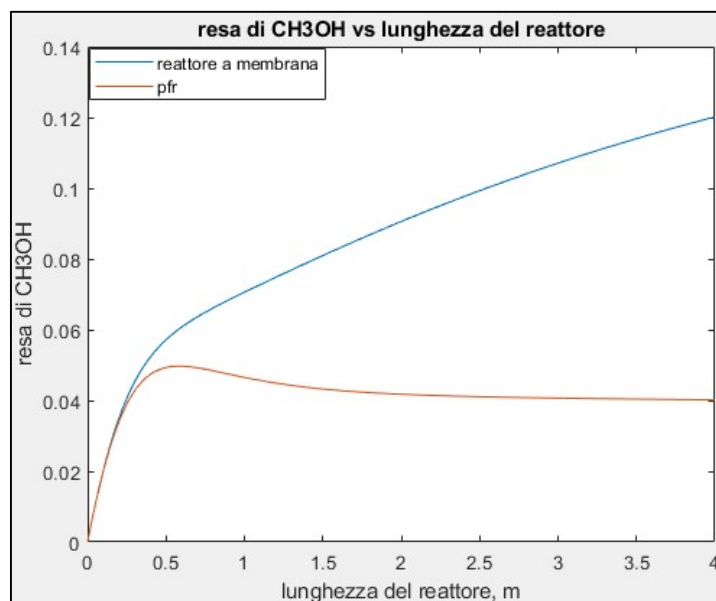


Figura 5.23 Resa lungo il RM e PFR a 250°C, 20 bar, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

Una volta osservate le prove appena presentate si è deciso di andare ad osservare come possano variare le efficienze del reattore nel caso di diverse pressioni e temperature, in modo anche da confrontare i risultati con quelli di [27], [47], [7].

- Sensitività di temperatura a 20 bar, considerando tutte le permeabilità.

Una volta osservati gli andamenti del caso in esame si è andato a fare un'analisi di sensitività lungo il nostro reattore variando le temperature a cui viene tenuto il reattore isoterma. Questa analisi è stata condotta su matlab sia per il reattore a membrana che per quello PFR tramite un "ciclo for" interno allo script che andasse a modificare la temperatura interna alla "function" da 200°C a 250°C. Avendo osservato le 3 dimensioni lunghezza, Temperatura e un valore di efficienza si è deciso di presentare 3 grafici 3D che esprimessero la conversione (Figura 5.24), la selettività (Figura 5.25) e la resa (Figura 5.26) espresse in valore percentuale, più 3 grafici 2D riepilogativi delle conversioni (Figura 5.27), selettività (Figura 5.28) e rese (Figura 5.29) all'uscita del reattore per meglio evidenziare i valori di ottimo. Nelle rappresentazioni 3D si può osservare molto bene come le efficienze del reattore a membrana siano più alte di quelle del PFR passato il primo ottavo di reattore, restando comunque simile l'andamento delle conversioni che crescono con l'aumento della T mentre le selettività decrescono con l'aumento della stessa per un aumento della velocità di reazione della RWGS, motivo per cui si trova un picco di 18,3% di resa ben evidenziato in 2D ad una temperatura intermedia di 222°C. Andamenti e picco restano in linea con [7].

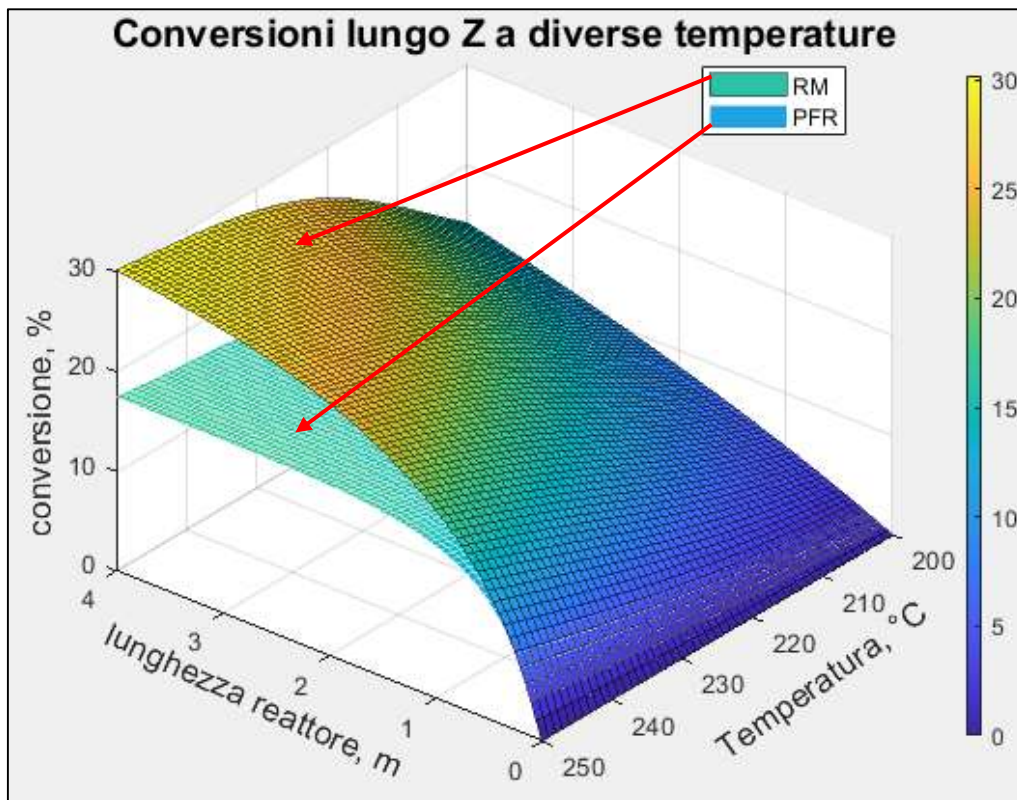


Figura 5.24 Grafico delle conversioni della CO₂ rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 200 e i 250°C. Condotto a 20 bar, H₂/CO₂=3, 0,5% H₂O.

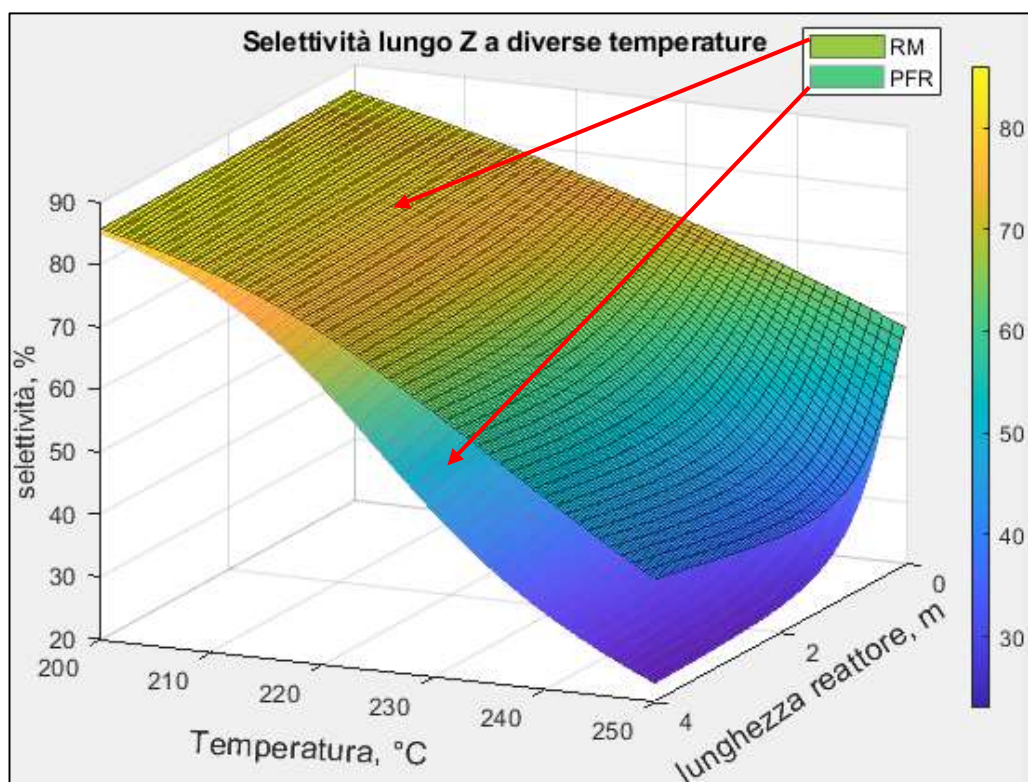


Figura 5.25 Grafico delle selettività di CH_3OH rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 200 e i 250°C. Condotta a 20 bar, $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

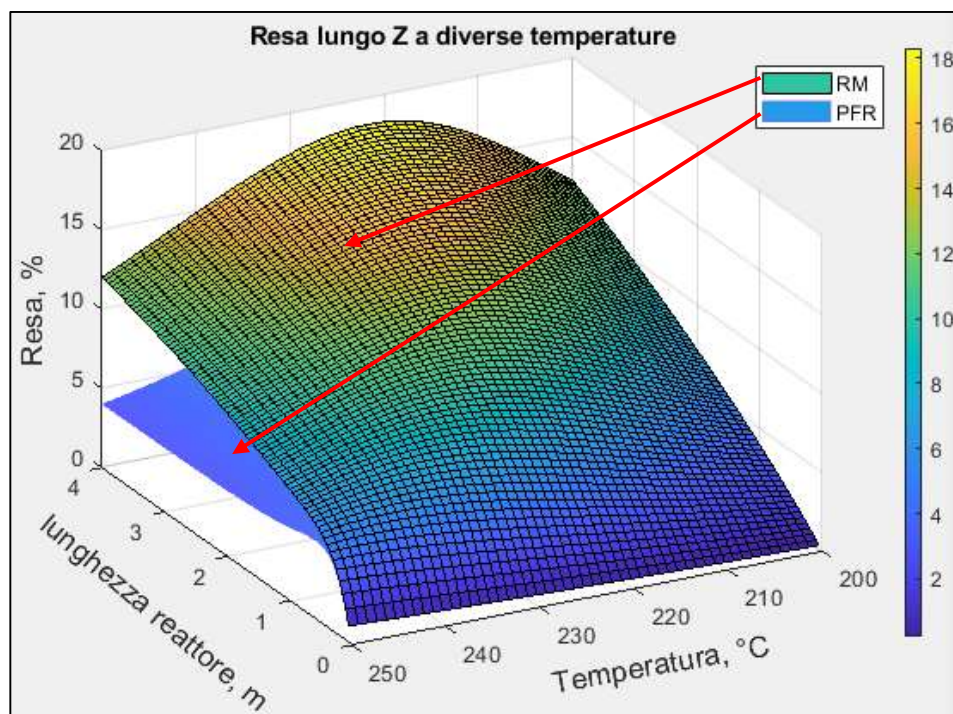


Figura 5.26 Grafico delle rese di CH_3OH rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 200 e i 250°C. Condotta a 20 bar, $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$, 0,5% H_2O . Permea tutto.

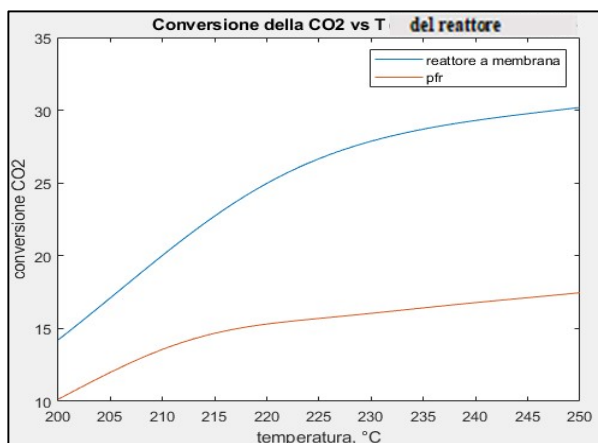


Figura 5.27 Conversione nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O

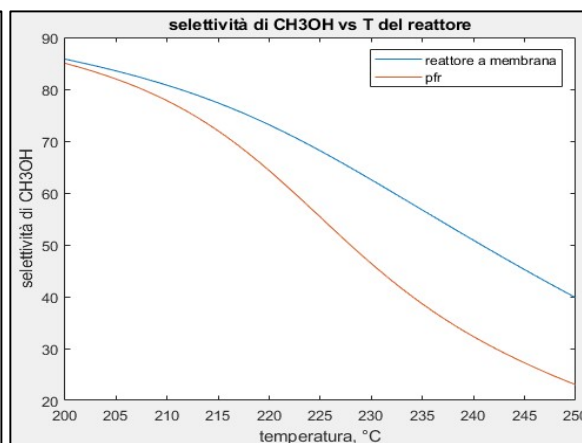


Figura 5.28 Selettività nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O

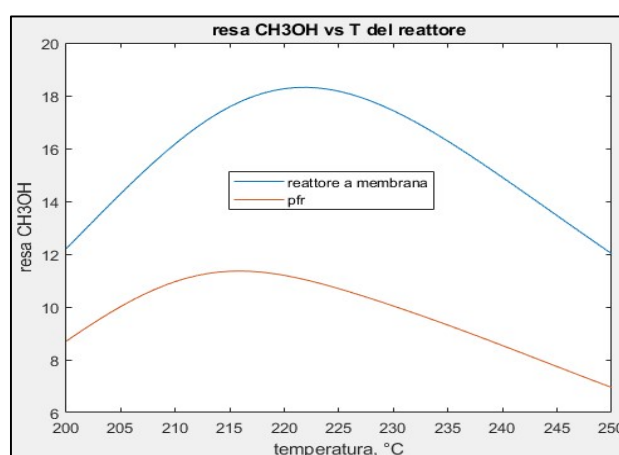


Figura 5.29 Resa nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

- Sensitività di pressione a 222°C considerando tutte le permeabilità.

Dopo aver osservato anche gli andamenti della sensitività di temperatura si è deciso di fare un'ulteriore analisi di sensitività lungo il nostro reattore variando le pressioni all'ingresso del reattore. Questa analisi è stata condotta nuovamente sia per il reattore a membrana che per quello PFR tramite lo stesso tipo di ciclo usato nella prova precedente, ma variando la pressione da 5 a 35 bar e considerando la temperatura di 222°C a cui è stato registrato il picco di resa. Avendo osservato le 3 dimensioni lunghezza, pressione e i nuovi valori di efficienza si è deciso di presentare 3 grafici 3D che esprimessero la conversione (Figura 5.30), la selettività (Figura 5.31) e la resa (Figura 5.32) espresse in valore percentuale, più 3 grafici 2D riepilogativi delle conversioni (Figura 5.33), selettività (Figura 5.34) e rese (Figura 5.35) all'uscita del reattore per meglio evidenziare i valori di ottimo.

Come era facile aspettarsi la pressione contribuisce positivamente sulla conversione e anche sulla selettività, andando a trovare massimi di resa ad alte pressioni mentre a valori inferiori di pressione la differenza tra i due reattori risulta poco netta, a partire dai 15 bar la distinzione inizia ad essere marcata, infatti aumentando la pressione oltre che avere gli effetti positivi sulle reazioni di idrogenazione, per la loro natura, si ha che la permeabilità dei composti cresce linearmente con la pressione e quindi si accelerano le reazioni di conversione.

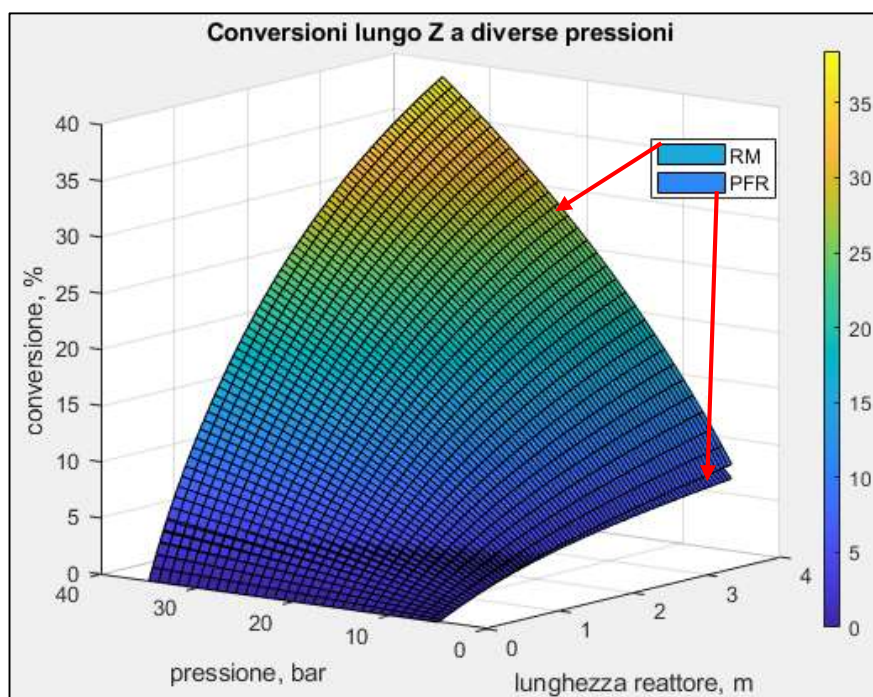


Figura 5.30 Grafico delle conversioni di CH_3OH rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 5 e i 35 bar. Condotto a 222°C , $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$, 0,5% H_2O .

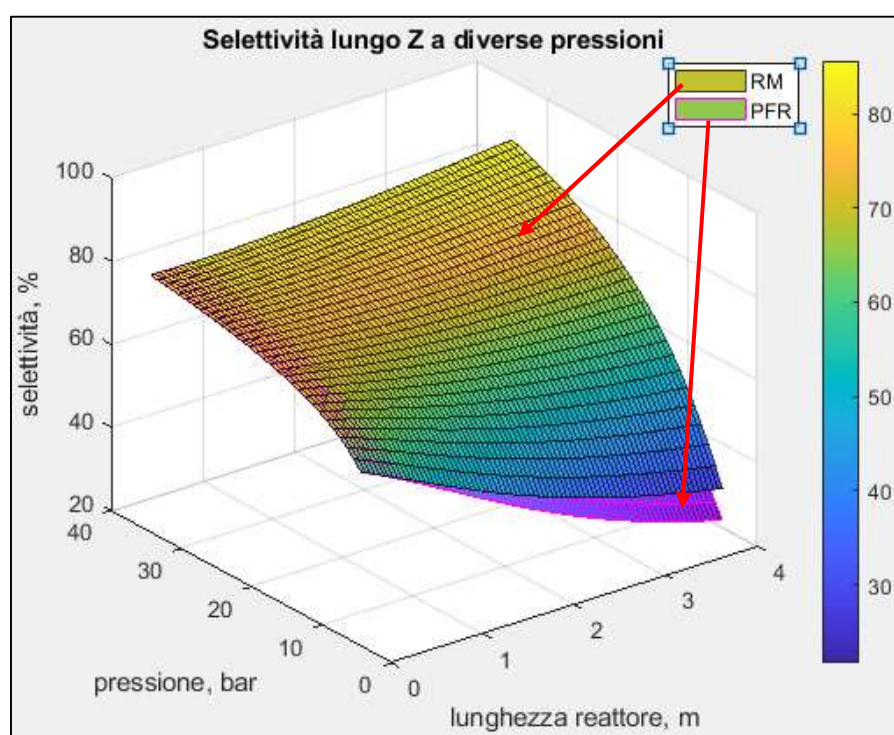


Figura 5.31 Grafico delle selettività di CH_3OH rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 5 e i 35 bar. Condotto a 222°C , $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$, 0,5% H_2O .

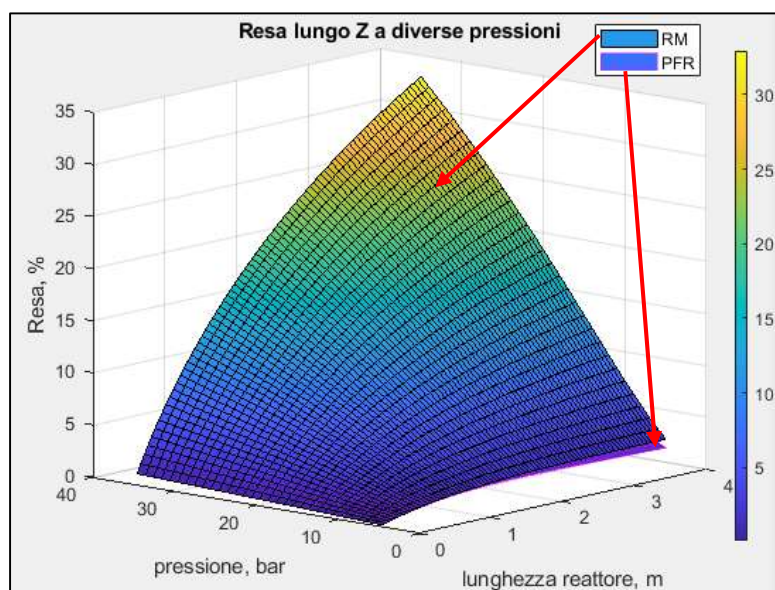


Figura 5.32 Grafico delle rese di CH_3OH rispetto alla lunghezza dei reattori PFR e RM tra i 5 e i 35 bar. Condotto a 222°C , $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$, 0,5% H_2O .

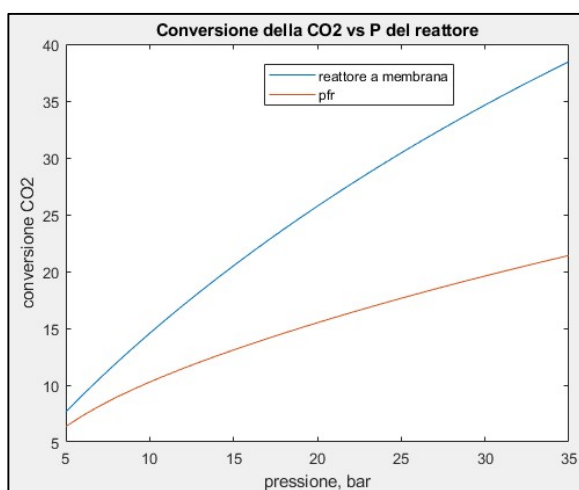


Figura 5.33 Conversione nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$, 0,5% H_2O .

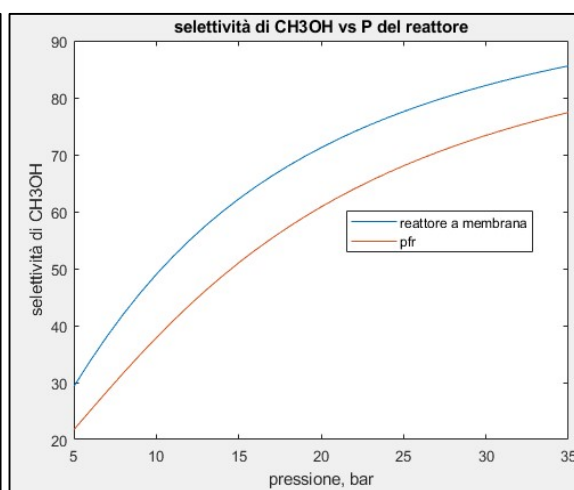


Figura 5.34 Selettività nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$, 0,5% H_2O .

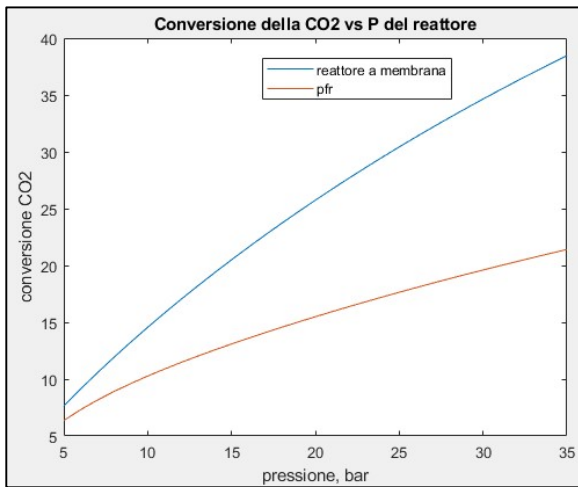


Figura 5.35 Conversione nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

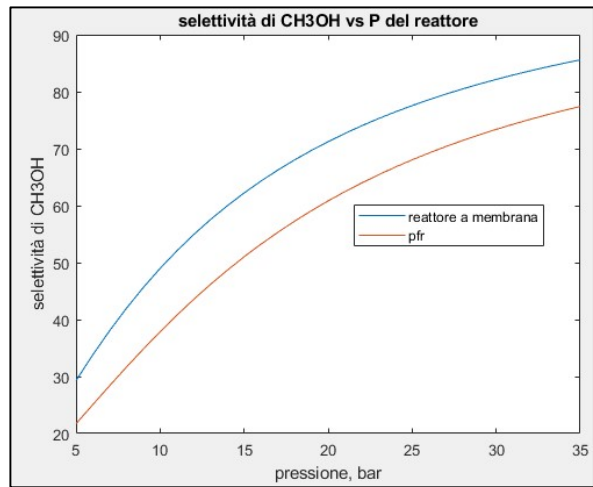


Figura 5.36 Selettività nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

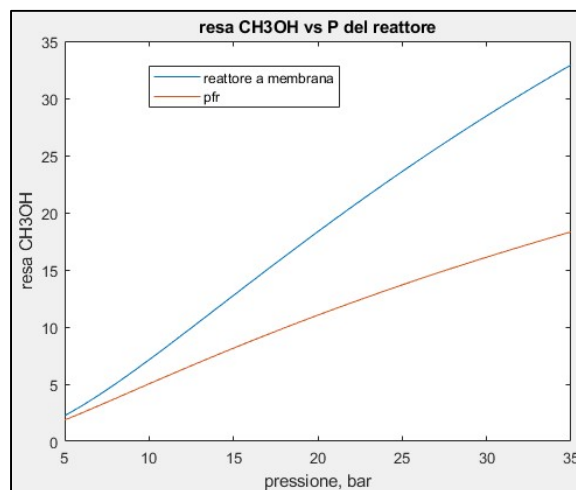


Figura 5.37 Resa nei RM e PFR a 20 bar, al variare delle temperature, $H_2/CO_2=3$, 0,5% H_2O .

5.3.1 Introduzione di ricircolo e separazione bifasica.

Partendo dal modello osservato nel paragrafo precedente si è complicato il modello andando ad applicare le modifiche necessarie per fare fronte ad un ricircolo dei reagenti in modo da simulare quanto rappresentato nello schema di Figura 5.38.

La prima modifica rilevante è l'introduzione dei separatori gas-liquido che si sono resi necessari per poter separare i reagenti gassosi non reagiti insieme alla CO dai prodotti H_2O e CH_3OH che essendo normalmente liquidi possono essere separati con questa apparecchiatura. Questa apparecchiatura è stata modellata, facendo uso nuovamente del software matlab [54].

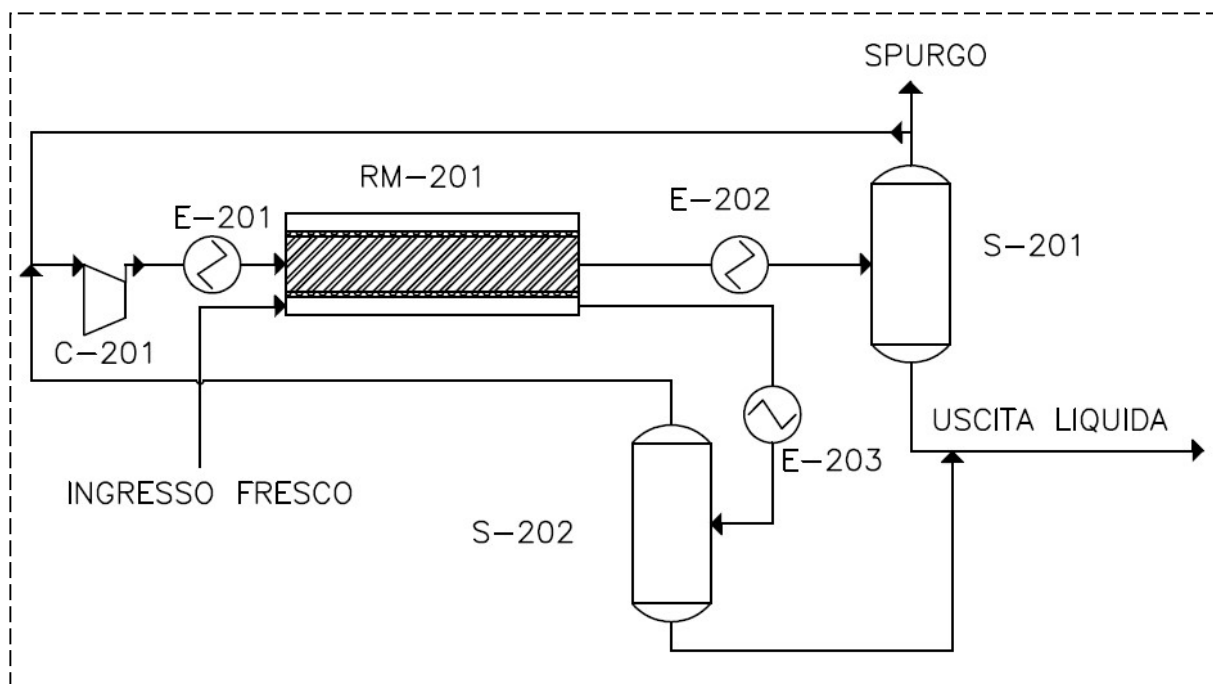


Figura 5.38 Schema della sezione di ricircolo del reattore a membrana.

La procedura vede la necessità di conoscere le tensioni di vapore dei diversi componenti $P_{v,i}$ (bar), perciò per mezzo della legge di Antoine riportata in equazione 5.73 si è potuto ottenere grazie ai coefficienti riportati in Tabella 5.6 i valori a diverse temperature ($^{\circ}\text{C}$).

$$P_{v,i} = 10^{\left(A_i - \frac{B_i}{C_i + T}\right)} \quad (5.73)$$

Composto	A	B	C
CO ₂	6,8123	1301,68	269,66
H ₂	2,9395	66,7954	275,65
CO	3,8191	291,743	267,996
CH ₃ OH	5,2028	1580,08	239,50
H ₂ O	5,1156	1687,54	230,17
N ₂	3,6195	255,68	266,55

Tabella 5.6 Coefficienti della legge di Antoine per i composti utilizzati [55].

Una volta calcolate le tensioni di vapore ad una data temperatura per mezzo della equazione 5.74 sono state determinati i coefficienti di ripartizione dei composti i -esimi considerando la pressione operativa del nostro separatore P_{flash} (bar).

$$K_{\text{rip}} = \frac{P_{v,i}}{P_{\text{flash}}} \quad (5.74)$$

Successivamente è stata calcolata per mezzo dell'equazione di Rachford-Rice (5.75), nel caso di N composti, la frazione vaporizzata ϕ .

$$\sum_{i=1}^N \frac{(1 - K_{rip}) z_i}{1 + (K_{rip} - 1) \varphi} = 0 \quad (5.75)$$

In cui z_i sono le frazioni molari dei diversi composti nella corrente entrante al separatore.

Per la risoluzione dell'equazione si è utilizzato il metodo di Newton per mezzo delle equazioni (5.75), (5.76), (5.77) fino al verificarsi della condizione (5.78). Per essere implementato questo calcolo iterativo su matlab è stato utilizzato un ciclo “while” in cui l'ingresso nel ciclo era consentito in caso in cui l'errore dato dalla (5.78) fosse maggiore della tolleranza indicata e sono stati forniti due valori di φ_n e φ_{n-1} fittizi tali da poter entrare nel ciclo.

$$\varphi_{n+1} = \varphi_n - \frac{f(\varphi_n)}{f'(\varphi_n)} \quad (5.76)$$

$$f(\varphi) = \sum_{i=1}^N \frac{(1 - K_{rip}) z_i}{1 + (K_{rip} - 1) \varphi} \quad (5.77)$$

$$f'(\varphi) = \sum_{i=1}^N \frac{(1 - K_{rip})^2 z_i}{[1 + (K_{rip} - 1) \varphi]^2} \quad (5.78)$$

$$\frac{\varphi_n - \varphi_{n-1}}{\varphi_{n-1}} < 10^{-6} \quad (5.79)$$

Una volta nota φ sono state valutate le frazioni molari nella corrente liquefatta (x_i) (5.80) e quelle nella corrente vaporizzata (y_i) (5.81) ed utilizzando la portata molare alimentata F (mol/hr) sono state calcolate le correnti molari di liquido L (5.83) e di vapore V (5.82).

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_{rip} - 1) \varphi} \quad (5.80)$$

$$y_i = K_i x_i \quad (5.81)$$

$$V = \varphi F \quad (5.82)$$

$$L = F - V \quad (5.83)$$

Una volta definito il codice per il separatore questo è stato utilizzato per la corrente di retentato dalla cui corrente vaporizzata si è potuto così poi definire la corrente spurgata (5.84) e quella ricircolata (5.85)

$$F_{spurgo-ret} = V_{ret}(\text{frazione spurgata}) \quad (5.84)$$

$$F_{ricircolo-ret} = V_{ret}(1 - \text{frazione spurgata}) \quad (5.85)$$

Mentre per la corrente di permeato si è deciso di utilizzare la corrente di reagenti freschi come gas di sweep in modo da avere il duplice beneficio:

- Limitare la permeazione dei reagenti attraverso la membrana al di fuori della zona reattiva;
- Evitare il problema di utilizzare un gas estraneo come N₂ o Ar che obbligherebbero dispendiosi processi di separazione tra gas.

La corrente permeata e la miscela fresca così saranno, una volta separate da acqua e metanolo, interamente inviate in ingresso al reattore.

Per le prove con ricircolo sono stati aumentati la lunghezza e il raggio del reattore in modo da mantenere la velocità spaziale desiderata come riportato in , ma senza aumentare troppo il diametro per cercare di andare incontro all'ipotesi di modello monodimensionale, anche se dal punto di vista di questo modello un aumento di una dimensione piuttosto che dell'altra non comporta variazioni in quanto quello che conta è il volume totale e di conseguenza la massa di catalizzatore utilizzata.

Dati utilizzati per modellizzare il reattore con ricircolo.		
Raggio del letto catalitico	0,07	m
Lunghezza del letto	10	m
Velocità spaziale	6-7E+3	m ³ /(h m ³ letto)
Pressione dei separatori	18	bar
Temperatura dei separatori	40	°C

Tabella 5.7 Parametri modificati per le simulazioni del reattore con ricircolo.

L'introduzione del ricircolo nel codice matlab è stata possibile grazie all'utilizzo di un nuovo ciclo "while" posto in modo da iterare fino a che la portata entrante al reattore tra un'iterazione e l'altra avesse un errore relativo non superiore a 10⁻⁶.

Per osservare i nuovi comportamenti del reattore nel caso di ricircolo si è scelto di riportare delle prove di sensitività per quanto concerne temperatura, pressione e grado di separazione all'interno dei separatori bifasici.

- Sensitività di temperatura del reattore a membrana isoterma con ricircolo a 20 bar.

Per la prima prova si è deciso di andare ad osservare il reattore variando la temperatura tra i 200 e i 250 °C ottenendo come immaginato valori di rese minori al crescere della temperatura come ci si poteva aspettare dalle prove precedenti, però in questo caso trovando conversioni (Figura 5.39) maggiori a cavallo dei 200°C e non più dei 220°C però con valori minori di quelle osservate nel caso senza ricircolo, restando al di sotto del 15%. I valori di selettività in compenso si aggirano intorno al 100% (Figura 5.40) consentendo alla resa di non scendere maggiormente (Figura 5.41).

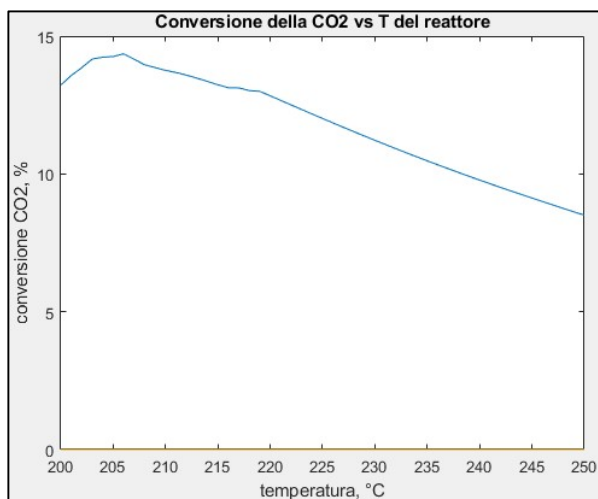


Figura 5.39 Conversione in uscita al RM con ricircolo a 20 bar.

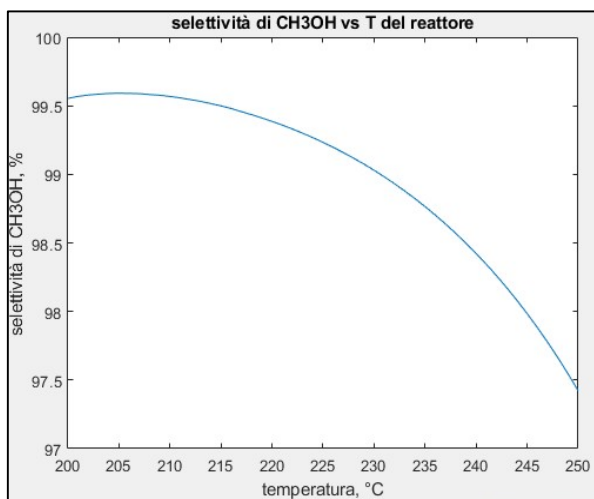


Figura 5.40 Selettività in uscita al RM con ricircolo a 20 bar.

Per valutare questa variazione di efficienze in relazione alla temperatura si è scelto di presentare in Figura 5.42 le portate dei composti entranti nel reattore una volta raggiunto lo stazionario al variare della temperatura. Da quest'ultima analisi si può osservare la crescita esponenziale della portata di CO indice di una maggior velocità di reazione della RWGS al crescere della temperatura, di cui ne è indice anche la crescita dell'H₂ in quanto per la natura della reazione risulta reagito in minor quantità, il tutto va così a spiegare il perché della diminuzione di resa con la temperatura. Il fatto di rese comunque più basse delle attese anche a temperature minori invece può essere spiegato con la presenza di una buona dose di metanolo ricircolato, anche se non chiaro dalla figura riportata in quanto molto minore degli altri composti.

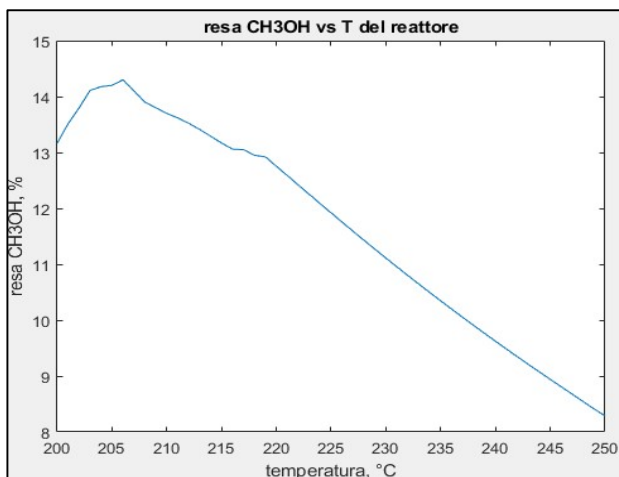


Figura 5.41 Resa in uscita al RM con ricircolo a 20 bar.

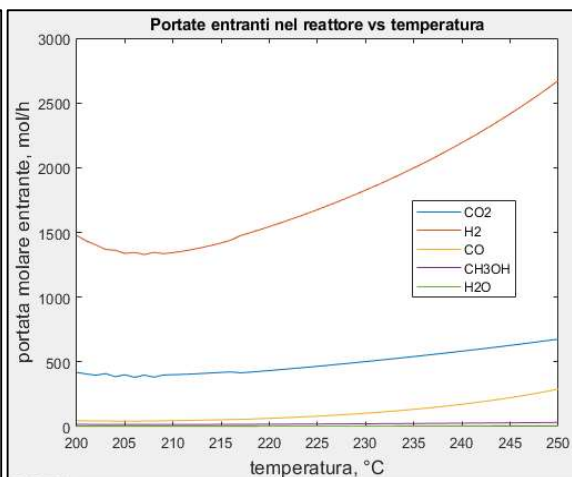


Figura 5.42 Portate molari entranti nel RM nel caso con ricircolo a diverse temperature.

- Influenza dei separatori bifasici su reattore a membrana con ricircolo a 205°C e 20 bar

Per incrementare le efficienze del reattore sono stati variati i parametri dei separatori in modo da ricircolare meno prodotti. Per andare incontro a questa analisi è stata variata la temperatura alla quale sono stati simulati i separatori flash tra 1°C e 40°C osservando la percentuale di metanolo e di acqua che non condensa e che viene perciò ricircolata (a meno della frazione spurgata) e considerando una pressione di 18.5 bar, determinata grazie alle perdite di carico, calcolate essere tra il 5% e il 7.5% nel reattore con ricircolo, e perciò ci si è posizionati alla pressione inferiore per essere posti nella condizione peggiore di separazione.

I risultati sono stati presentati in relazione alla conversione (Figura 5.43), selettività (Figura 5.44) e resa (Figura 5.45) considerando le portate complessive entranti ed uscenti dal reattore e riportando in Figura 5.46 le temperature di esercizio dei flash utilizzate per ottenere le percentuali desiderate di separazione.

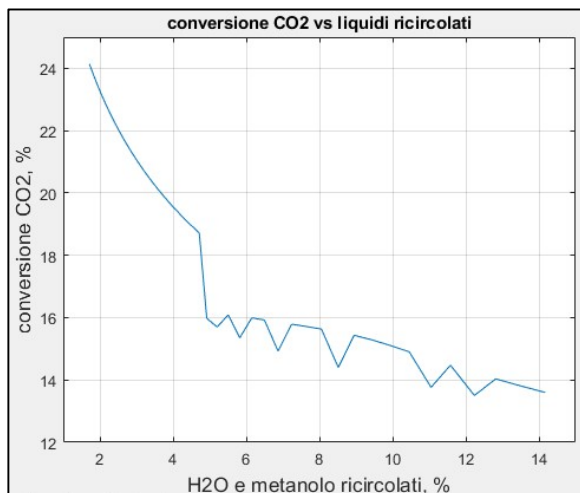


Figura 5.43 Andamento delle conversioni della CO_2 per il reattore con ricircolo in relazione alla percentuale di H_2O e CH_3OH riciccolati.

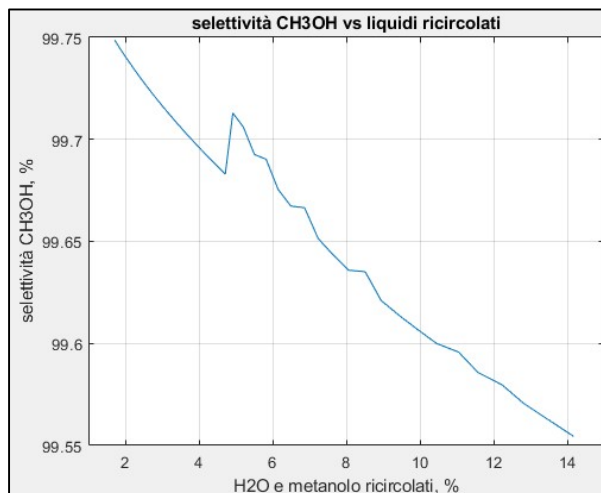


Figura 5.44 Andamento delle selettività di CH_3OH per il reattore con ricircolo in relazione alla percentuale di H_2O e CH_3OH riciccolati.

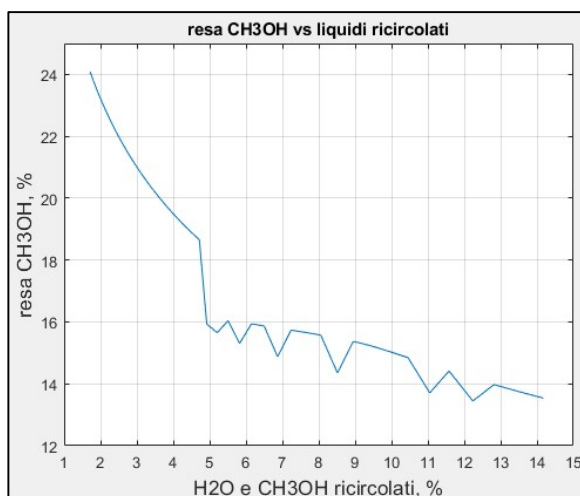


Figura 5.45 Andamento delle rese di CH_3OH per il reattore con ricircolo in relazione alla percentuale di H_2O e CH_3OH riciccolati.

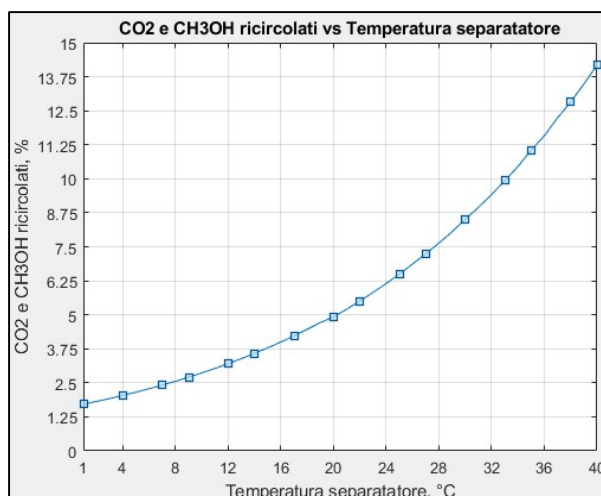


Figura 5.46 Relazione tra temperatura all'interno del separatore e percentuale di H_2O e CH_3OH riciccolati all'interno del reattore.

Dalle prove appena presentate si è osservato come un buon grado di separazione nel flash possa portare grandi benefici alle efficienze, rialzando la resa di prodotto intorno al 20% in caso di vaporizzazione di un 4% dei prodotti liquidi (di cui l'acqua compete per circa 1/5 della portata), grazie a una temperatura interna ai flash pari a circa 15°C . Queste variazioni si ripercuotono sulla resa per mezzo della conversione, infatti la selettività è sempre a cavallo del 99%.

Dalle prove condotte fino ad ora possiamo riassumere così una configurazione ottimale per il nostro reattore nel caso isoterma e con ricircolo

Configurazione ottimale di reattore isoterma a membrana con ricircolo					
Dati reattore			Efficienze		
Raggio interno	0.07	m	Conversione CO ₂ (1 passaggio)	18.7	%
Lunghezza	10	m	Selettività CH ₃ OH (1 passaggio)	99.6	%
Temperatura	202	°C	Resa CH ₃ OH (1 passaggio)	18.6	%
Pressione ingresso	20	bar	Metanolo prodotto	65.1	mol/h
CO ₂ /H ₂ freschi	3	-	Metanolo spurgato	0.03	mol/h
CO ₂ /H ₂ ingresso reattore	5.03	-	CO ₂ spurgata	1.24	mol/h
Pressione flash	18.5	bar	Resa CH ₃ OH (complessiva)	97	%
Temperatura flash	19	°C	Perdita di carico	5	%

Figura 5.47 Tabella dei parametri principali per il reattore a membrana nel caso isoterma e le sue efficienze.

5.3.2 Introduzione dei bilanci di energia.

Dopo aver simulato i casi di reattore isoterma si è andato ad osservare il reattore a membrana nel caso in cui l'ipotesi di isotermicità non venga rispettata.

Per questa trattazione è stata così introdotta una nuova equazione differenziale in cui la temperatura risulta funzione della lunghezza del reattore, da aggiungere alle equazioni di bilancio materia e quella di bilancio di quantità di moto.

Per il caso di reattore adiabatico, quindi nessuno scambio di calore con l'esterno, è stata introdotta seguente equazione:

$$\text{INGRESSO} - \text{USCITA} + \text{GENERAZIONE} - \text{PERMEAZIONE} = \text{ACCUMULO} \quad (5.86)$$

Considerando lo stato stazionario si ha:

$$\text{ACCUMULO} = 0 \quad (5.87)$$

$$\text{INGRESSO} - \text{USCITA} + \text{GENERAZIONE} - \text{PERMEAZIONE} = 0 \quad (5.88)$$

Sostituendo l'espressione (5.2.24) con i flussi di energia per la miscela reagente

$$F_{mix} \tilde{C}_{p,mix} T|_z - F_{mix} \tilde{C}_{p,mix} T|_{z+\Delta z} + \pi R_1^2 \rho_{letto} \Delta Z \sum_{j=1}^3 (\Delta \tilde{H}_{reaz,j} r_j) - 2\pi R_1 \Delta Z \sum (J_i \tilde{C}_{p,i}) = 0 \quad (5.89)$$

Dividendo entrambi i membri per ΔZ :

$$\frac{F_{mix} \tilde{C}_{p,mix} T|_z - F_{mix} \tilde{C}_{p,mix} T|_{z+\Delta z}}{\Delta Z} + \pi R_1^2 \rho_{letto} \sum_{j=1}^3 (\Delta \tilde{H}_{reaz,j} r_j) - 2\pi R_1 \sum (J_i \tilde{C}_{p,i}) = 0 \quad (5.90)$$

Considerando $\Delta Z \rightarrow 0$, applicando la definizione di derivata possiamo trasformarla in:

$$F_{mix} \tilde{C}_{p,mix} \frac{dT}{dz} = \pi R_1^2 \rho_{letto} \sum_{j=1}^3 (\Delta \tilde{H}_{reaz,j} r_j) - 2\pi R_1 \sum (J_i \tilde{C}_{p,i}) \quad (5.91)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\pi R_1^2 \rho_{letto} \sum_{j=1}^3 (\Delta \tilde{H}_{reaz,j} r_j) - 2\pi R_1 \sum (J_i \tilde{C}_{p,i})}{F_{mix} \tilde{C}_{p,mix}} \quad (5.92)$$

La variazione di temperatura così espressa risulta perciò derivante dall'energia prodotta e consumata dalle reazioni e dall'energia uscita per mezzo della permeazione, il tutto funzione dei nuovi termini $\Delta \tilde{H}_{reaz,j}$ che è il calore di reazione della reazione j-esima (J/mol), $\tilde{C}_p$ che rappresenta il calore specifico molare della singola specie (i) o della miscela gassosa (mix) (J/mol/k), mentre F_{mix} rappresenta la portata totale della miscela (mol/h).

Per quanto riguarda il calcolo delle proprietà termodinamiche è stato seguito il seguente approccio:

$$\tilde{C}_{p,mix} = \sum (\tilde{C}_{p,i} z_i) \quad (5.93)$$

$$\tilde{C}_{p,i} = R(a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4) \quad (5.94)$$

I termini presenti nell'equazione 5.2.89 sono stati riportati in Tabella 5.8.

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
CO2	3,259	1,356·10-3	1,502·10-5	-2,374·10-8	1,056·10-11
H2	2,883	3,681·10-3	-0,772·10-5	0,692·10-8	-0,213·10-11
CO	3,912	-3,913·10-3	1,182·10-5	-1,302·10-8	0,515·10-11
H2O	4,395	-4,186·10-3	1,405·10-5	-1,564·10-8	0,632·10-11
CH3OH	4,714	-6,986·10-3	4,211·10-5	-4,443·10-8	1,535·10-11
N2	3,539	-0,261·10-3	0,007·10-5	0,157·10-8	-0,099·10-11

Tabella 5.8 dei coefficienti per il calcolo dei calori specifici molari tratto da [55]

Per quanto riguarda invece i calori di reazione è possibile per mezzo dell'equazione (5.95) esprimere i loro valori alle diverse temperature conoscendo i calori specifici e il calore di reazione calcolato a 298,15K $\Delta \tilde{H}_{reaz,j}^0$ (J/mol/K).

$$\Delta \tilde{H}_{reaz,j} = \Delta \tilde{H}_{reaz,j}^0 + \int_{298.15}^T \sum (v_{i,j} \tilde{C}_{p,ij}(T)) dT \quad (5.95)$$

La cui risoluzione risulta possibile integrando la formula (5.94) al suo interno.

Nel caso di reattore con scambio termico attraverso membrana all'equazione (5.92) va aggiunto il termine

$$-2\pi R_i U(T - T_p) \quad (5.96)$$

Andando a considerare la temperatura alla parete come la temperatura del permeato e come coefficiente globale di scambio U (W/m² K) come riportato in [56] e [57].

5.3.3 Modello del reattore a membrana non isoterma.

Una volta introdotti i bilanci termici sul modello si è andata ad osservare il comportamento del reattore in esame nel caso adiabatico, cioè andando a considerare uno scambio nullo con l'ambiente, successivamente una prova considerando lo scambio termico attraverso la membrana e attraverso lo shell con l'ambiente e infine l'ultima prova è stata condotta andando a spezzare il reattore per poter applicare un raffreddamento intermedio come ipotesi di refrigerazione del reattore, data la complessità di altre realizzazioni.

- Reattore a membrana adiabatico a 20 bar con ricircolo.

L'interesse di queste prove risulta nel fatto di capire se prevale la RWGS, che essendo endotermica andrà ad abbassare la temperatura del reattore, o più probabilmente avrà il sopravvento il calore generato dalle reazioni di idrogenazione che, essendo esotermiche, andranno a scaldare il reattore, a differenza dei casi di un reattore PFR però si può contare con una fonte indiretta di raffreddamento, cioè la permeazione di parte dei composti al di fuori della membrana, con conseguente diminuzione dell'entalpia interna al lato tubo. Come si può osservare da Figura 5.48 la temperatura cresce fino a 244 °C nei primi 2 metri di reattore, per poi decrescere in quanto un rallentamento della reazione, con aumento della RWGS che comporta una leggera diminuzione nei metri successivi. Questo si ripercuote anche sulla resa del processo che passato il tratto di reattore a massima temperatura inizia a diminuire per intervento della RWGS.

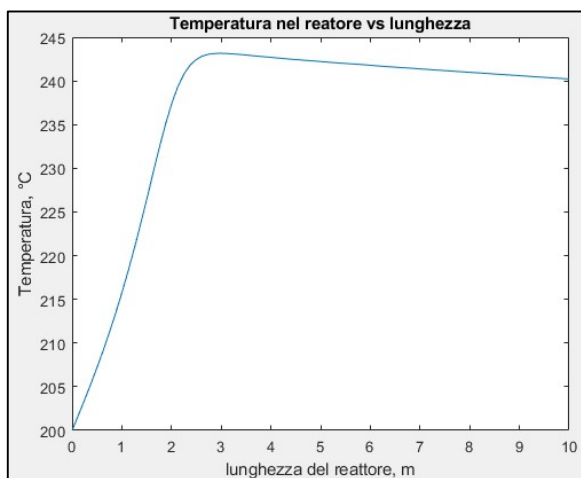


Figura 5.48 Andamento della temperatura °C all'interno del reattore a membrana.

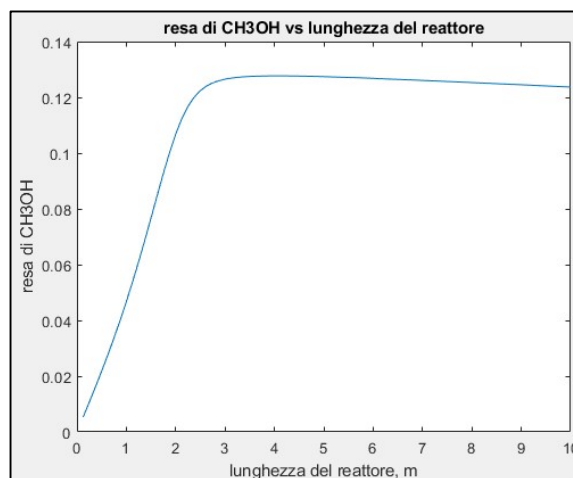


Figura 5.49 Andamento della resa all'interno del reattore a membrana.

- Reattore a membrana con ricircolo a 20 bar con scambio termico.

In questa prova si è condotta la simulazione considerando uno scambio termico del lato interno della membrana con l'esterno, raffreddato dal gas di sweep considerato a temperatura costante grazie al suo scambio tramite la parete dello shell considerato a 25°C. Lo scambio risulta molto blando per il fatto del basso trasferimento di calore attraverso la membrana, e per lo scambio che avviene con un gas, quello di sweep. Per queste condizioni,

prendendo la migliore condizione di scambio riportata da [56] con $U=30$ ($\text{W/m}^2 \text{ K}$). In Figura 5.50 si può osservare come questo si traduca in una diminuzione a 235°C e una resa salita al 14% come si osserva in Figura 5.51, ma non ancora abbastanza da poter portare la reazione alle condizioni ottimali.

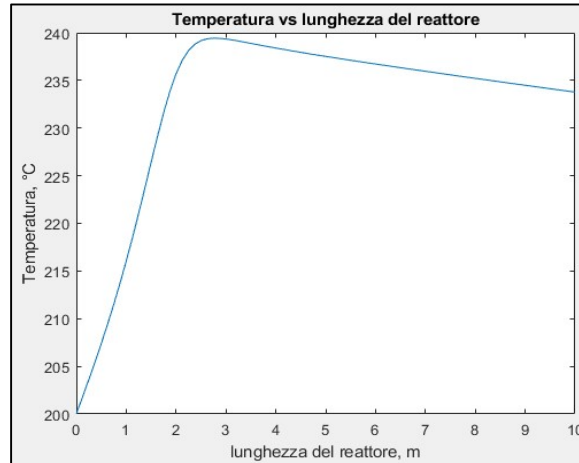


Figura 5.50 Andamento della temperatura nel reattore con scambio termico con gas di sweep e ambiente $U=30(\text{W/m}^2\text{K})$

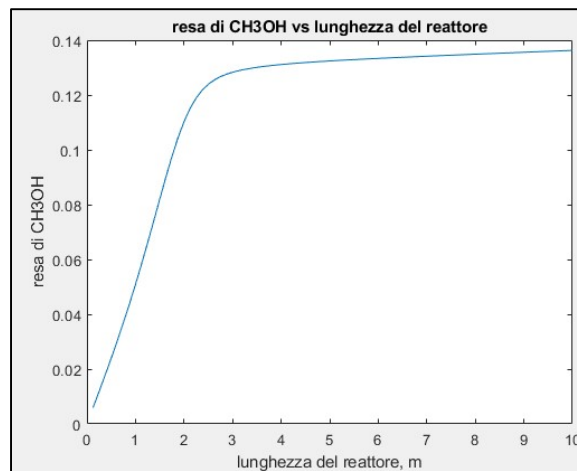


Figura 5.51 Andamento della resa nel reattore con scambio termico con gas di sweep e ambiente $U=30(\text{W/m}^2\text{K})$.

- Reattore a membrana inter-refrigerato a 20 bar caso non isoterma.

Per arrivare alle condizioni ottimali di refrigerazione in modo da poter raggiungere le resi maggiori si è scelto di separare il reattore in due, in modo da raffreddare nell'intermezzo il retentato e ripotarlo a 200°C in uno scambiatore di calore. La soluzione di raffreddamento è stata così stabilita per andare incontro ad una facilità realizzativa. Prove di diverse lunghezze dei due segmenti hanno portato a definire lo schema di processo espresso in Figura 5.52 con l'aggiunta dello scambiatore E-204 e la rottura del reattore a membrana in RM-201 di 2 metri di lunghezza e RM-202 di 8 metri di lunghezza.

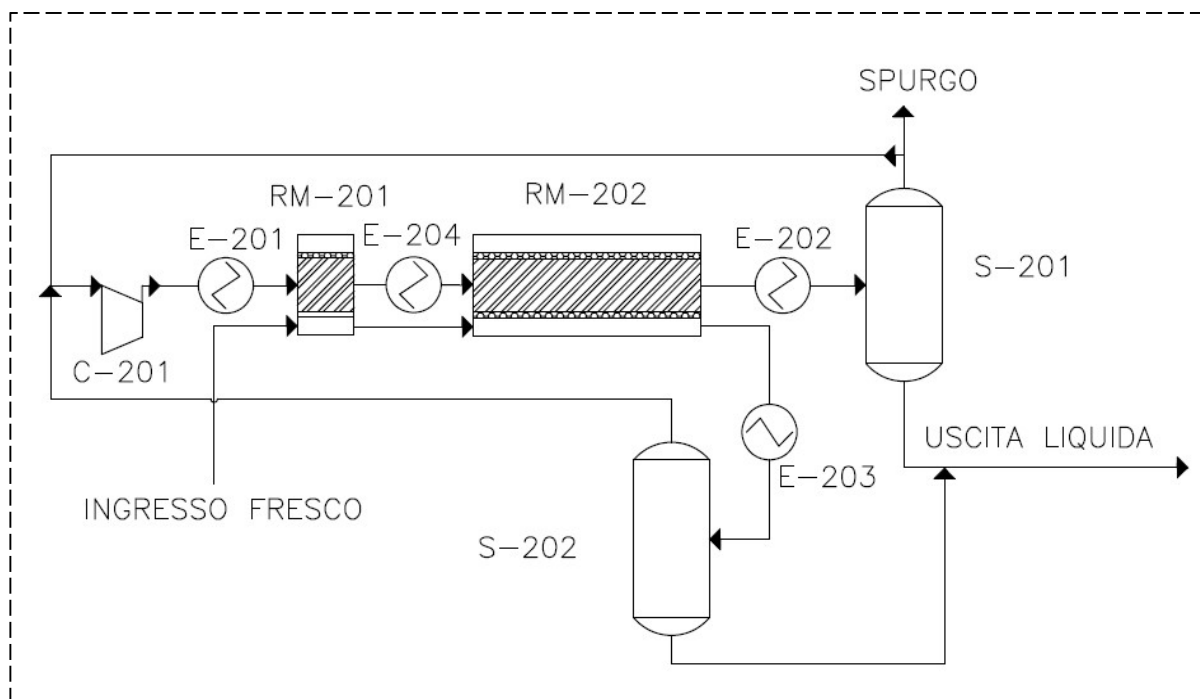


Figura 5.52 Schema disegnato su Autocad per studenti per il processo di un reattore a membrana con ricircolo in caso di raffreddamento intermedio e conseguente separazione del reattore originale in due reattori complementari.

Il processo così definito è stato implementato su matlab andando a definire due diversi calcoli delle equazioni differenziali, con due rispettivi intervalli di lunghezza, per separare i calcoli del primo reattore dal secondo ed imponendo una temperatura di 200°C per la corrente di retentato entrante nel secondo reattore. Delle prove condotte è stato riportato in Figura 5.53 e Figura 5.54 l'andamento delle temperature nei due reattori, la cui crescita della temperatura nel primo reattore mostra in figura Figura 5.55 una diminuzione della selettività per sviluppo della reazione di RWGS, mentre alle temperature inferiori date del secondo reattore Figura 5.56 la selettività si riporta verso il valore unitario per quanto riguarda le reazioni di idrogenazione.

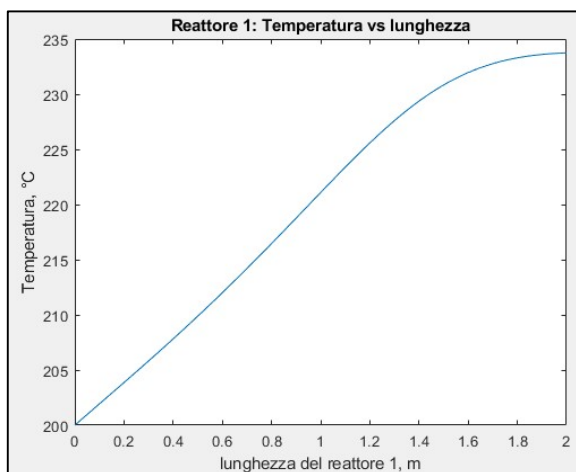


Figura 5.53 Andamento della temperatura(°C) del primo reattore rispetto alla lunghezza (m).

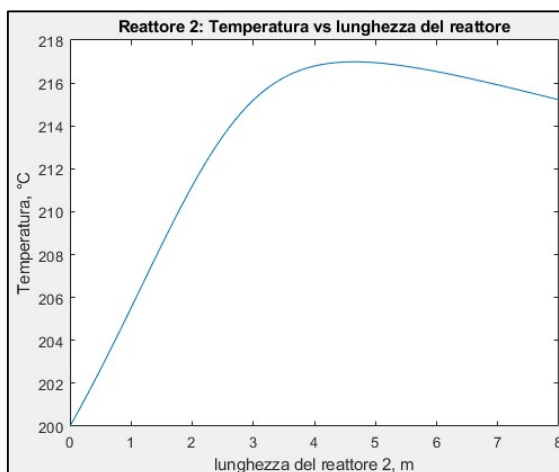


Figura 5.54 Andamento della temperatura(°C) del secondo reattore rispetto alla lunghezza (m)

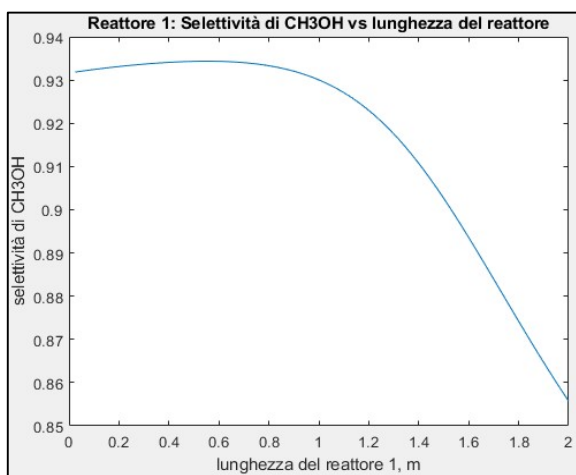


Figura 5.55 Andamento della selettività nel primo reattore, rispetto alla sua lunghezza (m).

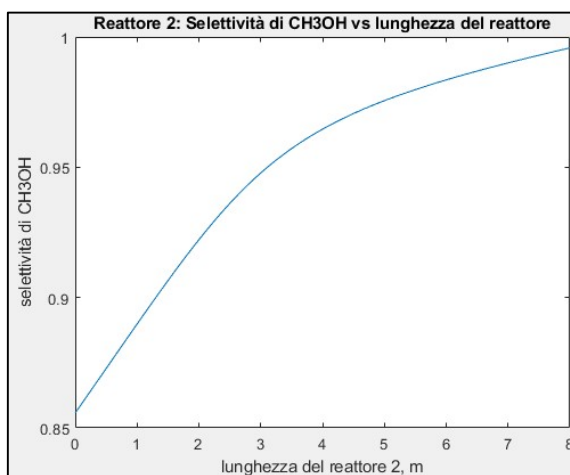


Figura 5.56 Andamento della selettività nel secondo reattore, rispetto alla sua lunghezza (m).

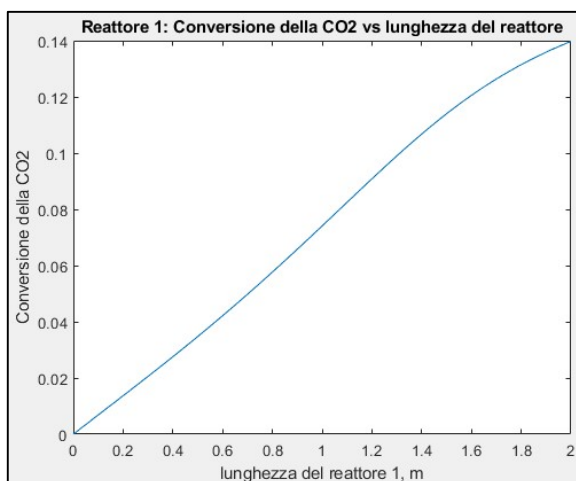


Figura 5.57 Andamento della conversione nel primo reattore, rispetto alla sua lunghezza (m).

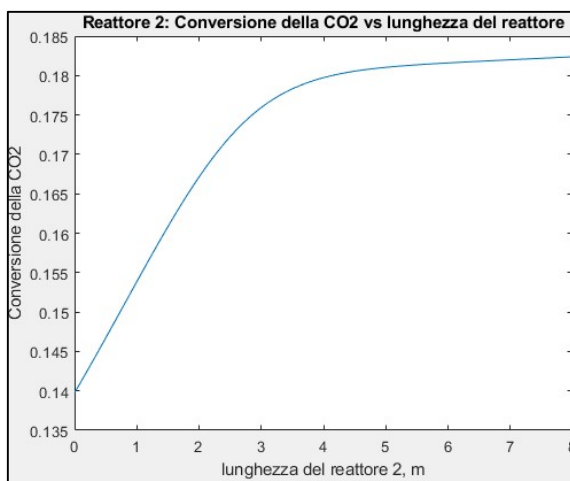


Figura 5.58 Andamento della conversione nel secondo reattore, rispetto alla sua lunghezza (m).

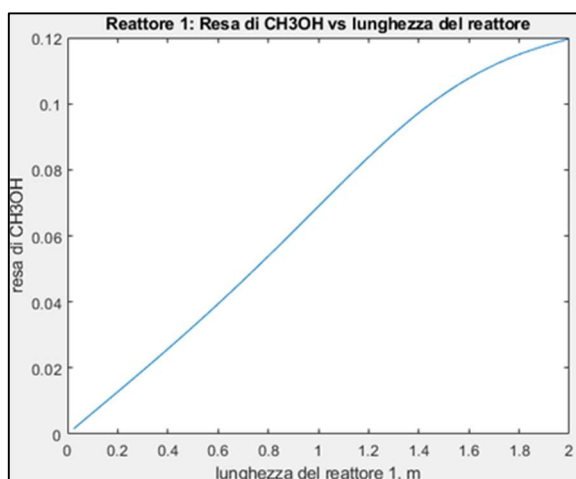


Figura 5.59 Andamento della resa a metanolo del primo reattore rispetto alla lunghezza (m).

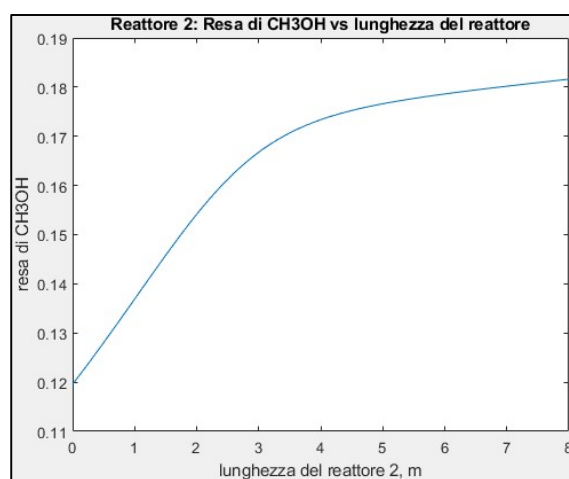


Figura 5.60 Andamento della resa a metanolo del secondo reattore, rispetto alla lunghezza (m).

La conversione invece non risente particolarmente dell'incremento di temperatura per lo sviluppo della RWGS Figura 5.57, e viceversa nel secondo reattore Figura 5.58 il nuovo sviluppo delle reazioni di idrogenazione lascia la conversione in continua crescita. Il risultato è mostrato per quanto riguarda la resa del processo che una volta interrotta a circa il 12% nel primo reattore Figura 5.59 riprende a salire fino ad un valore compreso tra il 18% e il 18.5% nel secondo reattore Figura 5.60, riportandosi a valori molto simili al reattore del caso isoterma.

Sulla base di queste ultime prove è stato riportato in Tabella 5.9 uno schema riassuntivo dei parametri ed efficienze della nuova configurazione.

Configurazione ottimale di 2 reattori a membrana con ricircolo e inter-refrigerazione.					
Dati reattore			Efficienze		
Raggio interno	0.07	m	Conversione CO ₂ (1 passaggio)	18.3	%
Lunghezza reattore 1	2	m	Selettività CH ₃ OH (1 passaggio)	99.6	%
Lunghezza reattore 2	8	m			
Temperatura	200	°C	Resa CH ₃ OH (1 passaggio)	18.6	%
Pressione ingresso	20	bar	Metanolo prodotto	64	mol/h
CO ₂ /H ₂ freschi	3	-	Metanolo spurgato	0.026	mol/h
CO ₂ /H ₂ ingresso reattore	5.4	-	CO ₂ spurgata	1.18	mol/h
Pressione flash	18.5	bar	Resa CH ₃ OH (complessiva)	96	%
Temperatura flash	15	°C	Perdita di carico	5	%

Tabella 5.9 Tabella riassuntiva del reattore a membrana con inter-refrigerazione e ricircolo.

6. Processo di taglia industriale

La trattazione generale sul processo di captazione della CO₂ e della produzione di metanolo è stata condotta in modo da fornire le basi e i modelli necessari per poter andare a valutare un processo di produzione di metanolo verde (e-metanolo), cioè prodotto attraverso l'impiego di e-idrogeno, prodotto da elettrolisi per mezzo di sfruttamento di energia proveniente da fonti rinnovabili, e CO₂ captata da una fonte concentrata di emissioni.

La taglia dell'impianto è stata scelta imponendo una produttività compresa tra le 10.000 e le 15.000 tonnellate/anno, considerando un'operatività pari ad 8.000 ore (circa 11 mesi/anno) e vincolandoci poi a taglie commerciali di elettrolizzatori, restando comunque in un'ottica di fattibilità sul panorama italiano dell'impianto rinnovabile necessario per la produzione di energia richiesta, andando a rivolgerci ad impianti fotovoltaici ed eolici.

Per quanto riguarda il vento, da sfruttare in campo eolico, le localizzazioni più adatte risultano essere le isole o aree aperte a ridosso dei mari, mentre per il fotovoltaico una localizzazione adeguata risulta nelle zone più a sud della penisola. Quanto espresso è confermato dalla presenza del più grande parco eolico italiano in Sardegna, mentre per quanto riguarda il più grande parco fotovoltaico esso è localizzato in Puglia come riassunto in Tabella 6.1.

Maggiori impianti di sfruttamento di energia eolica e solare in Italia		
Parco eolico, localizzato in zona Olbia-Tempio (Sardegna) [58]		
Area	40.000.000m ² (4.000ettari)	Disposti in modo sparso su tale superficie.
Pali	69 con turbina da 2 MW	-
Potenza installata	138 MW	-
Produzione annua	330 GWh	-
Produzione media oraria	37.7 MWh	Oscillante tra gli 0 e i 138 MWh.
Efficienza dell'impianto	0,27	$\left(\frac{\text{produzione annua}}{\text{Produzione annua massima}} \right)$
Parco fotovoltaico, localizzato a Troia (Foggia, Puglia) [59]		
Area	1500000 m ² (150 ettari)	Area interamente occupata dai pannelli.
Potenza installata	103 MW	-
Produzione annua	150 GWh	-
Produzione media oraria	17 MWh	Oscillante tra gli 0 e i 103 MWh.
Efficienza dell'impianto	0,17	$\left(\frac{\text{produzione annua}}{\text{Produzione annua massima}} \right)$

Tabella 6.1 Caratteristiche dei due maggiori impianti di produzione di energia eolica e fotovoltaica in Italia.

Si è scelto così di considerare una potenza nominale di 20 MW per l'elettrolizzatore, da sfruttare nelle due seguenti configurazioni:

- -1 modulo di elettrolizzatore alcalino o PEM da 20 MW.
 - Potenza media prodotta dal parco eolico e/o fotovoltaico pari almeno alla domanda energetica.
 - Immissione dei picchi energetici in rete
 - Prelievo da rete nei momenti di bassa produzione di energia rinnovabile.
- -3 moduli di elettrolizzatore PEM da 20 MW per un totale massimo di 60 MW.
 - Potenza del parco rinnovabile per la maggior parte assorbibile dalla batteria di elettrolizzatori, compresi i picchi.
 - Potenza media del parco maggiore della richiesta di 20 MW.
 - Stoccaggio di H₂ in modo da consentirne un continuo approvvigionamento al processo di produzione di metanolo.
 - Potenziale immissione in rete della potenza non assorbita dal processo.
 - Nessun prelievo dalla rete elettrica.

In Tabella 6.2 sono rappresentati i dati di inquadramento iniziale per il processo utilizzati per fare le stime per la successiva parte di simulazione del processo.

Ipotesi iniziali del processo.			
Potenza richiesta dall'elettrolizzatore	20 MW		
Spesa unitaria produzione H ₂	4.9 KW/ (Nm ³ H ₂)		
H ₂ prodotto per elettrolisi	363 kg/h	181 kmol/h	4081 Nm ³ /h
O ₂ prodotto per elettrolisi	3240 kg/h	90 kmol/h	2040 Nm ³ /h
Rapporto molare H ₂ /CO ₂	3		
CO ₂ necessaria	2664 kg/h	60 kmol/h	-
Percentuale di captazione	>90%		
Purezza CO ₂ captata	>98%		
CO ₂ da trattare	2960 kg/h	67 kmol/h	-
Metanolo prodotto (liquido)	1899 kg/h 15200 ton/y	59 kmol/h	1,5 m ³ /h
Purezza metanolo prodotto	>99% (peso)		

Tabella 6.2 Dati per l'inquadramento iniziale del processo.

La composizione dei fumi trattati invece è riportata in Tabella 6.3, la quale è stata presa come quella di un cementificio una volta depolverata, denitrificata e desolforata [17].

Condizioni dei fumi	
Pressione bar	1,2
Temperatura °C	40
Componenti	Concentrazione molare
N ₂	64,7%
CO ₂	20,4%
O ₂	8,6%
H ₂ O	6,2%
CO	1330 ppm
NO	474 ppm
SO ₂	111 ppm

Tabella 6.3: Composizione molare e condizioni operative dei fumi da trattare.

La simulazione del processo in esame, condotta con il software Aspen Plus V9, è stata condotta in modo da riprodurre inizialmente il processo di captazione dell'anidride carbonica in modo da verificare lo stato dell'arte riportato in letteratura. Successivamente a questo primo processo è stato unito il processo della conversione della CO₂ e H₂ a CH₃OH prima in una configurazione tradizionale con reattore multi-tubo condotta a 80 bar, poi per mezzo di un reattore a membrana multi-tubo sfruttando i risultati ottenuti su matlab su un modello basato su quanto studiato nel capitolo 5 e modificato nella nuova configurazione capace di trattare le nuove correnti.

6.1 Simulazione del processo di captazione

Il processo simulato Figura 6.1 è uno standard riportato in molte opere in letteratura con assorbimento della CO₂ con ammina, nel nostro caso la MEA, e desorbimento termico. Questa prima sezione dell'impianto è stata modellizzata prendendo spunto da modelli presenti in letteratura in modo da avere una base comune da cui prelevare i dati. Essa consiste nel fare entrare una portata costante di fumi (FLUEGAS), che devono essere trattati, dal basso di un assorbitore (ABSORBER) formato da una colonna a letto impaccato, senza ribollitore e senza condensatore, questa corrente salirà lungo l'impaccamento incontrando una soluzione di H₂O e MEA (MEAIN) che viene immessa dall'alto della colonna. Il gas trattato dopo aver rilasciato la CO₂ viene espulso dall'alto della colonna, raffreddato a 40°C, separato dall'acqua condensata e rilasciato in atmosfera (TREATGAS), mentre il liquido arricchito di CO₂ esce dal basso (4) della stessa e poi pompato e riscaldato fino ad un'altra colonna (STRIPPER), caratterizzata sempre da un letto impaccato, ma con la presenza sia di un ribollitore sia di un condensatore. Da questa seconda colonna viene prelevata a valle di un condensatore parziale la corrente gassosa (12), composta principalmente da CO₂ e una frazione di H₂O facilmente rimuovibile per mezzo di raffreddamento e flash a pressione atmosferica. La frazione liquida uscente dal ribollitore, che comprende MEA, H₂O, i loro composti ionici e le nuove molecole ioniche formate dalle reazioni in presenza della CO₂ (8), viene raffreddata e rinviata in testa alla prima colonna per ricircolare i reagenti parzialmente rigenerati. Per questa ultima parte si è inizialmente simulato un processo senza ricircoli e con continua immissione di reagenti freschi, e poi successivamente è stato chiuso il ciclo andando a fare le opportune modifiche di portate.

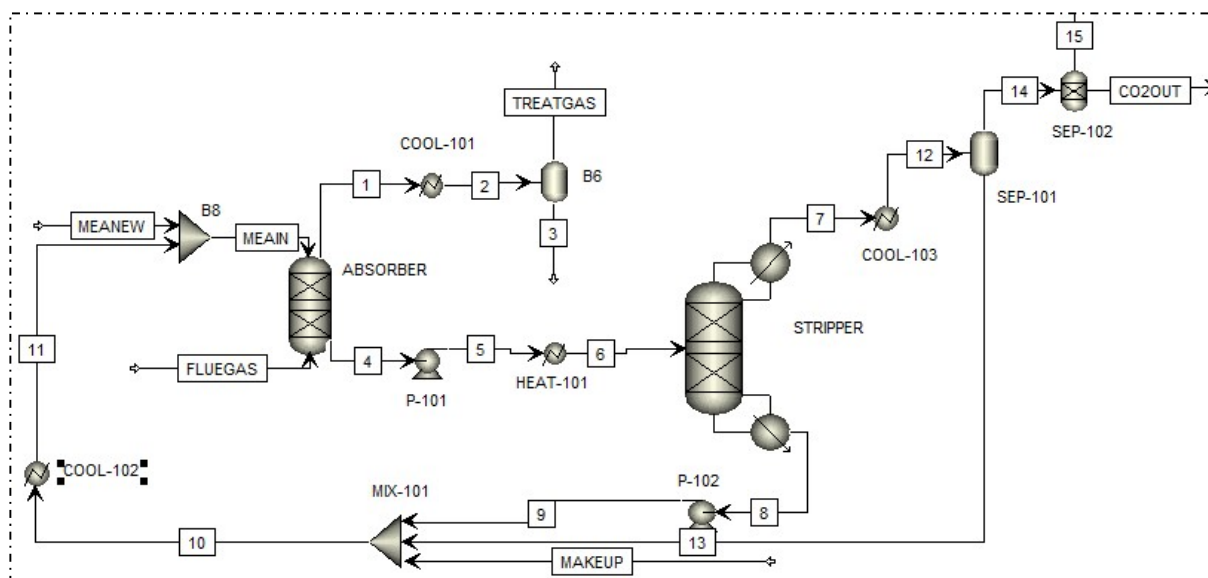


Figura 6.1(cattura da Aspen) Diagramma del processo di captazione della CO₂.

Per la definizione del processo sono stati osservati gli articoli che facessero riferimenti a dati di simulazione in modo da poter rispecchiare le evidenze sperimentali [17] [60] [61] [19] e da questi sono state estrapolate condizioni al contorno che sono state portate avanti per tutte le simulazioni Tabella 6.4.

Condizioni al contorno del processo	
Miscela ammina per I iterazione	MEA 30 % _{peso} H ₂ O 70% _{peso}
Pressione corrente ammine	1 bar
Temperatura corrente ammine	40 °C
Captazione della CO ₂	> 90%
Purezza della CO ₂ ottenuta	> 98%
Calore assorbito al ribollitore	< 5 MJ/Kg _{co2}
Metodi numerici usati	Amines / E-NRTL-RK

Tabella 6.4 Caratteristiche di partenza per la modellazione della sezione di captazione.

Il processo rappresentato è stato inizialmente simulato con il metodo numerico “AMINES” introdotto nella V9 di Aspen Plus.

Le unità dell’assorbitore e del desorbitore portavano spesso la simulazione in errore, per far fronte a questi problemi è stata riportata in appendice una serie di passaggi utili per arrivare a convergenza. Dall’utilizzo di questo metodo si è osservato il funzionamento delle colonne senza aver immesso personalmente le reazioni avvenute e le specie ioniche in campo.

Per quanto riguarda gli input utilizzati per il processo si può osservare Tabella 6.5, dove la MEANew che sarebbe la corrente di MEA + H₂O è stata determinata grazie ad una “Design specification” svolta sulla colonna dell’assorbitore in modo da ottenere una captazione del 90% della CO₂, la corrente FLUEGAS invece è stata determinata da calcoli per ottenere la corretta quantità di anidride carbonica necessaria a soddisfare la produttività dell’impianto.

Unità operative principali		
ABSORBER	Tipologia	Rate based
	Stadi	10
	Pressione	1 bar
	Diametro	3 m [61]
	Altezza impaccamento	10 m [61]
	Tipo impaccamento	Sulzer Mellapak 250Y
STRIPPER	Tipologia	Rate Based
	Stadi	10
	Ribollitore	Kettle
	Condensatore	Partial-vapor
	Pressione	1 bar
	Diametro	3,75 m
	Altezza impaccamento	12 m
	Tipo impaccamento	Sulzer Mellapak 250Y
HEAT-101	101 °C	
SEP-101	35°C	
	1 bar	
Correnti in ingresso		
MEANW	25758 kg/h	
FLUEGAS	6769 kg/h	

Tabella 6.5 Input della simulazione

Dei dati ottenuti si è deciso di presentare in Figura 6.2 la relazione tra la CO₂ desorbita e il parametro “Distillate to Feed Ratio” manipolabile sul software, osservando come basse portate di distillato portino ad una maggiore produzione di vapore acqueo rispetto al componente voluto, mentre alte portate andrebbero a consumare calore inutile essendoci variazioni piccolissime della CO₂ quasi completamente recuperata. In Figura 6.3 sono stati messi in evidenza i parametri che gradualmente cambiati hanno portato a un valore di calore assorbito dal ribollitore nell’ordine di grandezza di quanto sperato.

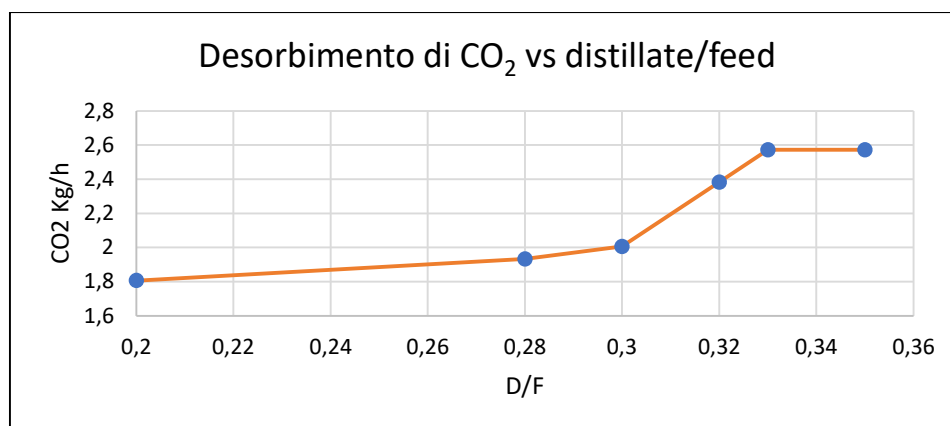


Figura 6.2 Crescita dell’anidride carbonica rilasciata in funzione del parametro Distillate to Feed Ratio disponibile nei settaggi dello stripper.

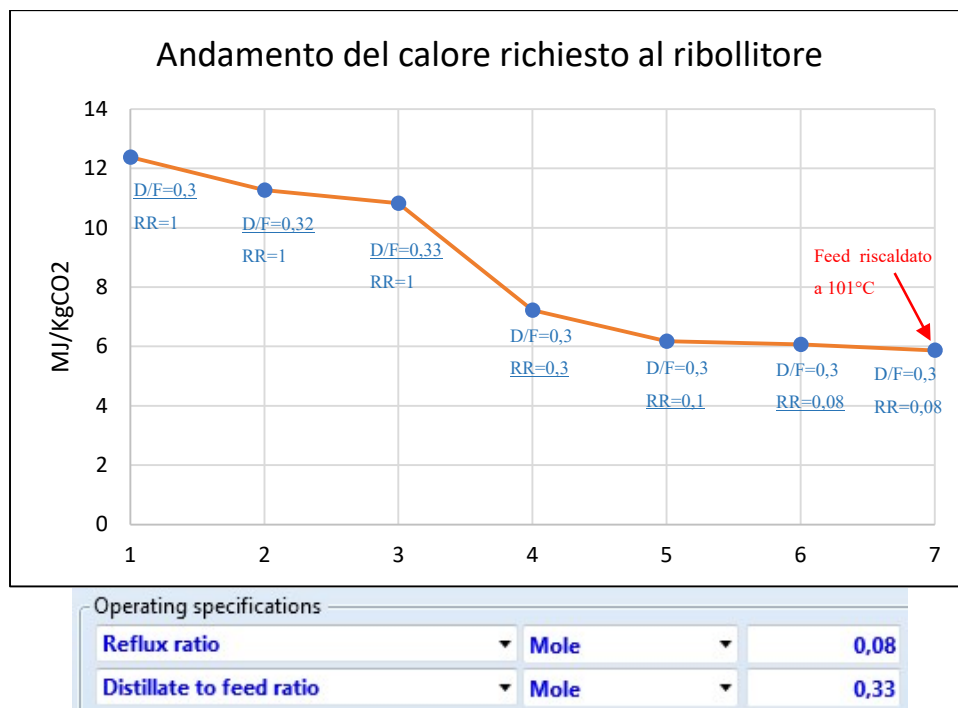


Figura 6.3 Diminuzione del calore richiesto dal ribollitore della colonna di stripping per Kg di CO₂ in funzione dei parametri indicati nella cattura Aspen. Nell'ultimo punto il feed alla colonna è scaldato da 93°C a 101°C.

La simulazione però non ha soddisfatto completamente le speranze attese, probabilmente per le condizioni vigenti nel metodo numerico utilizzato, il quale risulta poco manipolabile rispetto ad altri, in quanto non è possibile definire manualmente la chimica e gli “Henry components” del sistema.

I dati presenti in letteratura per le simulazioni di questo processo sono disponibili principalmente con l'utilizzo dei metodi “Elec-NRTL” ed “Elec-NRTL-RK” di conseguenza si è scelto di svolgere le successive simulazioni con il metodo “Elec-NRTL-RK”, anche perché non si è riusciti a scendere al di sotto dei 6 MJ/Kg con il metodo precedente.

Per il nuovo gruppo di simulazioni sono state utilizzate le proprietà fisiche disponibili nell'esempio fornito dalla Aspen Tech negli esempi disponibili nella cartella presente all'interno del seguente percorso AspenTech/AspenPlus/GUI/Examples/Amines_ENRTL-RK presente nella cartella dei programmi installati nel proprio computer, più precisamente è stato scelto il file rivolto alla MEA, da noi utilizzata. E' stato osservato che anche su versioni precedenti e successive del programma questo template è disponibile, in modo più o meno aggiornato [62]. Il modello utilizzato è caratterizzato principalmente da alcune variazioni sui parametri presenti di default sul programma per i composti presenti e le loro iterazioni, basandosi su dati sperimentali provenienti dall'impianto pilota the Università di Kaiserslautern aggiornati al 2012 [63], assieme alle proprietà termofisiche e modelli cinetiche indicate da Zhang [64] e Hikita [65].

Tra le principali caratteristiche troviamo assieme all'uso del metodo E-NRTL la definizione della classe degli “Henry Component” andando ad indicare tutti i composti naturalmente gassosi e la definizione della chimica del sistema applicata includendo l'approccio “True component”. Si può prendere visione in Figura 6.4 della lista dei componenti utilizzati per le simulazioni, prestando attenzione agli ioni, che a differenza del metodo AMINES precedentemente trattato, vanno indicati singolarmente.

Component ID	Type	Component name	Alias
MEA	Conventional	MONOETHANOLAMINE	C2H7NO
H2O	Conventional	WATER	H2O
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
H3O+	Conventional	H3O+	H3O+
OH-	Conventional	OH-	OH-
HCO3-	Conventional	HCO3-	HCO3-
CO3-2	Conventional	CO3--	CO3-2
MEAH+	Conventional	MEA+	C2H8NO+
MEACOO-	Conventional	MEACOO-	C3H6NO3-
N2	Conventional	NITROGEN	N2
O2	Conventional	OXYGEN	O2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
METHANOL	Conventional	METHANOL	CH4O

Figura 6.4 cattura da Aspen. Rappresenta i composti indicati per le simulazioni.

Per quanto riguarda la chimica del sistema, da inserire nella pagina CHEMISTRY sempre restando su PROPERTIES, e poi da richiamare su METHOD, le reazioni di equilibrio presenti sono state raggruppate in un blocco di reazioni che è stato definito MEA-CHEM come si può vedere in Figura 6.5.

Chemistry Specifications Equilibrium Constants Comments			
Method of specifying chemistry			
☒ Specify reactions ☐ Specify reactive components ☐ Specify inert components ☐ All components are reactive			
Reaction stoichiometry			
Reaction	Type	Stoichiometry	
1	Equilibrium	2,0 H2O <--> H3O+ + OH-	
2	Equilibrium	CO2 + 2,0 H2O <--> HCO3- + H3O+	
3	Equilibrium	HCO3- + H2O <--> CO3-2 + H3O+	
4	Equilibrium	MEAH+ + H2O <--> MEA + H3O+	
5	Equilibrium	MEACOO- + H2O <--> MEA + HCO3-	

Figura 6.5 cattura da Aspen. (MEA-CHEM) Reazioni di equilibrio specificate nella chimica del sistema.

Oltre alle reazioni di equilibrio per le correnti sono state aggiunte le reazioni di assorbimento (MEA-RXN)(Figura 6.6) in tutti gli stadi dell'assorbitore (Figura 6.7) e in tutti gli stadi, esclusi ribollitore e condensatore, dello stripper le reazioni fortemente endotermiche di desorbimento (MEA-STP) (Figura 6.8 e Figura 6.9).

Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry
1	EQUIL	MEAH+ + H2O <--> MEA + H3O+
2	EQUIL	2,0 H2O <--> H3O+ + OH-
3	EQUIL	HCO3- + H2O <--> CO3-2 + H3O+
4	KINETIC	OH- + CO2 --> HCO3-
5	KINETIC	HCO3- --> OH- + CO2
6	KINETIC	MEA + CO2 + H2O --> MEACOO- + H3O+
7	KINETIC	MEACOO- + H3O+ --> MEA + CO2 + H2O

Figura 6.6 (cattura da Aspen). Reazioni inserite per l'assorbimento (MEA-RXN).



Figura 6.7 (cattura da Aspen). Inserimento delle reazioni nella colonna di assorbimento.

Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry
1	EQUIL	$\text{H}_2\text{O} + \text{MEA}^+\text{H} \rightleftharpoons \text{MEA} + \text{H}_3\text{O}^+$
2	EQUIL	$2,0 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
3	EQUIL	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
4	KINETIC	$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$
5	KINETIC	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$
6	KINETIC	$\text{MEA} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
7	KINETIC	$\text{MEACOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{MEA} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Figura 6.8 (cattura da Aspen). Reazioni inserite per l'assorbimento (MEA-STP).

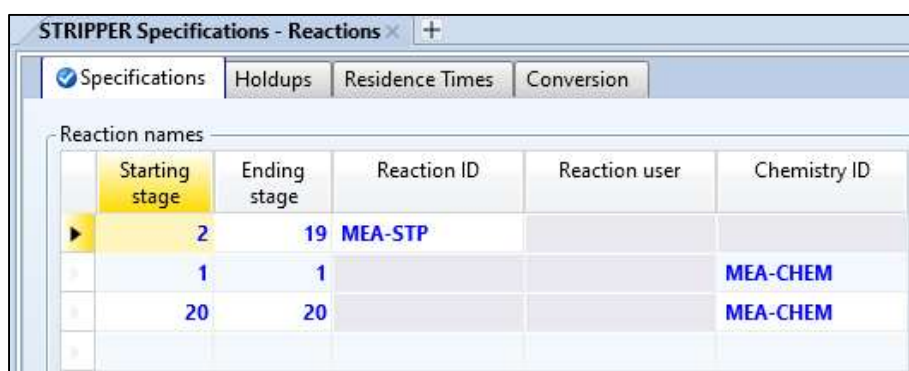


Figura 6.9 (cattura da Aspen). Inserimento delle reazioni nella colonna di desorbimento.

Ultima cosa da ricordare in questa sezione è la definizione su PROPERTY SETS di XAPP e WXAPP delle molecole che saranno accorpate così da fare delle valutazioni di frazioni molari e massiche delle correnti andando a raggruppare gli ioni con i loro composti originari.

Si è proceduto a far funzionare il processo andando a risolvere i problemi di convergenza, dei quali il principale è stato senza dubbio la convergenza dell'assorbitore in quanto si otteneva molto spesso l'errore dato dall'asciugatura degli stadi della colonna, problema risolto con una maggiorazione di circa 3 volte, rispetto ai calcoli preliminari, della corrente LEANSOL composta da MEA e H_2O . Una graduale diminuzione della corrente ha determinato la scomparsa dell'errore. La corrente LEANSOL inoltre grazie ad una DESIGN SPECIFICATION sulla colonna dell'assorbitore è stata ricalcolata per consentire una cattura della CO_2 superiore al 90% così da andare incontro alle inefficienze date dal successivo ricircolo della corrente liquida uscente dallo stripper. Infatti, una parte della CO_2 sarà sicuramente ricircolata, soprattutto sotto forma di MEACOO^- come è stato osservato dalle composizioni della corrente 4 uscente dallo stripper anche dopo diverse variazioni di

dimensioni della colonna e di parametri caratteristici. Il processo ricircolato avrà perciò bisogno della MEA calcolata in forma non reagita, senza comprendere quella già carica di CO₂.

Con le impostazioni riportate precedentemente per quanto riguarda gli “internals” della colonna di stripping e quanto riportato in tabella si è arrivati ad un consumo al ribollitore per ogni chilo di CO₂ desorbita pari a 3,7 MJ/Kg_{co2}, in linea a quanto previsto (Tabella 6.6).

Parametri e risultati ottenuti per lo stripper		
Portata di distillato	2909 kg/h	
Rapporto di reflusso	0,17	
Calore assorbito dal ribollitore	9897 MJ/h	
Calore sottratto al condensatore	-956 MJ/h	
CO ₂ desorbita	2662 kg/h	
Spesa unitaria di desorbimento	3,72 MJ/kg _{co2} (reboiler)	0,36 MJ/kg _{co2} (condenser)

Tabella 6.6 Dati e consumi dello stripper della sezione di captazione.

I consumi generali della sezione verranno poi riportati assieme ai consumi dell'intero processo in seguito.

6.2 Simulazione del processo di conversione attraverso reattore multi-tubo.

Il seguente processo (Figura 6.10) è stato definito andando a considerare come ingressi la corrente di anidride carbonica proveniente dal processo di captazione e una corrente di idrogeno proveniente dall'elettrolizzatore. Il tutto poi è stato trattato in un reattore multi-tubolare tradizionale operante ad 80 bar, inserendo le cinetiche di Graaf come viste al capitolo 5, in modo da ottenere poi metanolo con una purezza del 99,1%.

Per calcolare le spese energetiche è stato scelto di inserire la corrente di idrogeno alle condizioni di produzione a 20 bar (H₂) e poi successivamente per mezzo di un compressore multistadio (MC-201) è stato pressurizzato alla pressione richiesta. L'idrogeno prima di essere mandato alla sezione di conversione viene miscelato con la CO₂ (CO₂IN) che è stata prodotta dal processo precedente, anch'essa compressa a 80 bar, riscaldata a 250°C e introdotte in un reattore multi-tubo le cui specifiche sono state riassunte in Tabella 6.7, mentre i termini della cinetica, trasposti come quanto richiesto dal programma Aspen Plus, sono raggruppati in Tabella 6.8.

Dati reattore multi-tubo tradizionale			
Lunghezza	10 m	Temperatura	250 °C
Numero tubi	900	Pressione	80 bar
Diametro tubi	8 mm	Perdita di pressione	8 bar
Densità catalizzatore	1770 kg/m ³	Calore sottratto da utility	0,95 MW
Porosità letto	0,4		
Conversione CO ₂ singolo passaggio	20 %		

Tabella 6.7 Dati utilizzati su Aspen per simulare il reattore R-plug.

CO ₂ + H ₂ → CO + H ₂ O			CO ₂ + H ₂ → CO + H ₂ O			CO ₂ + 3H ₂ → CH ₃ OH + H ₂ O		
k	7,31E+08	-	k	26900000	-	k	436	-
n	0	-	n	0	-	n	0	-
E	123,4	KJ/mol	E	109,9	KJ/mol	E	65,2	KJ/mol
Driving force								
	term 1	term 2		term 1	term 2		term 1	term 2
CO ₂	1	0	CO	1	0	CO ₂	1	0
H ₂	1,5	-1,5	H ₂	1,5	-0,5	H ₂	1,5	-1,5
CO	0	1	CH ₃ OH	0	1	CH ₃ OH	0	1
H ₂ O	0	1				H ₂ O	0	1
Coefficienti:								
A	-6,9914	-9,0204	A	-6,09745	6,523547	A	-6,9914	3,6006
B	8106,808	10179,81	B	6988,213	1849,213	B	8106,808	5040,808
C	0	0	C	0	0	C	0	0
D	0	0	D	0	0	D	0	0
Gruppo di assorbimento (uguale per le tre reazioni)								
esponente	1							
concentrazioni	term 1	term 2	term 3	term 4	term 5	term 6		
CO ₂	0	0	0	0	1	1		
CO	0	0	1	1	0	0		
H ₂	0,5	0	0,5	0	0,5	0		
H ₂ O	0	1	0	1	0	1		
Costanti di assorbimento	term 1	term 2	term 3	term 4	term 5	term 6		
A	0	-10,384	-6,09745	-16,4815	-6,9914	-17,3754		
B	0	12569,16	6988,213	19557,37	8106,808	20675,97		
C	0	0	0	0	0	0		
D	0	0	0	0	0	0		

Tabella 6.8 Costanti delle cinetiche presentate nel formato da inserire all'interno del programma Aspen Plus, per quanto riguarda le cinetiche delle reazioni che avvengono all'interno del reattore tubolare.

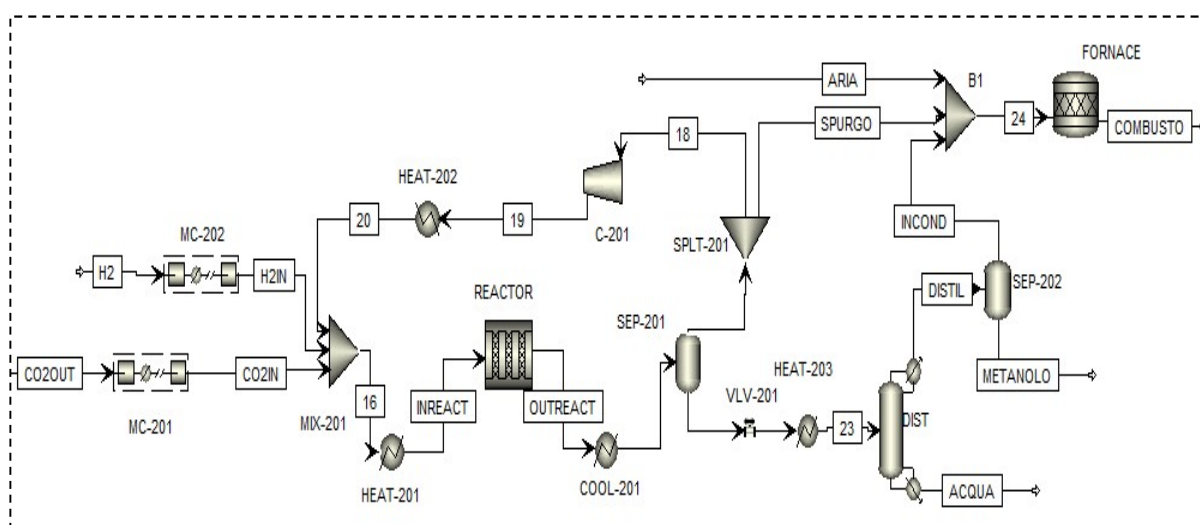


Figura 6.10 (cattura da Aspen) Diagramma del processo di conversione della CO₂ a metanolo e sua purificazione.

La corrente uscente dal reattore (OUTREACT) è stata raffreddata a 15 °C in modo da separare la maggior parte del metanolo e dell'acqua prodotti, per mezzo della loro condensazione e separazione in un separatore flash (SEP-201). La corrente vapore uscente dal separatore è stata separata in una piccola parte (0.5%) per essere spurgata e la maggior parte invece è stata ricircolata in modo da andare a convertire tutta l'anidride carbonica entrante. La corrente liquida uscente dallo stesso separatore invece è stata laminata ed inviata previo riscaldamento in una colonna di distillazione per il recupero del metanolo e la sua separazione dall'acqua, le cui caratteristiche sono state riportate in Tabella 6.9, mentre i non condensabili dello stesso ed uniti da aria e corrente di spurgo per poi essere mandati ad un combustore così da sfruttare in eventuali integrazioni il calore prodotto.

Colonna di distillazione (DIST)	
Rapporto di reflusso	3
Rapporto Distillato/ingresso	0,5 (molare)
Stadi	20 (18 piatti + condensatore + ribollitore)
Stadio ingresso	10
Altezza	11 m
Diametro	1 m
Purezza metanolo	99,6 %
Purezza acqua	99,9%

Tabella 6.9 Dati caratteristici della colonna di distillazione per la purificazione del metanolo.

6.3 Consumi del processo cumulativo tradizionale

I processi di captazione e di conversione dell'anidride carbonica sono stati una volta simulati singolarmente, uniti e simulati assieme su un unico documento Aspen in modo da poter valutare rese e consumi dell'intero processo, senza andare a fare nessuna opera di integrazione energetica, perciò apparecchiature e correnti risultano essere le stesse presentate in Figura 6.1 e Figura 6.10 I risultati sono stati presentati nelle Tabella 6.10 e Tabella 6.11.

Dati significativi del processo cumulativo	
Metanolo prodotto	1817 kg/h
CO2 captata	2662 kg/h
Resa molare processo	93,5%
Spesa energetica per unità di metanolo	7,4 KWh/kg _{MetOH} (energia termica fornita)
	-7,6 KWh/kg _{MetOH} (energia termica sottratta)
	11,5 KWh/kg _{MetOH} (energia elettrica sottratta)
Acqua consumata	5,6 m ³ /h (-1,5 m ³ /h acqua prodotta)
	3 l/kg _{MetOH} (2,3 l/kg _{MetOH} con recupero)

Tabella 6.10 Tabella riepilogativa del processo cumulativo di produzione di metanolo.

Consumi termici del processo	
Apparecchiatura	Potenza termica richiesta (KW)
Sezione di captazione	
COOL-101	-1092
COOL-102	-2513
COOL-103	-192
HEAT-101	2473
REBOILER@STRIPPER	2795
CONDENSER@STRIPPER	-266
Potenza fornita sezione di captazione	5268
Potenza sottratta sezione di captazione	-4063
Sezione di conversione	
COOL-201	-6645
HEAT-201	4216
HEAT-202	953
HEAT-203	1312
REBOILER@DIST	1065
CONDENSER@DIST	-1759
REACTOR	-948
SEP-202	603
MC-201 (3 stadi di inter-refrigerazione)	-277
MC-202 (2 stadi di inter-refrigerazione)	-187
Potenza fornita sezione di conversione	8149
Potenza sottratta sezione di conversione	-9816
Potenza termica totale fornita	13417
Potenza termica totale sottratta	-13879
Consumi elettrici del processo	
Apparecchiatura	Potenza elettrica richiesta (KW)
Sezione di captazione	
P-101	1,4
P-102	0,4
Sezione di conversione	
Elettrolizzatore	20000
MC-201	326
MC-202	271
C-201	263
Potenza elettrica totale richiesta	20862

Tabella 6.11 schema riassuntivo del processo tradizionale senza integrazioni energetiche

6.4 Integrazione energetica del processo tradizionale

Il processo fino ad ora rappresentato è stato analizzato e trasposto sul programma Aspen Energy per valutare le possibili integrazioni energetiche, tramite pinch analysis, per poter ridurre il costo energetico del processo.

Per le operazioni di integrazione sono state seguiti punti:

- Nessuna integrazione energetica con i ribollitori delle colonne;
- Nessuna integrazione energetica con i condensatori delle colonne;
- Delta T minimo di scambio 10 °C;
- Utility calda LPS a 158°C (5 bar);
- Utility fredde: -Cooling water a 28°C - 40°C (1 bar);
-Acqua glicolata a -5°C – 0°C (1 bar);
- Integrazione su scambi di almeno 300 KW;

L'analisi ottenuta riportata in Figura 6.11 ha portato le riduzioni energetiche di 8466 KW di calore fornito e quindi un'altrettanta riduzione del calore sottratto, ottenendo i nuovi consumi del processo indicati in Tabella 6.12.

Consumi termici del processo dopo integrazione energetica		
Sezione di captazione		
Potenza fornita	3298	KW
Potenza sottratta	-2767	KW
Riduzione di calore fornito	37	%
Riduzione di calore sottratto	31	%
Sezione di conversione		
Potenza fornita	1653	KW
Potenza sottratta	-2646	KW
Riduzione di calore fornito	80	%
Riduzione di calore sottratto	73	%
Processo cumulativo		
Potenza fornita	4951	KW
Potenza sottratta	-5413	KW
Riduzione di calore fornito	63	%
Riduzione di calore sottratto	61	%
Spesa termica per unità di metanolo	2,7	KWh/kg _{MetOH} (energia termica fornita)
	-3	KWh/kg _{MetOH} (energia elettrica sottratta)

Tabella 6.12 Nuovi consumi termici a valle dell'integrazione energetica.

Tranne l'integrazione delle colonne di distillazione è stato possibile integrare efficacemente tutte le correnti fredde, mentre le correnti calde non sono state tutte integrate, infatti la natura esotermica del processo ha avuto come conseguenza un maggior numero di correnti calde, rispetto a quelle fredde. Complessivamente riduzioni dell'ordine del 60% in spese energetiche sono state ottenute con la soluzione adottata.

L'integrazione inoltre ha consentito di scaldare le correnti che necessitano temperature di 250°C grazie all'uso delle correnti calde uscenti di reattore e grazie alla combustione degli spurghi, andando a evitare l'uso di oli diatermici e vapori ad alta pressione.

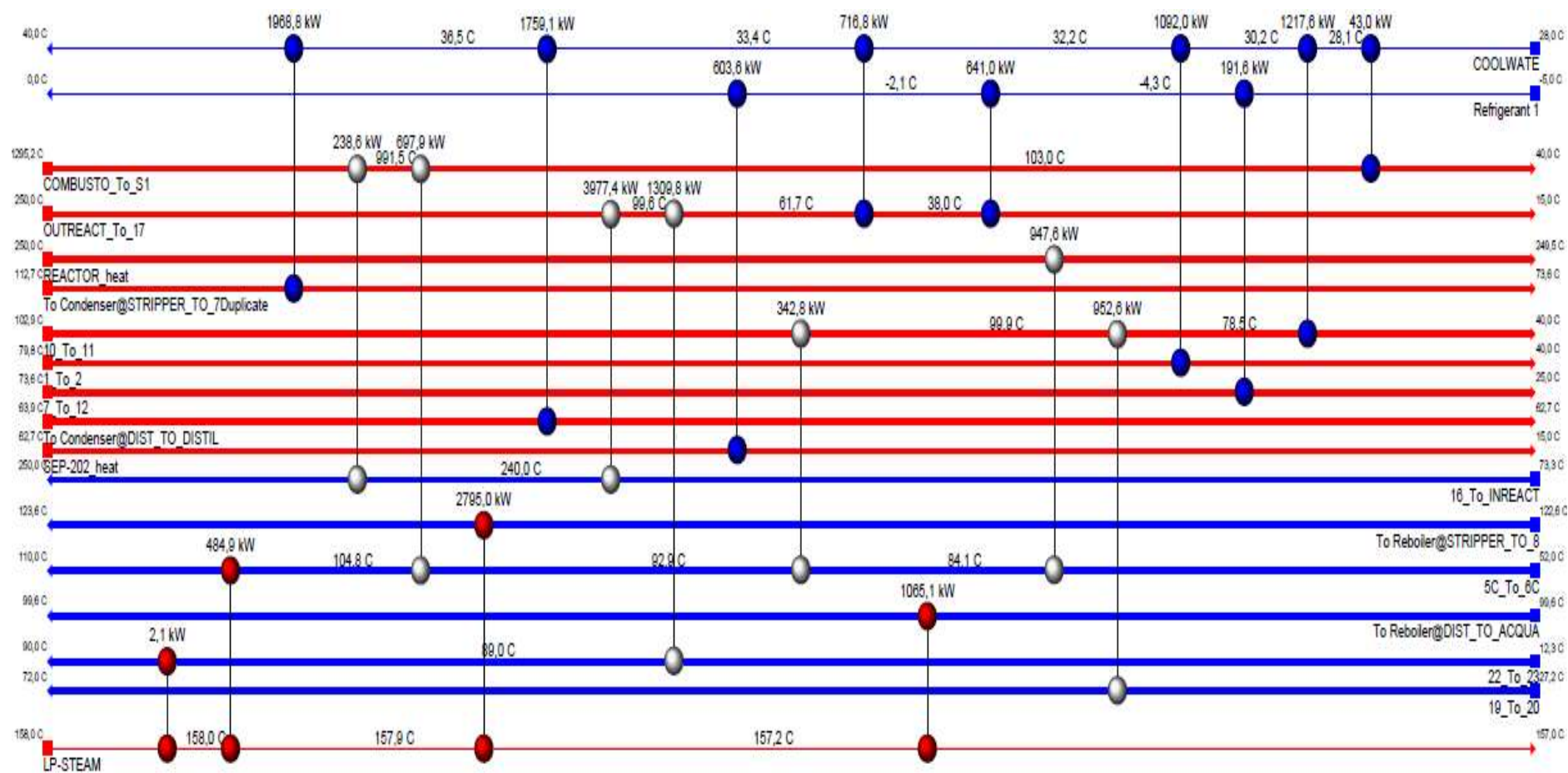


Figura 6.11 (Cattura da Aspen Energy) Schema delle integrazioni energetiche del processo cumulativo tradizionale.

6.5 Simulazione del processo di conversione attraverso un reattore a membrana.

Il processo fino ad ora presentato è stato modificato andando ad introdurre un'innovazione all'interno del processo, cioè l'adozione non più di un reattore multi-tubo tradizionale, ma di un reattore multi-tubo a membrana. Il reattore è stato modellato su matlab partendo dal modello a singolo tubo studiato al capitolo 5 e poi ampliato per quanto riguarda solo il numero di tubi in modo da poter trattare le portate del processo sotto esame.

Il reattore nella configurazione multi-tubolare è stato pensato con le caratteristiche presenti in Tabella 6.13 .

Configurazione reattoristica a membrana			
Lunghezza primo reattore	2 m	Pressione ingresso primo reattore	20 bar
Lunghezza secondo reattore	8 m	Pressione ingresso secondo reattore	P- ΔP
Numero di tubi	899	Temperatura ingresso primo reattore	200°C
Diametro dei tubi	0,07 m	Temperatura ingresso secondo reattore	200°C
Supporto membrana	α -allumina		
Tipo di membrana	2 mm	Spessore membrana	25 μm
Diametro shell	1,8 m	Tipo di membrana	Mordenite2
Efficienze del processo simulato su matlab			
	Primo reattore	Secondo reattore	Totale
Conversione della CO ₂	0,14	0,05	0,19
Resa a metanolo	0,12	0,06	0,18
Temperatura in uscita	233,5 °C	215,1 °C	-
Perdita di carico	0,47 bar	1,08 bar	1,55 bar

Tabella 6.13 Caratteristiche dei reattori multi-tubo a membrana utilizzati.

Per quanto riguarda la disposizione fisica del reattore si è pensato ad una conformazione simile ad uno shell and tube con ingresso e uscita dai due fondi della miscela reagente, mentre due bocchelli posti sul mantello avranno lo scopo di far entrare ed uscire sweep gas e permeato. Per non mescolare le due diverse correnti, inoltre si è pensato di ricorrere ad una piastra forata alle due estremità, mentre delle mezze piastre forate posizionate lungo i tubi faranno da supporto per il fascio tubiero.

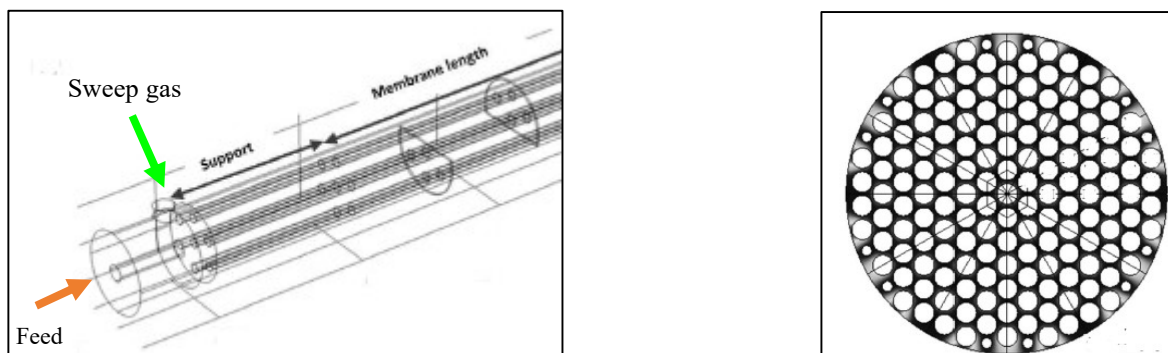


Figura 6.12 a) Dettaglio di reattore a membrana multitubo con baffles [66]; b) piastra tubiera di separazione [66].

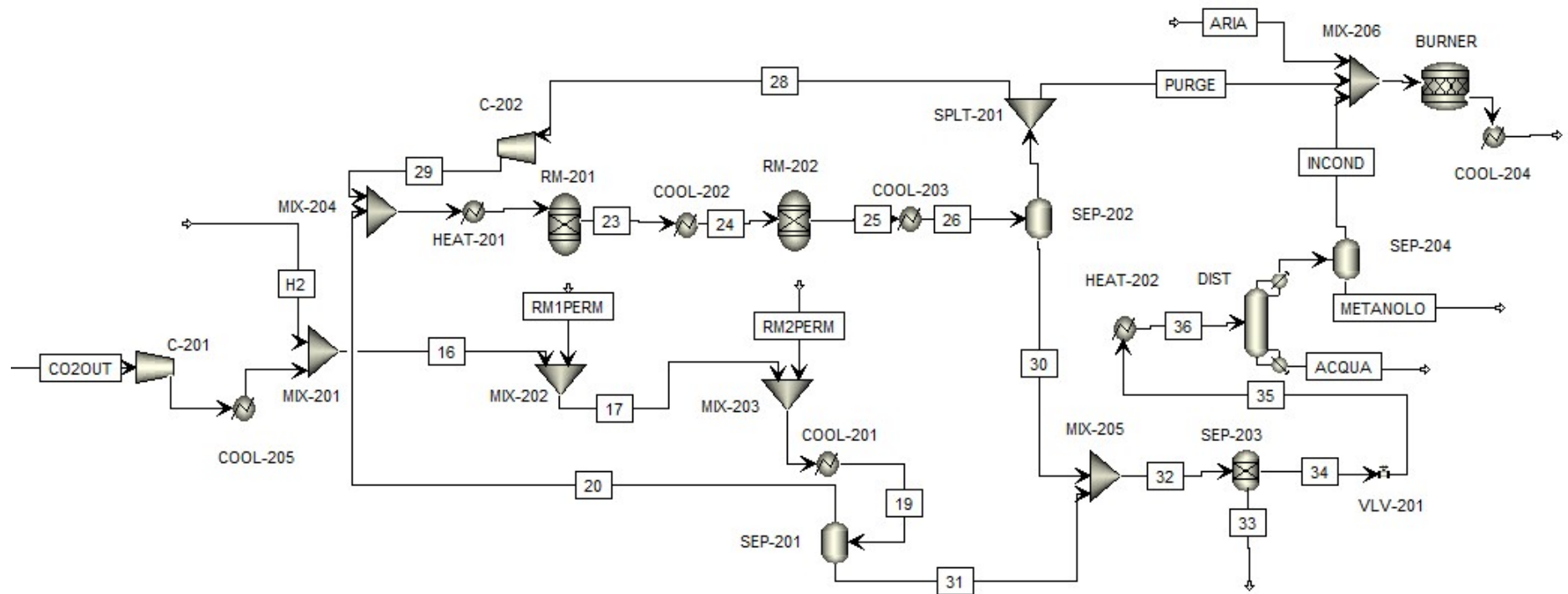


Figura 6.13 (Cattura da Aspen) Diagramma del processo di conversione a metanolo utilizzando reattori a membrana multi-tubo, mediante sfruttamento di reattori R-yeld in modo da trasportare i risultati ottenuti preliminarmente sul processo simulato su matlab.

Il processo varia da quello tradizionale solo dal punto di vista del reattore e del conseguente ricircolo, infatti la corrente di anidride carbonica captata (CO₂OUT) viene compressa, questa volta a 20 bar per mezzo di C-201 e inviata insieme all'idrogeno proveniente dall'elettrolizzatore, che questa volta non viene ulteriormente compresso, al processo di conversione. In questo caso la miscela fresca reagente con la funzione di SWEEP GAS viene inviata nello shell del primo reattore a membrana (RM-201) dove riceve il permeato (RM1PERM) e successivamente dal secondo reattore (RM-202) riceve la seconda parte di gas permeati (RM2PERM). La miscela così ricca di permeato viene raffreddata e separata in SEP-201 così da separare la maggior parte della miscela normalmente liquida di metanolo e acqua. Una volta separati, il gas, unito al ricircolo del reattore (29), viene scaldato ed immesso (16) nel primo reattore, da cui esce sotto forma di retentato per essere poi raffreddato in (COOL-202) prima di poter essere immesso nel secondo reattore, da cui esce nuovamente sotto forma di retentato (25), raffreddato e separato dalla frazione liquida (SEP-202). Da questo punto il processo è lo stesso del processo tradizionale, infatti la frazione vapore uscente dallo stesso separatore viene spurgata in piccola parte (0,5%) e poi ricircolata al primo reattore. Il Liquido uscente invece dal separatore viene inviato al processo di purificazione per ottenere il metanolo al 99.6%.

Il processo è stato simulato in modo per poter andare a trasporre quanto simulato su matlab, nel modo più simile possibile su Aspen. La soluzione che si è resa più adatta è stato l'uso dei reattori presenti R-YELD (Tabella 6.14) in quanto sono un modello che permettono di inserire le rese massiche dei diversi composti entranti, all'uscita del reattore stesso, in questo modo i risultati trovati in precedenza sono stati trasposti. Un errore di circa l'1% ha causato una portata di metanolo uscente maggiore del previsto, perciò un separatore ideale (SEP-203) ha consentito di riportarci ai risultati corretti. L'errore delle portate comunque non è tale da causare grandi variazioni che possano andare ad interferire sulle analisi energetiche della sezione.

Dati R-YELD per i reattori a membrana		
Parametro	RM-301	RM-302
T uscita °C	233,5	215,1
P uscita °C	19,5	18,5
Resa molare CH ₃ OH	0,02501	0,035
Resa molare H ₂ O	0,0236	0,033
Resa molare CO ₂	0,1364	0,139
Resa molare CO	0,0255	0,02
Resa molare H ₂	0,7894	0,773

Tabella 6.14 Raccolta dei dati inseriti su Aspen per simulare i reattori a membrana per mezzo dei modelli R-Yeld.

6.6 Consumi del processo cumulativo con reattore a membrana

Anche in questo caso si è riportato una raccolta dei dati significativi del processo complessivo di captazione e conversione della CO₂ impiegando al posto del reattore tradizionale, due reattori inter-refrigerati multi-tubolari a membrana (Tabella 6.15), mentre in Tabella 6.17 sono stati raccolte tutte le spese energetiche, termiche ed elettriche, del processo.

Dati significativi del processo cumulativo	
Metanolo prodotto	1833 kg/h
CO ₂ captata	2662 kg/h
Resa molare processo	94,5%
Spesa energetica per unità di metanolo	6 KWh/kg _{MetOH} (energia termica fornita)
	-7,6 KWh/kg _{MetOH} (energia termica sottratta)
	11,1 KWh/kg _{MetOH} (energia elettrica sottratta)
Acqua consumata	5,6 m ³ /h (-1,2 m ³ /h acqua prodotta)
	3 l/kg _{MetOH} (2,4 l/kg _{MetOH} con recupero)

Tabella 6.15 Dati significativi del processo cumulativo di captazione e conversione della CO₂ usando reattori a membrana inter-refrigerati.

Consumi termici del processo	
Apparecchiatura	Potenza termica richiesta (KW)
Sezione di captazione	
COOL-101	-1092
COOL-102	-2513
COOL-103	-192
HEAT-101	2473
REBOILER@STRIPPER	2795
CONDENSER@STRIPPER	-266
Potenza fornita sezione di captazione	5268
Potenza sottratta sezione di captazione	-4063
Sezione di conversione	
COOL-205	-201
COOL-201	-280
COOL-202	-507
COOL-203	-3957
HEAT-201	3361
HEAT-202	1320
REBOILER@DIST	982
CONDENSER@DIST	-1684
SEP-204	-561
Potenza fornita sezione di conversione	5663
Potenza sottratta sezione di conversione	-7190
Potenza termica totale fornita	10931
Potenza termica totale sottratta	-11253

Tabella 6.16 Consumi termici del processo di captazione e di conversione con uso di membrana, senza integrazioni energetiche.

Consumi elettrici del processo	
Apparecchiatura	Potenza elettrica richiesta (KW)
Sezione di captazione	
P-101	1,4
P-102	0,4
Sezione di conversione	
Elettrolizzatore	20000
C-201	215
C-202	106
Potenza elettrica totale richiesta	20321

Tabella 6.17 Consumi elettrici del processo di captazione e di conversione con uso di membrana.

6.7 Integrazione energetica del processo cumulativo con reattori a membrana.

Per questa nuova configurazione del processo si è di nuovo proceduto analizzando con il programma Aspen Energy le possibili integrazioni energetiche.

Per le operazioni di integrazione sono stati seguiti i seguenti punti:

- Nessuna integrazione energetica con i ribollitori delle colonne;
- Nessuna integrazione energetica con i condensatori delle colonne;
- Delta T minimo di scambio 10 °C;
- Utility calda LPS a 158°C (5 bar);
- Utility fredde: -Cooling water a 28°C - 40°C (1 bar);
-Acqua glicolata a -5°C – 0°C (1 bar);
- Integrazione su scambi di almeno 300 KW;

L'analisi ottenuta riportata in Figura 6.11 ha portato le riduzioni energetiche di 6416 KW di calore fornito e quindi un'altrettanta riduzione del calore sottratto, ottenendo i nuovi consumi del processo indicati in Figura 6.15.

Tranne l'integrazione delle colonne di distillazione è stato possibile integrare efficacemente tutte le correnti fredde, mentre le correnti calde non sono state tutte integrate, infatti l'esotermicità del processo ha avuto come conseguenza un maggior numero di correnti calde, rispetto a quelle fredde. Complessivamente riduzioni poco inferiori al 60% in spese energetiche sono state ottenute con questa soluzione.

L'integrazione inoltre ha consentito di raggiungere le temperature maggiori, di 200°C grazie all'integrazione delle correnti più calde uscenti dal reattore e grazie al calore prodotto dalla combustione degli spurghi, senza dover andare ad usare perciò vapori a media pressione per fornire i calori necessari.

Il grado di integrazione è inoltre confermato dalla curva composita Figura 6.14 calcolata per mezzo di Aspen Energy per un delta T di 10°C.

Consumi termici del processo dopo integrazione energetica		
Sezione di captazione		
Potenza fornita	2795	KW
Potenza sottratta	-1265	KW
Riduzione di calore fornito	47	%
Riduzione di calore sottratto	69	%
Sezione di conversione		
Potenza fornita	1720	KW
Potenza sottratta	-3575	KW
Riduzione di calore fornito	70	%
Riduzione di calore sottratto	51	%
Processo cumulativo		
Potenza fornita	4515	KW
Potenza sottratta	-4840	KW
Riduzione di calore fornito	59	%
Riduzione di calore sottratto	57	%
Spesa termica per unità di metanolo	2,46	KWh/kg _{MetOH} (energia termica fornita)
	-2,6	KWh/kg _{MetOH} (energia elettrica sottratta)

Tabella 6.18 Nuovi consumi termici a valle dell'integrazione energetica.

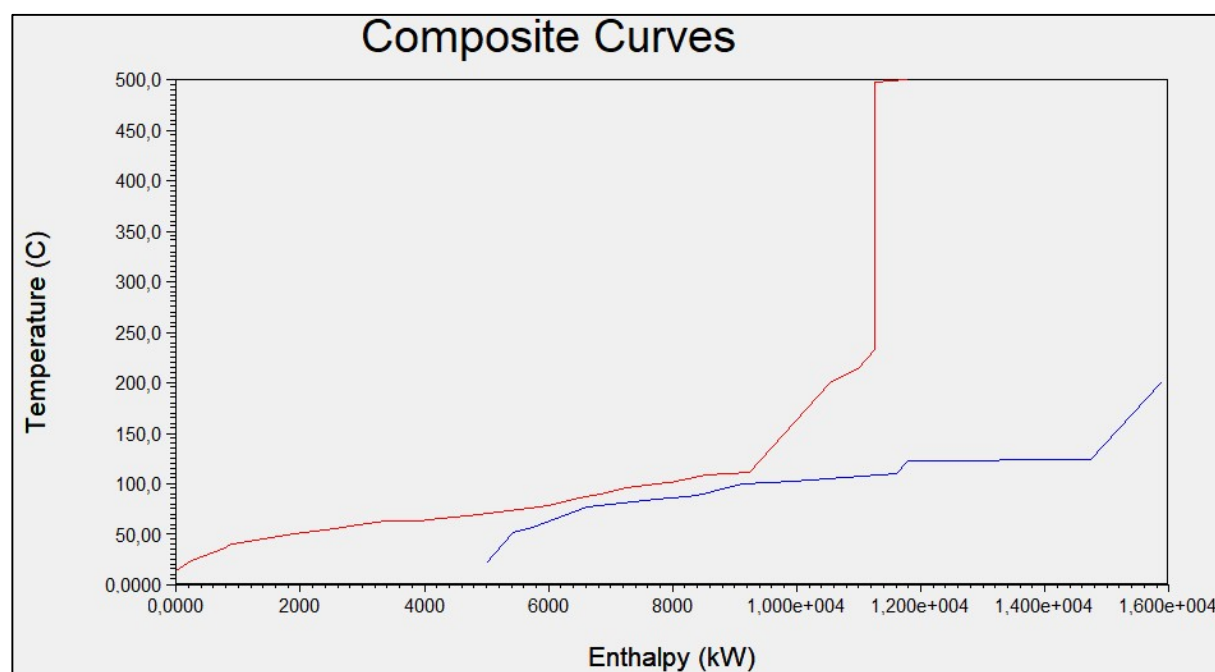


Figura 6.14 Grafico della curva composta, calcolata tramite il software Aspen Energy, con un delta T di 10°C.

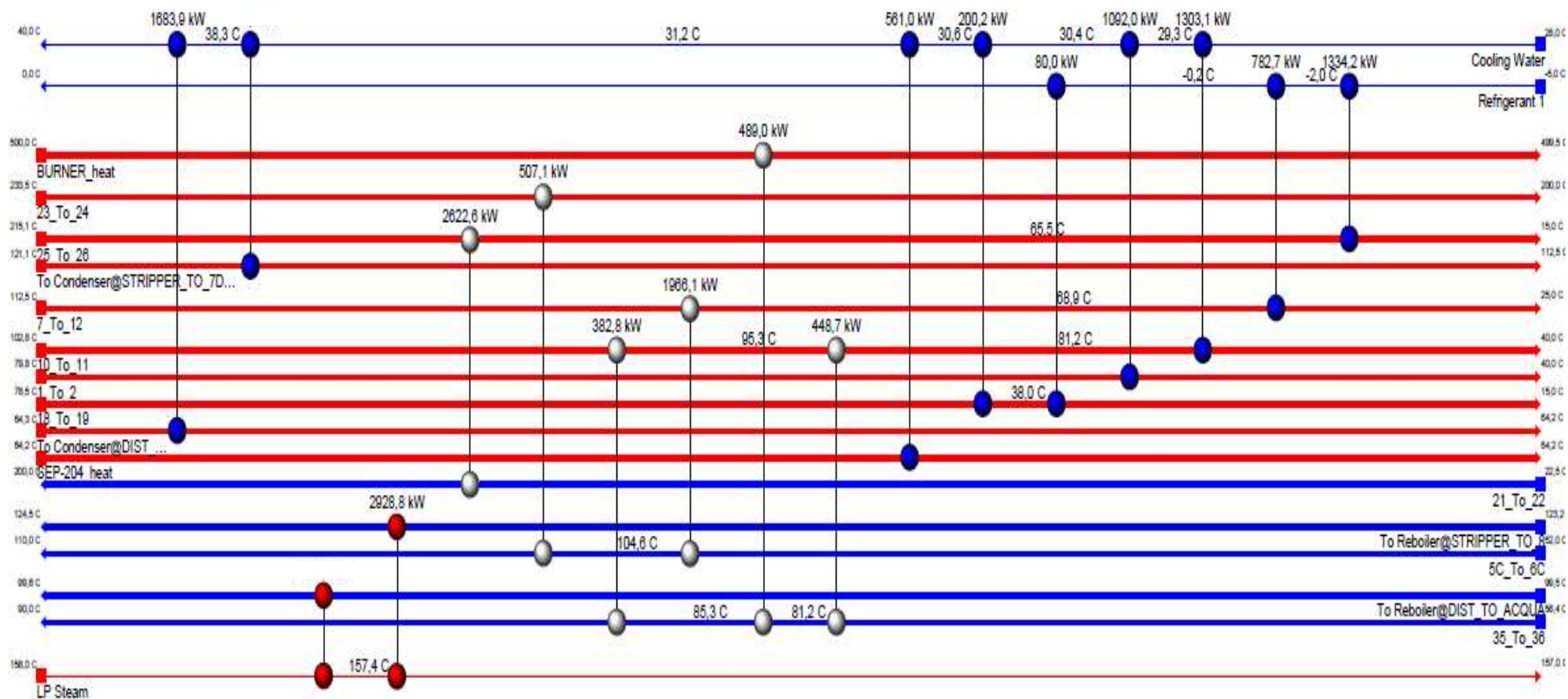


Figura 6.15 (Cattura da Aspen energy) Grafico delle integrazioni per il processo cumulativo di captazione e conversione nel caso di utilizzo di reattori a membrana inter-refrigerati

7. Confronto tra i consumi del processo tradizionale e a membrana

In questo capitolo si è deciso di andare a mettere a confronto i consumi del processo studiato nella configurazione tradizionale e quello con la configurazione a membrana. Data la leggera differenza di produttività risultata si è scelto di riportare i risultati in termini di spese unitarie per kg di metanolo (Tabella 7.1).

Confronto tra processo tradizionale e a membrana per kg di metanolo prodotto			
	Processo a membrana	Processo tradizionale	Differenza
Calore fornito	2,46 KWh/ 8.88 MJ	2,7 KWh/ 9.72 MJ	0,24 KWh 0,864 MJ
LPS (5 bar, 152°C) (0,58 KWh/kg(vapore))	4,22 Kg	4,66	0,44 Kg
Calore sottratto	-2,6 KWh/ -9.36 MJ	-3 KWh/ -10.8 MJ	0,4 KWh 1,44 MJ
Cooling water (1 bar, in 28°C- out 40°C) (0,014 KWh/kg (acqua))	133 kg	158	25 kg
Acqua glicolata (1 bar, in -5°C - out 0°C) (0,006 KWh/kg (refrig.))	123 kg	132	9 kg
Energia elettrica	11 KWh	11,5 KWh	0,5 KWh
Acqua consumata (elettrolisi)	3 l	3 l	0

Tabella 7.1 Confronto tra i consumi dei due processi studiati

Una volta definiti i consumi è stato valutato un costo delle utility e prezzo delle materie prime (Tabella 7.2), in modo da valutare la differenza di costo per unità di metanolo prodotto nei due diversi processi, per quanto riguarda le risorse utilizzate nel processo.

Prezzi considerati per le utility e materie prime	
LPS (5 bar, 152°C)	0,0146 €/MJ
Cooling water (1 bar, in 28°C- out 40°C)	0,1 €/ton
Acqua glicolata (1 bar, in -5°C - out 0°C)	0,2 €/ton
Energia Elettrica rete	60 €/MWh
Energia Elettrica rinnovabile	0 €/MWh – 30 €/MWh
Acqua distillata	3 €/m3
Ossigeno	150 €/ton
Metanolo	500 €/ton

Tabella 7.2 Costi delle risorse impiegate.

Confronto del costo per la produzione di una tonnellata di metanolo.		
	Processo a membrana	Processo tradizionale
Metanolo	+500 €	+500 €
Ossigeno	+265 €	+267
LPS (5 bar, 152°C) (0,58 KWh/kg(vapore))	-129 €	-143 €
Cooling water (1 bar, in 28°C- out 40°C) (0,014 KWh/kg (acqua))	-13 €	-16 €
Acqua glicolata (1 bar, in -5°C - out 0°C) (0,006 KWh/kg (refrig.))	-25€	-26€
Energia elettrica se presa da RES	-660 €	-690 €
Acqua consumata (elettrolisi)	-9 €	-9 €
TOT	Energia da rete	-71 €/ton _{metOH}
	Energia rinnov. 30 €/MWh	+228 €/ton _{MetOH}
	Energia rinnov. a costo 0	+573 €/ton _{MetOH}

Tabella 7.3 Costi di materie prime ed utility per la produzione di una tonnellata di metanolo

Il processo come era facile intuire risulta negativo, solo considerando le spese vive del processo, soprattutto per l'alto costo dell'energia se venisse comprata dalla rete, mentre se venisse prodotta da fonti rinnovabili di proprietà di chi produrrebbe il metanolo queste spese si appiattirebbero, anche se costi di costruzione e manutenzione andrebbero calcolati con un più dettagliato studio.

Un ultimo grafico interessante può essere visto in dove si sommano le richieste energetiche per la produzione di metanolo, prendendo spunto da quanto fatto da [3] per diversi E-FUEL e per questo ci si è riferiti a 1 litro di diesel equivalente, cioè come visto al capitolo 4 rappresenta 2,27 litri o 1,79 kg di metanolo.

Per quanto riguarda le conversioni e gli stoccaggi energetici attraverso il processo in questione alcune definizioni di efficienze possono essere prese in considerazione.

La η_{LHV} rappresenta quanta della energia stoccata nell'idrogeno può essere al massimo trasportata nel nostro e-fuel di interesse, considerando rese massime, senza considerare le inefficienze dell'impianto.

$$\eta_{LHV} = \frac{\dot{m}_{fuel} LHV_{metanolo}}{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2}} = 88\% \quad (7.1)$$

Essa sta a significare che l'88% dell'energia può essere immagazzinata, il restante verrà perso per produzione dell'acqua come sottoprodotto. Esso inoltre non dipendendo dal processo è uguale sia per la via a membrana che per la via tradizionale.

L'efficienza power-to-liquid del processo invece è definita come il rapporto tra l'energia immagazzinata nel e-fuel e tutta l'energia spesa per ottenerlo (7.2 e 7.3).

$$\eta_{PTL}(membrana) = \frac{\dot{m}_{fuel} LHV_{metanolo}}{\frac{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2}}{\eta_{H_2}} + P_{plant}} = 50 \% \quad (7.2)$$

$$\eta_{PTL}(tradizionale) = \frac{\dot{m}_{fuel} LHV_{metanolo}}{\frac{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2}}{\eta_{H_2}} + P_{plant}} = 48\% \quad (7.3)$$

In cui l'efficienza dell'elettrolizzatore è stata presa dell'ordine del 70%, mentre del sistema di elettrolisi del 60% considerando 4,9 KWh per ogni Nm3 di H2 prodotto.

Un incremento del 2% dell'efficienza power-to Fuel è stato osservato utilizzando la configurazione a membrana.

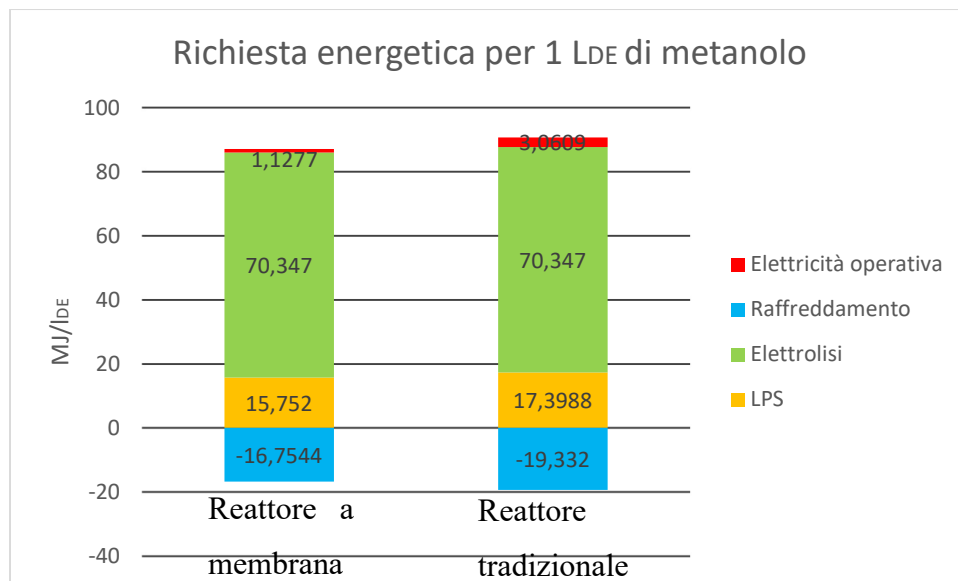


Figura 7.1 Richiesta energetica per un litro di diesel equivalente di metanolo, cioè 1,79 kg di metanolo nei due casi studiati.

Infine, per dare un'idea pratica per quanto riguarda il risparmio di benzina, il suo combustibile più affine, considerando una resa del 60% rispetto alla benzina poiché in città un consumo di 12,5 km/l diventa di 7,4 km/l a metanolo [5] avremo che da 20 MWe otterremo 1834 kg/h di metanolo, pari a 2316 l/h con una capacità energetica di 36,6 GJ/h (10,2 MWth), capaci di sostituire il consumo di 1390 l_{benzina}/h, pari a 11,2 Mln di litri all'anno, pari ad azzerare il consumo di 7000 auto con un consumo di 20000 km/anno ciascuna. Questo si traduce oltre al minore sfruttamento, anche ad una emissione di 560 t/CO₂ anzi che 18760 t/CO₂, grazie alla minor produzione di CO₂ da parte del metanolo e della captazione fatta a monte del processo (Considerati 4 g_{co2}/km netti per il metanolo e 143g_{co2}/km [2]).

8. Conclusioni

Il processo definito nel corso del processo di tesi si è visto rivolto ad un processo presente su grande scala in ambito mondiale, grazie al fabbisogno sempre crescente di metanolo, ma sfruttato utilizzando syngas principalmente derivante da reforming del gas naturale che ne consentono bassi costi per l'ottenimento diretto dei reagenti chiave del processo CO₂ e H₂. In un'ottica sostenibile e rinnovabile del processo, senza impiego di combustibili fossili la via proposta con captazione della CO₂ e idrogeno prodotto per mezzo dell'elettrolisi è l'unica via percorribile, a discapito però di maggiori costi e di maggiore complessità. Dati i costi del processo tradizionale la nuova soluzione impiegante un reattore a membrana si è mostrata efficiente dal punto di vista processistico, con rese simili al processo tradizionale, ma con diminuzioni di oltre il 60% per la spesa elettrica operativa, grazie alla diminuzione delle spese di compressione dei gas impiegati. Una riduzione del calore assorbito del 10% è stata inoltre osservata per il processo a membrana insieme ad una riduzione del 15% del calore sottratto. Il tutto tradotto in un 2% di incremento dell'efficienza power-to-fuel.

Le riduzioni energetiche del processo si ripercuotono però su un aumento di complessità del processo, che però consente di far svolgere lo stesso processo a pressioni decisamente inferiori, con conseguente miglioramento dal punto di vista della sicurezza, e in ottica autorizzativo, ma senza subire svantaggi dal punto di vista produttivo.

Dato l'aumento negli ultimi anni delle pubblicazioni in materia di reattoristica a membrana e dal continuo studio e sviluppo di materiali maggiormente compatibili per la costruzione della membrana, sicuramente modellazioni più accurate del processo in questione tramite modelli bidimensionali potranno sicuramente fornire dettagli aggiuntivi sul processo intensificato, accompagnati da prove sperimentali soprattutto a taglie maggiori di quelle presenti in letteratura, il tutto accompagnato da una continua ricerca di materiali più performanti per la produzione delle membrane.

9. Appendice

9.1 Convergenza del processo di captazione della CO₂

La simulazione della sezione di captazione andava in errore per colpa di assorbitore e stripper, una soluzione è stata trovata con il seguente procedimento:

- Selezionare una delle alternative a “Standard” dal menu a tendina “Convergence” nella scheda “Configuration” del blocco “RadFrac” scelto. La scelta “Custom”, con le sue impostazioni di default è risultata quella ottimale. (Figura 9.1)

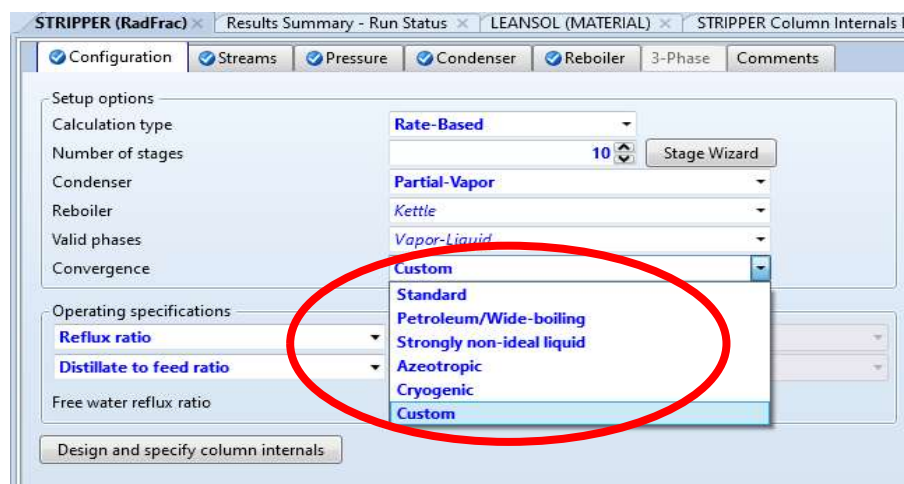


Figura 9.1 (Cattura da Aspen Plus) Passaggio per la convergenza delle RadFrac con metodo Amines.

- Simulare.
- (Solo per il blocco rappresentante l'assorbitore) Aprire il tool “Convergence” nella cartella “Convergence” del nostro blocco e sulla scheda “Advanced” selezionare “Absorber YES”. Una volta portato a convergenza si può riportare anche “Absorber NO” se si trovassero problemi nelle simulazioni successive. (Figura 9.2)

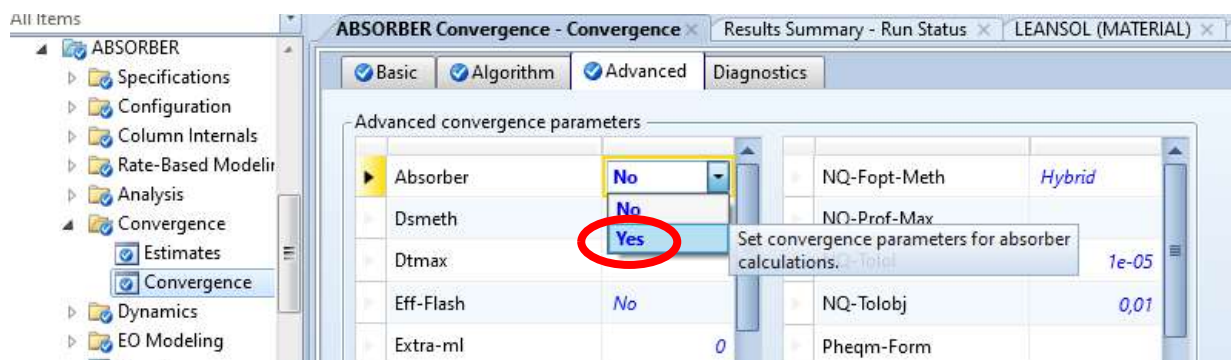


Figura 9.2 (Cattura di Aspen Plus) Passaggio per la convergenza del metodo Amines per l'assorbitore.

- Simulare e poi riportare nel menu a tendina la scelta “Standard”.
- Simulare nuovamente senza resettare mai.

Con questo procedimento si è riuscito a fornire gradualmente risultati più precisi al programma da riutilizzare ad ogni simulazione, fino a portare alla corretta convergenza.

Oltre ai sopracitati non si sono riscontrati né problemi di convergenza particolari, né scostamento dai risultati attesi. E’ stato riscontrato però il ripetitivo warning sulle proprietà, che non ha causato nessun problema, ma che veniva visualizzato sul “Control panel”.

*** Summary of Simulation Errors ***			
	Physical Property	System	Simulation
Terminal Errors	0	0	0
Severe Errors	0	0	0
Errors	0	0	0
Warnings	80	0	0
* WARNING IN PHYSICAL PROPERTY SYSTEM			
THE AMINE CONCENTRATION OF 40.0 WEIGHT PERCENT IS OUTSIDE THE VALID			
RANGE OF 5.0 TO 40.0 WEIGHT PERCENT. THE AMINES OPTION SET WILL			
NOT BE USED. CHAO-SEADER MODELS ARE USED INSTEAD.			

Lista dei simboli

a	Area specifica	m^2/m^3
C_p	Calore specifico	$\text{J}/\text{mol}/\text{K}$
C_i	Concentrazione molare del composto i-esimo	mol/m^3
D_p	Diametro particelle di catalizzatore	m
D/F	Rapporto di portate distillato/ingresso molare	-
$E_{A,i}$	Energia di attivazione della reazione i-esima	J/mol
f_i	Fugacità del composto i-esimo	bar
F_i	Portata molare del componente i-esimo	mol/h
F_t	Portata molare complessiva	mol/h
φ	Frazione vaporizzazione	-
$F_{\text{spurgo-ret}}$	Portata spurgata su linea retentato	mol/h
$F_{\text{spurgo-ret}}$	Portata ricircolata su linea retentato	mol/h
J_i	Flusso molare attraverso la membrana	$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$
k_m	Coefficiente di trasporto attraverso la membrana	m/s
k_j	Fattore cinetico della reazione j-esima	$\text{mol}/\text{s}/\text{kg}/\text{bar}$
K_j^{eq}	Costante di equilibrio della reazione j-esima	$1/\text{bar}$
K_{rip}	Costante di ripartizione del composto i-esimo	-
K_i	Costante di assorbimento del composto i-esimo	$1/\text{bar}$
L	Lunghezza reattore	m
LHV	Potere calorifico inferiore	MJ/kg
m	massa	kg
m	Portata massica	kg/h
n	Numero di moli	mol
$M.M.$	Massa molare	Kg/kmol
r_j	Velocità della reazione j-esima	$\text{mol}/\text{h}/\text{kg}_{\text{cat}}$
P_{plant}	Potenza elettrica richiesta dall'impianto	kW
P_0	Pressione ingresso reattore	bar
p_i	Pressione parziale del composto i-esimo	bar
p_i'	Pressione parziale del composto i-esimo nel lato mantello	bar
P_i	Permeabilità del composto i-esimo	$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}/\text{bar}$
$P_{v,i}$	Tensione di vapore del composto i-esimo	bar
Q_i	Portata molare del componente i-esimo nel mantello	mol/h
R	Costante dei gas perfetti	$\text{J}/\text{mol}/\text{K}$
RR	Rapporto di reflusso molare	-
R_1	Raggio interno alla membrana	m
R_i	Portata molare del composto i-esimo attraverso la membrana	$\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$
Re_{impac}	Numero di reynolds per letti impaccati	-
T_p	Temperatura permeato	$^{\circ}\text{C}$
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$

u	Velocità superficiale miscela	m/s
u_g	Velocità superficiale del gas	m/s
U	Coefficiente globale di scambio termico	W/m ² /K
V	Volume	m ³
x_i	Frazione molare liquida del composto i-esimo	-
y_i	Frazione molare gassosa del composto i-esimo	
Z	Lunghezza caratteristica	m
ΔH	Entalpia di reazione molare	KJ/kmol
ΔP	Perdita di carico	bar
$\varepsilon_{\text{letto}}$	Porosità del letto	-
ρ_{cat}	Densità del catalizzatore	Kg/m ³
ρ_{letto}	Densità del catalizzatore	Kg/m ³
μ_g	Viscosità del gas	Pa*s
v_i	Coefficiente stechiometrico del composto i-esimo	-
η_{PTL}	Efficienza power-to-liquid	-
η_{H2}	Efficienza produzione dell'idrogeno	-

Bibliografia

- [1] T. FRONTIER ECONOMICS, «International Aspects of a Power-to-X Roadmap.,» 18 ottobre 2018. [Online]. Available: <https://www.frontier-economics.com/media/2642/frontier-int-ptx-roadmap-stc-12-10-18-final-report.pdf>.
- [2] M. Yugo, «A look into the role of e-fuels in the transport system in europe (2030-2050),» *Concawe Review*, vol. XXIX, n. 1, pp. 4-22, 2019.
- [3] S. Schemme, J. L. Breuer, M. Koller, S. Meschede, F. Walman, R. C. Samsun, R. Peters e D. Stolten, «H₂-based synthetic fuels: A techno-economic compatison of alchol, ether and hydrocarbon production,» *Internation Journal of Hydrogen Energy*, 2019.
- [4] G. A. Olah, A. Goeppert e G. K. S. Prakash, «Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons,» *JOC perspective*, vol. 74, n. 2, pp. 487-498, 2009.
- [5] «Methanol Institute,» [Online]. Available: www.methanol.org. [Consultato il giorno 30 01 2021].
- [6] G. Bozzano e F. Manenti, «Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies,» *Progress in Energy and combustion Science*, n. 56, pp. 71-105, 2016.
- [7] F. Gallucci, L. Paturzo e A. Basile, «An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor,» *CHemical engineering and processing*, n. 43, pp. 1029-1036, 2004.
- [8] G. H. Graaf, E. Stamhuis e A. A. C. M. Beenackers, «Kinetics of low-pressure methanol synthesis,» *Chemical Engineering Science*, vol. 43, n. 12, pp. 3185-3195, 1988.
- [9] RSE, «Idrogeno: Un vettore energetico per la decarbonizzazione,» 2021.

- [10] IEA, «The future of Hydrogen - Seizing Today's Opportunities,» 2019.
- [11] R. Pirone, *Materiale didattico del corso di Chimica Industriale*, Politecnico di Torino, 20017.
- [12] K. Scott, «Introduction to electrolysis, electrolyzers and Hydrogen production,» *Energy and Environment Series*, n. 25, p. capitolo 1, 2020.
- [13] M. Lehner, *Power-to-gas: Technology and business Models*, Springer, 2014.
- [14] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt e K. Bonhoff, «Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC): Assesment based on chemical and economics properties,» *International Journal Of Hydrogen Energy*, n. 44, pp. 6631-6654, 2019.
- [15] S. M. Al-Fattah, M. F. Barghouty, G. Bureau, B. O. Dabbousi, S. Fillavier e P. Le thiez, *Carbon capture and storage: Technologies, Policies, Economics, and Implementation Strategies*, Bruxel: Taylor and Francys group, 2011.
- [16] A. Ćwik, «PHD thesys: ADVANCED CARBON CAPTURE AND STORAGE TECHNOLOGIES,» AGH University of Science and Technology, Cracovia, 2019.
- [17] M. Nicolas, R. Chauvy e S. Mouhoubi, «Alternative Production of Methanol from industrial CO₂,» *Renewable Energy*, n. 146, pp. 1192-1203, 2020.
- [18] M. Stern, «Thesys: Electrochemically-Mediated Amine Regeneration for Carbon Dioxide Separations,» Massachusetts Institute of Technology, 2013.
- [19] L. E. Oi e S. H. P. Kvam, «Comparison of energy consumption for different CO₂ absorption configurations using different simulation tools,» *Energy Procedia*, n. 63, pp. 1186-1195, 2014.
- [20] F. A. Tobiesen, O. Juliussen e H. F. Svendsen, «Experimental validation of a rigorous desorber model for post-combustion capture,» *hemical Engineering Science*, n. 63, pp. 2641-2656, 2008.

- [21] R. Notz, H. P. Mangalapally e H. Hasse, «Post combustion CO₂ capture by reactive absorption: pilot plant description and results of systematic studies with MEA,» *Int. J. Greenh. Gas Control*, n. 6, pp. 84-112, 2012.
- [22] E. N. Flo, H. Knuutila, H. M. Kvamsdal e M. Hillestad, «Dynamic model validation of the post combustion CO₂ absorption process,» *Int. J. Greenh. Gas Control*, n. 41, pp. 127-141, 2015.
- [23] D. Pinto, H. Knuutila, G. Fytianos, G. Haugen, T. Hejdell e H. F. Svendsen, «Co₂ post combustion capture with a phase change solvent, Pilot Plant Campaign,» *Int. J. Greenh. Gas Control*, n. 31, pp. 153-164, 2014.
- [24] M. T. Ho e D. Wiley, «Chapter 28: Liquid absorbent-based post-combustion CO₂ capture in industrial processes,» in *Absorption-based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*, Sydney, Wiley, 2016, pp. 711-756.
- [25] M. C. Stern, F. Simeon, H. Herzog e T. A. Hatton, «Post-combustion carbon dioxide capture using electrochemically mediated amine regeneration,» *Energy and Environmental Science*, n. 6, pp. 2505-2517, 2013.
- [26] M. Wang, H. J. Herzog e T. A. Hatton, «CO₂ capture using electrochemically mediated amine regeneration,» *Industrial and engineering chemistry research*, vol. 15, n. 59, pp. 7087-7096, 2020.
- [27] F. Gallucci e A. Basile, «A theoretical analysis of methanol synthesis from CO₂ and H₂ in a ceramic membrane reactor,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n. 32, pp. 5050-5058, 2007.
- [28] K. Hochloefl, G. Ertl, H. Knozinger e J. Weitkamp, *Steam reforming handbook of heterogeneous catalysis*, Weinheim: Wiley, 1997.
- [29] F. Gallucci, A. Basile e F. Dalena, *Methanol. Chapter 18: Inorganic membrane reactors for methanol synthesis*, Amsterdam: Elsevier, 2018.

- [30] North-CCU-Hub, [Online]. Available: <https://northccuhub.eu/north-c-methanol/>. [Consultato il giorno 14 03 2021].
- [31] MefCO₂ partners, «MefCO₂ - Metahnol fuel from CO₂,» [Online]. Available: <http://www.mefco2.eu>. [Consultato il giorno 14 03 2021].
- [32] CRI, «Carbon recycling Internation Projects,» [Online]. Available: <http://carbonrecycling.is/project>. [Consultato il giorno 14 03 2021].
- [33] IRENA and Methanol Institute, «Renewable Methanol,» 2021.
- [34] G. Graaf, H. Scholtens, E. Stamhuis e A. Beenackers, «Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis,» *Chemical Engineering Science*, n. 45, pp. 773-783, 1990.
- [35] F. Calogero, «Tesi: Methanol synthesis through CO₂ hydrogenation: reactor and proces modelling,» Politecnico di Torino, 2018.
- [36] K. Atsonios e K. D. Panopoulos, «Thermocatalytic CO₂ Hydrogenation for methanol and ethanol production: Process improvements,» *Internation journal of Hydrogen Energy*, n. 41, pp. 792-806, 2016.
- [37] N. Gandolfo, «Tesi: Modellazione di un reattore per la sintesi del metanolo via idrogenazione della CO₂,» Politecnico di Torino, 2020.
- [38] A. Kiss, J. J. Pragt, H. J. VOS, G. Bargeman e M. T. De Groot, «Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation,» *Chemical Engineering Journal*, n. 284, pp. 260-269, 2016.
- [39] H. S. Fogler, *Elements of Chemical reaction engineering* 5th Ed, Prentice-hall, 2016.
- [40] S. Kulprathipanja, *Reactive Separation Process*, Londra: Taylor & Francis, 2001.
- [41] R. P. W. J. Stris, S. Stucki e M. Wiedorn, «A membrane reactor for methanol synthesis.,» *Journal of Membrane Science*, n. 113, pp. 93-100, 1996.

- [42] S. Tanaka, T. Yasuda, Y. Katayama e Y. Miyake, «Pervaporation dehydration performance of microporous carbon membranes prepared from resorcinol/formaldehyde polymer,» *Journal of membrane science*, n. 379, pp. 52-59, 2011.
- [43] M. S. Salehi, M. Askarishahi, F. Gallucci e H. R. Godini, «Selective CO₂-hydrogenation using a membrane reactor,» *Chemical Engineering and Processing: Process intensification*, n. 160, 2021.
- [44] E. Piera, M. A. Salomon, J. Coronas, M. Menendez e J. Santamaria, «Synthesis, characterization and separation properties of a composite mordenite/ZSM-5/chabazite hydrophilic membrane,» *Journal of membrane science*, n. 149, pp. 99-114, 1998.
- [45] N. Wang, Y. Liu, A. Huang e J. Caro, «Hydrophilic SOS and LTA membranes for membrane-supported methanol, dimethylcarbonate synthesis,» *Microporous and Mesoporous materials*, n. 207, pp. 33-38, 2014.
- [46] R. Raso, M. TOvar, J. Lasobras e J. Herguido, «Zeolite membranes: comparison in the separation of H₂O/H₂/CO₂ mixtures and test of a reactor for CO₂ hydrogenation to methanol,» *Catalyst Today*, 2019.
- [47] G. Barbieri, G. Marigliano, G. Golemme e E. Drioli, «Simulation of CO₂ hydrogenation with CH₃OH removal in a zeolite membrane reactor,» *Chemical engineering journal*, n. 85, pp. 53-59, 2002.
- [48] M. Takagawa e M. Ohsugi, «Study on reaction rates for methanol syntesis from carbon monoxide, carbon dioxide and hydrogen,» *Jurnal Catal.*, n. 107, pp. 161-172, 1987.
- [49] K. Zhao, «Methanol Fuel Blending In China,» in *Methanol Fuel Blending Forum*, Trinidad e Tobago, 2019.
- [50] G. Graaf, P. J. J. M. Sijtsema, E. Stamhuis e G. Joosten, «Chemical equilibria in methanol synthesis,» *Chemical Engineering Science*, n. 41, pp. 2883-2890, 1986.

- [51] M. Bayat, Dehghani e M. R. Rahimpour, «Membrane/sorption-enhanced methanol synthesis process: Dynamic simulation and optimization,» *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, n. 20, pp. 3256-3269, 2014.
- [52] MathWorks, «Ode45,» [Online]. Available: <https://it.mathworks.com/help/matlab/ref/ode45.html>. [Consultato il giorno 04 02 2021].
- [53] M. Farsi e A. Jahanmiri, «Methanol production in an optimized dual-membrane fixed-bed reactor,» *Chemical Engineering and Processing*, n. 50, pp. 1177-1185, 2011.
- [54] L. Manna, *Dispense di Processi di Separazione - Ingegneria Chimica ed Alimentare*, Politecnico di Torino, 2017.
- [55] R. C. Reid, T. K. Sherwood e R. E. Street, «The properties of gases and liquids,» *Physics Today*, vol. 12, 1959.
- [56] M. E. Adrover, E. Lopez, D. O. Borio e M. N. Pedernera, «Theoretical study of a membrane reactor for the water gas shift reaction under non isothermal conditions,» *AIChE Journal*, vol. 55, n. 12, pp. 3206-3213, 2009.
- [57] F. Samimi, N. Hamed e M. R. Rahimpour, «Green methanol production process from indirect CO₂ conversion: RWGS reactor versus RWGS membrane reactor,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, n. 7, 2019.
- [58] F. Renewables, «Mappa impianti,» [Online]. Available: <https://www.falckrenewables.com/business/mappa-impianti>. [Consultato il giorno 06 03 2021].
- [59] E. Energy, «Progetti in Italia,» [Online]. Available: <https://europeanenergy.com/it/progetti>. [Consultato il giorno 06 03 2021].
- [60] C. Chen, Y. Lu e R. Banares-Alcantara, «Direct and indirect electrification of chemical industry using methanol production as a case study,» *Applied Energy*, n. 243, pp. 71-90, 2019.

- [61] M. Garcia, H. K. Knuutila e S. Gu, «ASPEN PLUS simulation model for CO₂ removal with MEA: Validation of desorption model with experimental data,» *Journal of Enviromental Chemical Engineering*, n. 5, pp. 4693-4701, 2017.
- [62] «Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus,» ASPEN TECH, 2014.
- [63] R. Notz, H. Mangalapally e H. Hasse, «Post Combustion CO₂ Capture by Reactive Absorption: Pilot Plant Description and Results of Systematic Studies with MEA,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, n. 6, pp. 84-112, 2012.
- [64] Y. Zhang, H. Que e C. Chen, «Thermodynamic Modeling for CO₂ Absorption in Aqueous MEA Solution with Electrolyte NRTL Model,» *Fluid Phase Equilibria*, n. 311, pp. 68-76, 2011.
- [65] H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa e M. Honda, «The Kinetics of Reactions of Carbon Dioxide with Monoethanolamine, Diethanolamine, and Triethanolamine by a Rapid Mixing Method,» *Chemical Engeneering Journal*, n. 13, pp. 7-12, 1977.
- [66] R. Ma, B. Castro-Dominguez, A. G. Dixon e H. Y. Ma, «Scalability of a multitube membrane modules for hydrogen separation: technical considerations, issues and solutions,» *Journal of membrane science*, n. 564, pp. 887-896, 2018.
- [67] Z. A. E. Vroon, K. Keizer, A. Burgraaf e H. Verweij, «Preparation and characterization of thin MFI membranes on porous support.,» *Journal Membrane Science*, n. 144, pp. 65-76, 1998.
- [68] M. Hutchins, «China's 'Liquid Sunshine' project demonstrates PV powered methanol,» PV magazine, 13 11 2020. [Online]. Available: <https://www.pv-magazine.com/2020/11/13/chinas-liquid-sunshine-project-demonstrates-pv-powered-methanol/>.

Ringraziamenti

Colgo queste ultime righe per ringraziare le persone che mi hanno sostenuto e dato la forza in ogni momento di difficoltà. Per prime vorrei ringraziare le donne della mia vita, mia mamma che mi ha dato così tanto senza chiedere nulla in cambio e la mia fidanzata, il mio punto di riferimento da cui non smetterò di imparare. Poi grazie a chi non è arrivato fino in fondo, ma mi ha lasciato così tanto da riempire una vita intera. Grazie ai miei amici, che ci sono sempre stati dalla zingarata ai momenti peggiori senza fare mai un passo indietro. Infine, ma non con meno importanza ringrazio tutta la mia famiglia e l'affetto che non ha mai mancato di darmi.