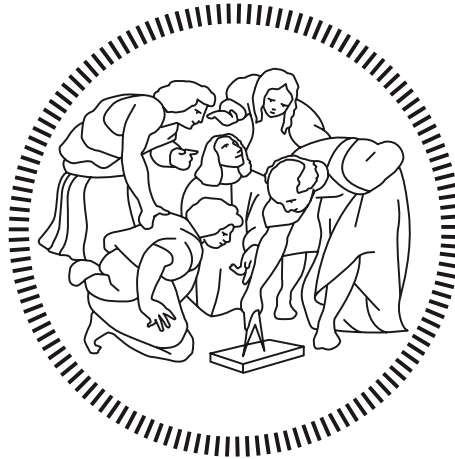


Politecnico di Milano

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'INFORMAZIONE

Tesi Magistrale – Ingegneria Energetica



Ottimizzazione economica di un'unità di sintesi di metanolo da syngas

Relatore

Prof. Matteo Carmelo ROMANO

Co-Relatore

Ing. Riccardo Rinaldi

Candidato

Lorenzo TOCCI – 854966

Anno Accademico 2019 – 2020

Ringraziamenti

Un pensiero affettuoso a coloro che mi hanno sostenuto e hanno creduto in me durante questi anni.

Un ringraziamento particolare al professor Romano che mi ha dato l'opportunità di lavorare a questo progetto e all'ingegner Rinaldi per il prezioso sostegno.

Sommario

Il presente elaborato propone un'analisi economica svolta, per un impianto di produzione di metanolo da bio-syngas, al variare del rapporto di ricircolo e della della gas hourly space velocity all'interno del reattore di sintesi. L'impianto è stato modellato tramite Aspen Plus® e dopo uno studio preliminare dei bilanci di massa ed energia, si presenta un'analisi economica svolta seguendo, come linea guida, quanto riportato da Turton et al. (Richard Turton, 2012). Lo scopo del lavoro è comprendere come le due variabili scelte influenzano la potenzialità remunerativa dell'intero impianto di produzione di biometanolo.

Indice

Ringraziamenti	III
Sommario	V
Indice	VII
Lista delle Figure e delle Tabelle.....	IX
Capitolo 1 Biometanolo.....	1
1.1 Il Processo di Sintesi.....	4
1.1.1 Sezione per la produzione del gas di sintesi	4
1.1.2 Sezione di sintesi del metanolo	6
1.1.3 Sezione di Distillazione	8
1.2 Obiettivi del Lavoro.....	9
Capitolo 2 Bilanci del processo	11
2.1 Metodo e Assunzioni	12
2.2 Risultati Ottenuti.....	15
2.2.1 GHSV 6000 e variazione del rapporto di ricircolo.....	15
2.2.2 Variazione della GHSV	26
Capitolo 3 Analisi Economica	33
3.1 Metodo Utilizzato	33
3.1.1 Costi di Investimento (Fixed Capital Investment FCI)	33
3.1.2 Costi Operativi (cost of manufacturing COMd).....	38
3.1.3 Analisi del Flusso di Cassa.....	41
3.2 Risultati Ottenuti.....	44
3.2.4 GHSV 6000 e variazione del rapporto di ricircolo.....	44
3.2.5 Variazione della GHSV	54
Conclusioni.....	65
Appendice A.....	67
Appendice B.....	70
Bibliografia.....	73

Lista delle Figure e delle Tabelle

Tab.1. 1 In tabella è presente un confronto tra le proprietà di alcuni combustibili tradizionali e biocombustibili.....	2
Fig.1. 1 La figura mostra la variazione negli ultimi anni della capacità produttiva di biocombustibile installata (MW) in Italia.....	3
Fig.2. 1 In figura è rappresentato lo schema d’impianto, nel quale è possibile riconoscere le due sezioni di sintesi e di distillazione del metanolo.....	11
Tab.2. 1 in tabella vi sono le frazioni molari, in percentuale, delle specie chimiche presenti nel flusso di alimento.....	13
Fig.2. 2 In figura è rappresentata la portata molare kmol/h in ingresso al reattore, al variare del rapporto di ricircolo.....	15
Fig.2. 3 In figura si mostra l’andamento del numero di tubi del reattore al variare del rapporto di ricircolo.....	16
Fig.2. 4 In figura è rappresentata la portata molare di metanolo kmol/h in uscita dal reattore di sintesi.....	17
Fig.2. 5 La figura mostra l’andamento della frazione molare % di inerti in ingresso al reattore di sintesi.....	17
Fig.2. 6 In figura è rappresentata la resa per passaggio, al variare del rapporto di ricircolo.....	18
Fig.2. 7 In figura si mostra la resa del sistema complessivo al variare del rapporto di ricircolo.....	19
Fig.2. 8 In figura è rappresentato l’andamento della temperatura massima all’interno del reattore in °C, al variare del rapporto di ricircolo.....	19
Fig.2. 9 In figura è rappresentata la portata massica di metanolo, con purezza 0,99, in uscita dal sistema complessivo.....	20
Fig.2. 10 La figura rappresenta la potenza assorbita dal compressore, in kW, al variare del rapporto di ricircolo.....	21
Fig.2. 11 La figura mostra il valore della superficie dello scambiatore di preriscaldamento della carica reagente in m ² , al variare del rapporto di ricircolo.....	21
Fig.2. 12 In figura si mostra l’andamento del diametro della seconda colonna di distillazione, PMCOLUMN, al variare del rapporto di ricircolo.....	22
Fig.2. 13 La figura rappresenta l’andamento del diametro della prima colonna di distillazione, LECOLUMN, al variare del rapporto di ricircolo.....	22
Fig.2. 14 La figura mostra l’andamento della superficie di scambio del reattore di sintesi del metanolo in m ² , al variare del rapporto di ricircolo.....	23
Tab.2. 2 La tabella mostra i valori della potenza termica necessaria ai condensatori ed ai ribollitori delle due colonne di distillazione, al variare del rapporto di ricircolo.....	23
Fig.2. 15 In figura si mostra l’andamento del rapporto tra la potenza necessaria al condensatore della prima colonna e la portata massica di metanolo prodotta [kJ/kg _{metanolo}], al variare del rapporto di ricircolo.....	25

Fig.2. 16 La figura mostra l'andamento del rapporto tra la potenza necessaria al ribollitore della prima colonna e la portata massica di metanolo prodotta [kJ/kg _{metanolo}], al variare del rapporto di ricircolo.....	25
Fig.2. 17 In figura si mostra l'andamento del rapporto tra la potenza necessaria al condensatore della seconda colonna e la portata massica di metanolo prodotta [kJ/kg _{metanolo}], al variare del rapporto di ricircolo.	26
Fig.2. 18 La figura mostra l'andamento del rapporto tra la potenza necessaria al ribollitore della seconda colonna e la portata massica di metanolo prodotta [kJ/kg _{metanolo}], al variare del rapporto di ricircolo.....	26
Fig.2. 19 La figura mostra l'andamento del numero di tubi nel reattore, al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.....	27
Fig.2. 20 In figura si mostra l'andamento della portata molare in ingresso al reattore al variare del rapporto di ricircolo, per i due valori di GHSV 4000 e 8000.....	27
Fig.2. 21 In figura è rappresentata la temperatura massima nel reattore, al variare del ricircolo, per diverse GHSV.....	28
Fig.2. 22 In figura è riportato il modulo in ingresso al reattore al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.....	29
Fig.2. 23 La figura mostra l'andamento della resa per passaggio al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.....	29
Fig.2. 24 In figura si mostra l'andamento della resa del sistema complessivo, al variare del ricircolo, per diverse GHSV.....	30
Fig.2. 25 In figura si mostra la potenza assorbita dal compressore, al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.....	30
Tab.3. 1 La tabella mostra i diversi componenti utilizzati per il calcolo dei costi fissi, con la relativa grandezza di riferimento A.....	36
Tab.3. 2 La tabella elenca le voci di costo operativo utilizzate nell'analisi.	39
Tab.3. 3 La tabella mostra i componenti utilizzati per calcolare il numero di processi non particolari presenti nell'impianto.....	40
Tab.3. 4 La tabella mostra l'indennità di ammortamento secondo la metodologia MACRS a cinque anni.....	42
Fig.3. 1 In figura si mostra il peso delle diverse voci che compongono i costi di investimento, per RR 2,77 e rapporto di ricircolo e GHSV6000.	44
Fig.3. 2 In figura si mostra il peso delle diverse voci che compongono i costi di investimento, per RR 9,4 e rapporto di ricircolo e GHSV6000.....	45
Fig.3. 3 In figura si mostra l'andamento della quota parte dei costi di investimento relativa al reattore [M\$], senza considerare il costo del catalizzatore, al variare del rapporto di ricircolo e GHSV6000.....	45
Fig.3. 4 La figura mostra l'andamento dei restanti contributi ai costi di investimento [M\$], al variare del rapporto di ricircolo e GHSV6000.	46
Fig.3. 5 In figura si mostra l'andamento dei costi di investimento [M\$] relativi alla sezione di sintesi e distillazione del metanolo in funzione del rapporto di ricircolo e GHSV6000.	46
Fig.3. 6 In figura si mostrano i contributi delle diverse voci per quanto riguarda i costi operativi [M\$/anno], senza considerare il costo del catalizzatore, per RR 2,77 e GHSV6000.	47
Fig.3. 7 In figura si mostrano i contributi delle diverse voci per quanto riguarda i costi operativi [M\$/anno], senza considerare il costo del catalizzatore, per RR 9,4 e GHSV6000.	47

Fig.3. 8 In figura si mostrano gli andamenti delle voci di costo operativo [M\$/anno] al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV6000.	48
Fig.3. 9 In figura si rappresenta l'andamento dei costi operative [M\$/anno] complessivi al variare del rapporto di ricircolo e GHSV6000.	48
Tab.3. 5 In tabella si mostrano i costi di investimento, i costi operativi annui e i ricavi annui, per GHSV6000 e rapporto di ricircolo 3,93.	49
Tab.3. 6 In tabella sono rappresentati i valori degli indici economici, per GHSV6000 e rapporto di ricircolo 3,93.	49
Fig.3. 10 In figura si rappresenta l'andamento del flusso di cassa [M\$] nei quindici anni di vita utile dell'impianto, per GHSV6000 e rapporto di ricircolo 3,93, prezzo di vendita del metanolo 0,44\$/kg.	49
Fig.3. 11 In figura si mostra l'andamento del flusso di cassa cumulativo [M\$] durante l'arco di vita dell'impianto, per un prezzo di vendita del metanolo di 0,66 \$/kg.	50
Fig.3. 12 In figura si mostra l'andamento del flusso di cassa cumulativo [M\$] nell'arco della vita utile dell'impianto, per quattro differenti valori del rapporto di ricircolo, GHSV6000, prezzo di vendita del metanolo 0,44 \$/kg.	51
Tab.3. 7 In tabella si mostra il valore assunto dai costi di investimento, i costi operativi e i ricavi dovuti alla vendita del metanolo al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV6000.	51
Fig.3. 13 In figura si mostra l'andamento del PBP [anni], al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV 6000.	52
Fig.3. 14 La figura mostra l'andamento del CCP [M\$] al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV 6000.	52
Fig.3. 15 In figura è rappresentato l'andamento del CCR al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV 6000.	53
Fig.3. 16 In figura si mostra l'andamento del ROROI% al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV 6000.	53
Fig.3. 17 In figura si mostra l'andamento del prezzo di vendita minimo del metanolo che garantisce a fine vita utile dell'impianto, un flusso di cassa cumulativo nullo, al variare del ricircolo, per GHSV 6000.	54
Fig.3. 18 In figura si mostra l'andamento dei costi di investimento della sezione di sintesi e distillazione del metanolo, al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.	55
Fig.3. 19 La figura rappresenta i costi operativi al variare del rapporto di ricircolo, per diversi valori della GHSV.	55
Fig.3. 20 In figura si mostra l'andamento dei ricavi forniti dalla vendita del metanolo 0,44 \$/kg, al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.	56
Fig.3. 21 La figura mostra l'andamento del PBP al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.	57
Fig.3. 22 In figura si rappresenta il CCP al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.	57
Fig.3. 23 In figura si rappresenta l'andamento del CCR al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.	58
Fig.3. 24 In figura si mostra l'andamento del ROROI% al variare del ricircolo, per diversi valori della GHSV.	58
Fig.3. 25 In figura si mostra il prezzo minimo di vendita del metanolo che garantisce a fine vita utile dell'impianto un flusso di cassa cumulativo pari a zero, al variare del ricircolo, per diverse GHSV.	59

Fig.3. 26 La figura mostra un confronto del PBP ottenuto con i due prezzi di vendita del metanolo, al variare del ricircolo e per diverse GHSV. 60

Fig.3. 27 La figura confronta l'andamento del CCP al variare del rapporto di ricircolo e per diverse GHSV, utilizzando i due differenti prezzi di vendita del metanolo..... 61

Fig.3. 28 La figura mostra l'andamento del CCR al variare del ricircolo, per diverse GHSV per i due prezzi di vendita del metanolo..... 62

Fig.3. 29 In figura si mostra l'andamento del ROROI % al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV, per i due prezzi di vendita del metanolo. 63

Fig.A. 1 In figura è rappresentata la frazione molare di metanolo in uscita dal reattore, ottenuta utilizzando le due cinetiche (GHSV6000). 68

Fig.A. 2 La figura mostra la frazione molare di inerti in ingresso al reattore, al variare del rapporto di ricircolo, utilizzando le due cinetiche (GHSV6000). 69

Fig.A. 3 La figura mostra il modulo della carica in ingresso al reattore, al variare del rapporto di ricircolo, per entrambe le cinetiche in esame (GHSV6000) 69

Tab.B. 1 In tabella si mostrano i risultati ottenuti per la validazione dei costi di investimento. 71

Capitolo 1

Biometanolo

La società odierna è fortemente dipendente dai combustibili fossili, che hanno effetti negativi sull'ambiente, come l'inquinamento e le emissioni di gas serra. Negli ultimi anni il problema ambientale sta acquisendo sempre più visibilità e le diverse nazioni stanno attuando politiche e cercando soluzioni, per ridurre il consumo di combustibili fossili. In quest'ottica si sta puntando ad una maggiore integrazione, nel panorama energetico, delle fonti rinnovabili come il solare, l'eolico e anche i biocombustibili, tra cui il biometanolo.

Il principale vantaggio nell'utilizzo di biocombustibile rispetto ai combustibili fossili è la riduzione delle emissioni di gas inquinanti e particolato. Il loro impiego potrebbe aiutare i diversi stati a differenziare maggiormente le fonti energetiche e favorire lo sviluppo di un mercato dell'energia più stabile. Un'altra particolarità è il possibile sviluppo di una nuova economia associata al loro ciclo di vita, dalla biomassa allo sviluppo del biocombustibile (Andrea G. Capodaglio, 2019). Se contrapposti alle altre fonti rinnovabili, i biocombustibili hanno gli stessi vantaggi dei combustibili fossili in quanto a dispacciabilità e flessibilità di utilizzo. Di contro, adoperare un biocombustibile, da solo o miscelato in diverse percentuali con la benzina, necessita delle modifiche da apportare al motore. È inoltre necessario considerare le modalità di produzione della biomassa utilizzata, che ad esempio, se proveniente da colture intensive di alghe, può portare all'eutrofizzazione del bacino idrico.

Con il termine biometanolo si intende metanolo prodotto partendo da biomassa come materia prima.

Il metanolo (formula chimica CH_3OH) è utilizzato nella società odierna elemento base in molti processi chimici. Le principali sostanze sintetizzabili a partire dal metanolo sono: metil-t-butiletere (MTBE), acido acetico, dimetil-etero e la formaldeide. È inoltre possibile creare, a partire dal metanolo, diversi prodotti come adesivi, materie plastiche, vernici e siliconi. La produzione di formaldeide, visto il suo diffuso utilizzo in campo medico, assorbe buona parte della produzione mondiale di metanolo (Carlo Pirola, 2018). Infine, si accenna alla possibilità di un suo utilizzo come carica in alcune tecnologie di celle a combustibile, visto che è possibile considerarlo un vettore di idrogeno.

Con il termine biomassa si intende la massa della sostanza vivente (espressa come peso secco per unità di volume o superficie) prodotta in un determinato periodo di tempo da una popolazione o da una biocenosi, o in un particolare ambiente. Estensivamente, il termine biomassa viene usato anche per indicare il vastissimo gruppo di materie prime organiche che hanno in comune l'origine biologica naturale e che possono costituire il substrato di processi fermentativi atti a ottenere prodotti di pregio (proteine, etanolo ecc.) o anche biogas

(Treccani, 2020). Alcuni esempi di biomassa sono: il legno proveniente da foreste naturali, residui agricoli, colture energetiche (colture adibite a creare un prodotto con finalità esclusivamente energetico) e i rifiuti urbani. Generalmente è possibile classificare la biomassa ad uso energetico, in base alla sua provenienza, in tre categorie o generazioni:

Prima generazione. Si tratta di biomasse ottenute da colture alimentari. La materia prima così ottenuta è costosa e richiede delle coltivazioni con specifiche di crescita intensive, in diretta competizione con l’approvvigionamento e le coltivazioni a scopi alimentari. Questo ha fatto sorgere delle problematiche etiche e di sostenibilità, oltre a problemi ambientali dovuti alla riduzione di biodiversità. Per questo motivo si sono cercate soluzioni alternative.

Seconda generazione. Rientrano in questo gruppo le biomasse provenienti da specifiche colture terrestri adibite alla sola finalità energetica, i rifiuti organici o alimentari e il legno.

Terza generazione. Sono comprese le biomasse provenienti da colture energetiche acquatiche, che producono alghe. Da queste ultime si estrae un olio naturale che diventa la materia prima per la produzione di biocombustibile.

La struttura chimica delle biomasse è molto varia e differisce anche all’interno della medesima fonte, per questo motivo si può rendere necessaria un’analisi chimica accurata per poter calcolare le sue proprietà di maggiore interesse ai fini di una specifica applicazione.

	Gasolio	Diesel	Metanolo	Etanolo	n-Butanolo
Formula molecolare	C ₄ -C ₁₂	C ₁₂ -C ₂₅	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH
Massa molecolare	111,19	198,4	32,04	46,06	74,11
Numero di ottano	80-99	20-30	111	108	96
Contenuto di ossigeno (%peso)	-	-	50	34,8	21,6
Densità (g/mL) a 20°C	0,72-0,78	0,82-0,86	0,796	0,79	0,808
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	42,7	42,5	19,9	26,8	33,1
Temperatura di ebollizione (°C)	25-215	180-370	64,7	78,4	117,7
Viscosità (mm ² /s) a 40°C	0,4-0,8	1,9-4,1	0,59	1,08	2,63
Densità energetica (MJ/L)	32	35,86	16	19,6	29,2

Tab.1. 1 In tabella è presente un confronto tra le proprietà di alcuni combustibili tradizionali e biocombustibili.

In Tabl.1 possiamo vedere un confronto tra alcune proprietà caratteristiche dei combustibili liquidi tradizionali e dei biocombustibili più promettenti. Si nota come il metanolo abbia un elevato numero di ottano, misura della proprietà antidetonante. Per questo motivo viene miscelato alla benzina in modo che, nei motori a combustione interna, la miscela di combustibile e aria, non si accenda spontaneamente prima del momento ottimale.

L'Unione Europea ha stimato l'utilizzo di una quota di biocarburanti del 14% entro il 2020, il che porterebbe a ridurre significativamente le emissioni di gas serra di 101-103Mt di CO₂eq/anno. Attualmente, la dipendenza europea dal petrolio è di circa 300 Mtep/anno (1Mtep/anno=106 t di petrolio equivalente l'anno) e l'attenzione è focalizzata soprattutto sui trasporti, che sono responsabili di più del 21% delle emissioni di gas serra (Andrea G. Capodaglio, 2019). Per questo motivo nelle linee guida documento dell'UE "Transport 2050", si esprime la volontà di attuare una serie di misure allo scopo di migliorare lo spostamento di merci e persone, così da ridurre le emissioni legate ai trasporti del 60% entro il 2050. Negli Stati Uniti l'Environmental Protection Agency ha redatto il Renewable Fuel Standard, che detta le linee guida per il mercato automobilistico americano e richiede che 80 miliardi di litri di biocombustibile siano disponibili nel mercato statunitense entro il 2020 (Andrea G. Capodaglio, 2019). In questo panorama mondiale, l'Italia, in linea con l'Europa (Direttiva 2009/28/CE) (GSE, 2017) ha incentivato l'utilizzo di fonti rinnovabili nel settore dei trasporti. In Fig.1 possiamo vedere l'andamento dei biocombustibili in Italia, in termini di MW di capacità installata, dal 2010 al 2019 (IRENA, 2020). Si nota come, al recepimento della direttiva europea è presente un rapido aumento, che negli ultimi anni sembrerebbe essersi stabilizzato a circa mille MW di capacità installata.

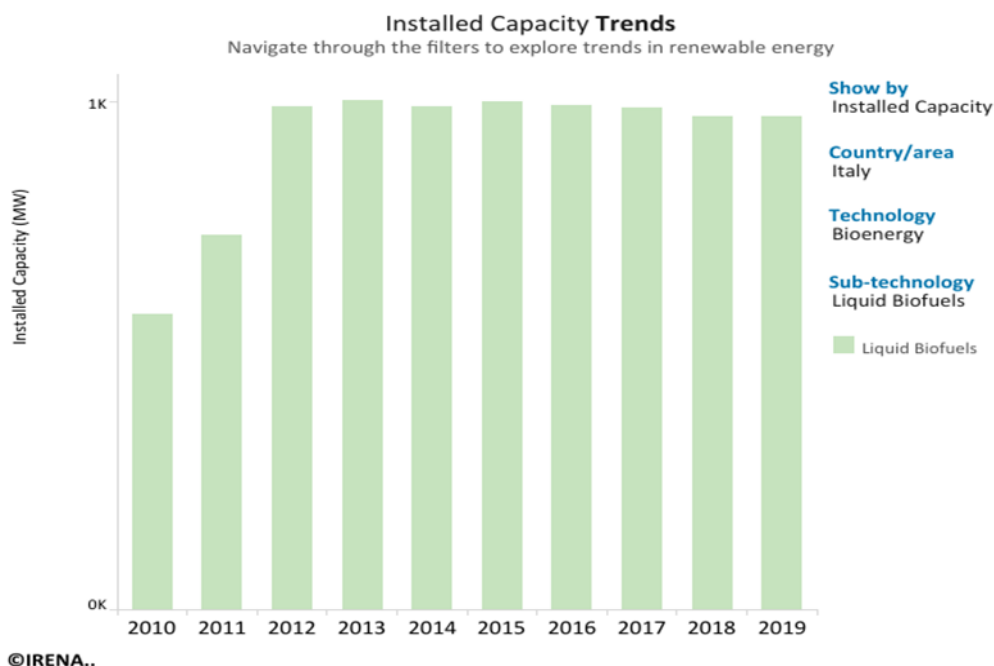


Fig.1. 1 La figura mostra la variazione negli ultimi anni della capacità produttiva di biocombustibile installata (MW) in Italia.

1.1 Il Processo di Sintesi

Il processo di sintesi del metanolo venne proposto per la prima volta nel 1923 dalla BASF, dove il gas di sintesi era prodotto tramite gassificazione del carbone, mentre il reattore per la sintesi del metanolo utilizzava catalizzatori a base di zinco e cromo, temperatura operativa 300-400 °C e pressione di 250-350 atm (Carlo Pirola, 2018). Negli anni il processo è stato perfezionato e attualmente la produzione di metanolo per via convenzionale può essere considerata una tecnologia consolidata. Per questa ragione, il processo produttivo, nelle unità di sintesi del metanolo e di distillazione, è potenzialmente lo stesso sia per derivazione da fonte rinnovabile che da fonte fossile

La domanda mondiale di metanolo è stata di circa 80Mt nel 2016, mentre attualmente risulta essere di 100 Mt nel 2020 (Methanol-Institute, 2020). La sintesi del metanolo su scala industriale si divide in tre processi principali con le relative unità di processo:

- sezione di preparazione del gas di sintesi
- sezione di sintesi del metanolo
- sezione di distillazione del metanolo

Queste tre fasi possono essere studiate distintamente ed è possibile scegliere per ciascuna sezione la tecnologia più idonea. La prima azienda a produrre e commercializzare quantità industriali di biometanolo è stata bioMCN (azienda dei Paesi Bassi fondata da circa dieci anni). Il prezzo di vendita del metanolo è molto variabile e cambia a seconda del mercato al quale si fa riferimento. Il dato relativo a maggio 2020 per il mercato statunitense e per quello europeo risulta essere di circa 300 USD/t (Methanol-Institute, 2020).

La carica di partenza può essere un combustibile fossile o una biomassa. La soluzione ad oggi più affermata prevede l'utilizzo di gas naturale come materia prima. Nel caso delle biomasse è possibile utilizzare principalmente un processo di conversione termo-chimica (come la gassificazione) o una conversione biochimica-biologica (come la fermentazione). Il processo di gassificazione può essere condotto mediante l'aggiunta di acqua, ossigeno o aria e permette di produrre direttamente il gas di sintesi. Per quanto riguarda la fermentazione, si sfrutta la caratteristica specifica di alcuni microrganismi di produrre una corrente ricca di metano a partire dalla biomassa. Una volta ottenuta, la corrente ricca di metano, questa entra in un reattore di reforming per la creazione del gas di sintesi.

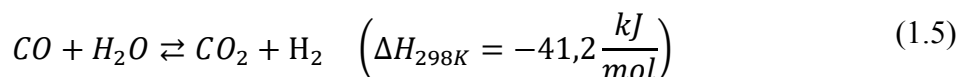
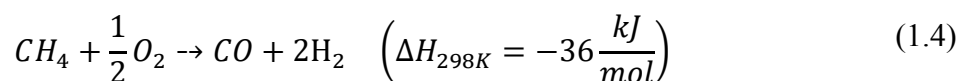
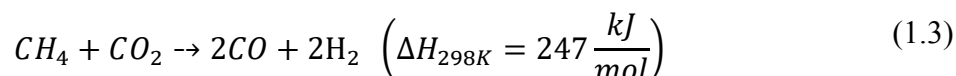
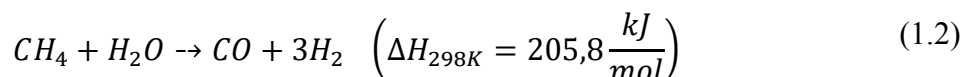
1.1.1 Sezione per la produzione del gas di sintesi

Il gas di sintesi è una miscela composta prevalentemente da H₂, CO e CO₂. Per identificare la composizione del gas di sintesi utilizzato per il metanolo, si calcola il seguente rapporto tra portate volumetriche (Ullmann), chiamato modulo:

$$MODULO = \frac{V_{H_2} - V_{CO_2}}{V_{CO_2} + V_{CO}} \quad (1.1)$$

Un'altra caratteristica importante del gas di sintesi è la presenza di inerti, che riduce la pressione parziale dei reagenti, riducendo la conversione. Per il sistema di sintesi del metanolo gli inerti sono metano, argon e azoto.

Esistono diverse tipologie di reforming che possono essere utilizzate per la preparazione del gas di sintesi: steam reforming, dry reforming e reforming autotermico. Le principali reazioni che avvengono sono la reazione di reforming e la reazione di water gas shift:



La reazione (1.2) è quella di steam reforming, la (1.3) è il dry reforming, (1.4) è l'ossidazione parziale e la (1.5) è la reazione di water gas shift (Roberto Carapellucci, 2020).

Nel reforming a stadio singolo il gas di sintesi è prodotto per reforming con solo vapore (senza l'impiego di ossigeno), in un reattore tubolare che separa fisicamente i reagenti dai gas combustibili. La temperatura operativa è elevata (700-900°C). La composizione del gas di sintesi è legata al rapporto tra carbonio e idrogeno nella carica, è quindi possibile ottimizzarne la composizione per la produzione di metanolo mediante l'aggiunta di CO₂. È possibile ridurre le perdite termiche legate al flusso di gas combustibili ad alta temperatura e il conseguente eccesso di vapore, tramite preriscaldamento dell'aria comburente o un reforming preliminare.

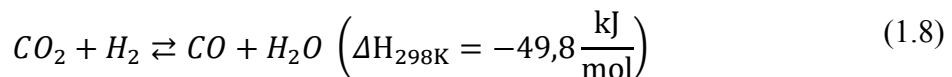
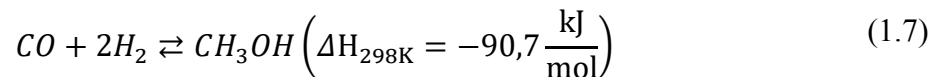
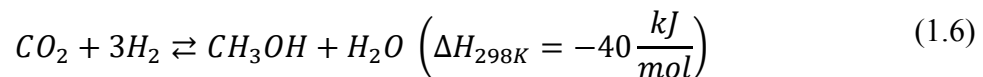
Quest'ultima opzione è detta reforming a doppio stadio. Solitamente il reforming preliminare, o secondario, è alimentato con ossigeno. L'utilizzo dell'ossigeno crea un gas di sintesi carente di idrogeno, tuttavia combinandola con la tecnologia che adotta solo vapore, è possibile regolare la composizione del gas di sintesi per ottenere il valore del modulo tipicamente utilizzato per la sintesi del metanolo.

Il reforming autotermico è invece un reattore autonomo con alimentazione ad ossigeno. È completamente assente il reattore tubolare ed è presente la miscelazione tra reagenti e gas combustibili. Questo permette di ridurre notevolmente la complessità del reattore e di conseguenza i costi. Tuttavia, il gas di sintesi ottenuto è ricco di monossido di carbonio e si ottiene un modulo inferiore al valore stechiometrico. Per poter ottenere una carica adatta al reattore di sintesi del metanolo sono necessari interventi secondari per rimuovere parte del diossido di carbonio, oppure è possibile recuperare e integrare dell'idrogeno di spurgo prelevato dall'impianto di sintesi del metanolo a valle.

La scelta tra le diverse tecnologie di reforming si basa principalmente sulla capacità dell'impianto e quindi i costi che ne derivano. Fino ad una capacità produttiva di circa 2500 t/giorno è solitamente utilizzata la soluzione di reforming tubolare. Per impianti più grandi utilizzare questa tecnologia implicherebbe l'adozione di diversi reattori in parallelo, con costi molto elevati e perdita dell'economia di scala. Il reforming a doppio stadio è indicato per capacità produttive maggiori fino a circa 7000 t/giorno, mentre per valori superiori si utilizza il reforming autotermico (Treccani).

1.1.2 Sezione di sintesi del metanolo

A questo punto il gas di sintesi entra nella sezione dedicata alla di sintesi del metanolo. Il valore stechiometrico del modulo è pari a 2. L'uso di gas di sintesi, con valore inferiore a quello stechiometrico è sconsigliabile perché accresce il rischio di formazione di sottoprodotti. Solitamente si utilizza un modulo maggiore rispetto a quello stechiometrico, perché una più alta pressione parziale dell'idrogeno aumenta la velocità di reazione e aumenta l'efficienza rispetto al carbonio nel ciclo di sintesi (Treccani). In questo caso il gas di sintesi viene convertito in metanolo grezzo, ovvero una miscela di metanolo, acqua, altri sottoprodotti e inerti. Il processo di conversione può essere descritto dalle tre seguenti reazioni:



Per descrivere il sistema dal punto di vista termodinamico è sufficiente considerare una combinazione delle reazioni (1.6) e (1.8) oppure delle reazioni (1.7) e (1.8). È quindi evidente come la sintesi del metanolo sia un processo esotermico, che comporta una diminuzione del numero di moli. Questo implica che, portando la reazione all'equilibrio, la massima conversione si ottiene con basse temperature e alte pressioni. Come accade generalmente per i reattori nei quali avvengono reazioni esotermiche, è quindi fondamentale conciliare la necessità di un raffreddamento continuo, in grado di mantenere la temperatura contenuta nei limiti desiderati, con la possibilità di attuare una rimozione di calore che sia efficiente ed economicamente vantaggiosa. Alle condizioni operative degli attuali reattori per la sintesi del metanolo in fase gassosa (temperatura di 200-300 °C e pressione di 50-100 bar) (Riaz, 2013), non è possibile superare il limite termodinamico sulla conversione che è di circa il 60% (Treccani).

Per aumentare la velocità di reazione si utilizza un catalizzatore. I primi ad essere utilizzati erano a base zinco e cromo, operanti ad alta pressione, molto resistenti all'avvelenamento da composti come lo zolfo e il cloro, che erano presenti nel gas di sintesi. Con l'evoluzione in campo della depurazione è stato possibile utilizzare un catalizzatore meno resistente all'avvelenamento, ma più attivo e selettivo (intorno al 99,9%), in grado di operare a pressioni minori. Attualmente si utilizzano catalizzatori a base di ossidi di rame e zinco, ai quali viene aggiunto l'ossido d'alluminio come distanziatore con funzioni strutturali (CuO/ZnO/Al₂O₃). La disattivazione del catalizzatore avviene nell'arco di alcuni anni e può essere dovuto all'avvelenamento a causa di cloro, zolfo e metalli pesanti, oppure a problemi di natura termica che portano a ridurre l'area superficiale attiva del catalizzatore stesso. In realtà lo zolfo non costituisce una minaccia reale per il catalizzatore di sintesi del metanolo, perché viene accuratamente rimosso a monte del processo di reforming. Per quanto riguarda il reale meccanismo di reazione che avviene sulla superficie del catalizzatore, sono ad oggi in atto dibattiti accademici. Infatti, alcuni studi sostengono che la formazione del metanolo derivi esclusivamente dall'anidride carbonica, altri sostengono che si formi anche a partire dal monossido di carbonio. In ogni caso i siti attivi del catalizzatore sono forniti dall'area superficiale del rame presente.

Per quanto concerne la cinetica di reazione, per ottenere un modello ampiamente valido, è necessario prendere in considerazione anche la reazione 3) di water gas shift inversa che converte il CO in CO₂, oltre alla reazione di sintesi del metanolo. Uno dei modelli cinetici più accreditati è quello proposto da Graaf et al. (1998) (Andrea Montebelli, 2013), che comprende tutte e tre le reazioni riportate precedentemente.

I reattori per la sintesi del metanolo possono avere diverse configurazioni, che hanno come, precedentemente accennato, la caratteristica comune di essere dotati di un sistema di raffreddamento, inoltre la gran parte delle soluzioni adotta un letto catalitico fisso.

- Reattore a raffreddamento rapido (quench reactor): si compone di un certo numero di letti catalitici adiabatici disposti in serie, in un contenitore in pressione. La carica viene suddivisa in diverse frazioni e viene distribuita ai diversi letti catalitici del reattore di sintesi. In questa configurazione il raffreddamento si ottiene mediante l'aggiunta progressiva della carica di alimentazione e non tramite rimozione di energia termica dal sistema. Questa soluzione presenta un disegno semplice, quindi è economicamente vantaggiosa, tuttavia la natura adiabatica del sistema implica una temperatura di reazione elevata. Inoltre, la carica catalitica non entra in contatto con l'intero flusso reagente, ottenendo quindi dei bassi valori di conversione.
- Reattore adiabatico: anche questa soluzione prevede l'adozione di letti catalitici adiabatici in serie. Tuttavia, in questa configurazione l'energia termica è rimossa tramite degli scambiatori di calore a valle di ogni letto, permettendo la generazione di vapore di media pressione. La struttura in serie permette di avere, anche in questo caso un basso costo di investimento e permette di effettuare economie di scala. Anche

per questa soluzione si ottengono valori di conversione bassi, a causa della temperatura non ottimale ottenuta con letti adiabatici ed è quindi necessario effettuare un ricircolo caratterizzato da un alto rapporto.

- Reattore ad acqua bollente: questa configurazione è attualmente la più utilizzata. Il reattore è un grande scambiatore a fascio tubiero dove il catalizzatore è posto all'interno dei tubi. Il raffreddamento è ottenuto grazie alla circolazione di acqua bollente nel mantello, che permette, tramite la regolazione della pressione, di controllare la temperatura di reazione. Il reattore è quindi caratterizzato da un profilo di temperatura che viene mantenuto entro il valore massimo di 260-270°C, per evitare che si formino sottoprodotti indesiderati durante le reazioni. Anche in questo caso si utilizza un elevato rapporto di ricircolo per aumentare la resa del reattore.
- Reattore con raffreddamento a gas: questa soluzione prevede l'adozione di uno scambiatore di calore come reattore, che viene utilizzato in accoppiamento con un reattore ad acqua bollente. Da un lato dello scambiatore fluisce la carica del letto bollente che si preriscalda, dall'altro lato si pone il catalizzatore e si fa avvenire la reazione di sintesi del metanolo.
- Reattore a flusso radiale: anche questa soluzione utilizza un raffreddamento ad acqua bollente. In questo caso il catalizzatore è posto lato mantello e l'acqua circola lato tubi, l'alimentazione viene distribuita lungo il mantello e si sposta radialmente verso un tubo centrale di raccolta.

Tutte le soluzioni presentate sono a letto catalitico fisso. L'unica soluzione alternativa, collaudata su vasta scala, propone il catalizzatore sospeso in una fase liquida di olio inerte. Per la rimozione di energia termica si può inserire la soluzione catalitica in uno scambiatore di calore esterno, oppure utilizzare delle serpentine refrigeranti all'interno del reattore.

Tutti i metodi tradizionali di sintesi del metanolo utilizzano il ricircolo per ottenere elevate percentuali di conversione, questo perché la conversione in fase gassosa è sfavorita termodinamicamente alle temperature operative richieste dai catalizzatori attualmente utilizzati. Sono quindi in studio delle soluzioni in cui il metanolo è in fase liquida e il catalizzatore vi è sospeso, così da separare i prodotti nel reattore stesso e aggirare le limitazioni termodinamiche. In questo modo è possibile ottenere conversioni più elevate, reattori più compatti, minori perdite di pressione e un migliore processo di scambio termico.

1.1.3 Sezione di Distillazione

All'uscita dal reattore di sintesi del metanolo si ottiene una corrente composta principalmente da: metanolo, acqua, una parte dei reagenti (idrogeno, monossido di carbonio e anidride carbonica, che non hanno partecipato alla reazione di sintesi), inerti (metano, azoto e argon), alcuni sottoprodotti (generalmente in poche ppm, dove il composto principale è l'etanolo). A questo punto, si utilizza solitamente un flash ad una pressione adeguata

perché si separino principalmente acqua e metanolo dal resto del flusso. La componente più volatile in uscita dal flash è quindi in parte ricircolata per quanto detto nella precedente sezione. Il flusso meno volatile così ottenuto deve entrare nella parte dell'impianto dedicata alla distillazione, per poter ottenere come prodotto finale un metanolo di adeguata purezza. Per il metanolo a bassa purezza non esistono specifiche internazionali per la sua definizione, quindi ha un grado di purezza che può essere molto variabile. Per il metanolo detto di grado AA, si intende invece un prodotto puro oltre il 99,85% in peso, ed è ad oggi la tipologia maggiormente prodotta (Treccani).

Il flusso in ingresso alla sezione di distillazione è composto ancora dalle stesse sostanze presenti prima del flash (anche se con percentuali diverse). Si adottano due possibili configurazioni per la distillazione a seconda delle esigenze di integrazione energetica del sito di produzione:

- Distillazione a stadio singolo: questa soluzione impiantistica prevede l'utilizzo di due colonne di distillazione. La prima colonna, detta di stabilizzazione, effettua lo stripping dei gas disciolti e dei composti più volatili. La seconda colonna, di concentrazione separa il metanolo dall'acqua e dai sottoprodotti pesanti. Le due colonne operano a pressioni differenti per sfruttare l'energia termica dei flussi uscenti dalla seconda colonna per preriscaldare la corrente entrante nel sistema di distillazione.
- Distillazione a doppio stadio: in questo caso è sempre presente la prima colonna per eliminare i componenti volatili. La seconda parte della distillazione avviene in questo caso, tramite due colonne distinte, operanti a pressioni diverse. In questo modo è possibile utilizzare il calore di condensazione della colonna a pressione maggiore per il fabbisogno energetico della colonna a pressione leggermente inferiore (solitamente vicina a quella atmosferica).

1.2 Obiettivi del Lavoro

Lo scopo del seguente lavoro di tesi è quello di comprendere il peso e le variazioni delle diverse voci di costo all'interno dell'analisi svolta, andando a calcolare il flusso di cassa relativo all'intero processo di sintesi del metanolo. Lo scopo del lavoro è quindi comprendere come il ricircolo e la velocità all'interno del reattore condizionano le grandezze caratteristiche del processo, mentre l'analisi economica mira a identificare la soluzione operativa più conveniente, sia dal punto di vista dei costi di investimento e dei costi operativi, sia osservando l'intera vita utile dell'impianto.

L'analisi in esame è svolta per un impianto di produzione di metanolo da gas di sintesi proveniente da biomasse. Il lavoro rientra nello studio sulla produzione di biometanolo, svolto all'interno del dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. Nello specifico si è

creato un modello per le sezioni di sintesi e distillazione del metanolo, tramite Aspen Plus®. Le sezioni in esame sono poste a valle del sistema di produzione del gas di sintesi, che elabora una miscela gassosa generata tramite fermentazione di biomassa. Sulla base del modello si è svolto uno studio preliminare dei bilanci di materia ed energia, al variare del rapporto di ricircolo e al variare della velocità caratteristica del flusso reagente all'interno del reattore. Utilizzando quanto ottenuto si è quindi svolta un'analisi economica incentrata sulle due sezioni del processo.

L'impianto in studio elabora una portata in ingresso al sistema molto minore rispetto ai casi convenzionali, perché esplora un metodo di produzione di gas di sintesi differente dalle tecnologie affermate. Risulta quindi interessante capire come le sezioni in studio, che utilizzano invece una tecnologia convenzionale, condizionano il processo di sintesi del biometanolo.

Nei capitoli successivi saranno presentati i bilanci di massa ed energia e l'analisi economica, andando a specificare le metodologie utilizzate e presentando alcuni dei risultati ottenuti più significativi.

Capitolo 2

Bilanci del processo

In questo capitolo si descrive l'impianto analizzato, ponendo in risalto le assunzioni fatte, quindi sono presentati i risultati più significativi dell'analisi di sensibilità svolta, al variare del rapporto di ricircolo e della gas hourly space velocity (GHSV). Come precedentemente accennato, il lavoro si concentra su una parte dell'impianto complessivo per la produzione di metanolo. Nello specifico abbiamo in ingresso il gas di sintesi proveniente dalla parte del sistema dedicata alla sua produzione. In uscita si hanno alcuni flussi secondari e la corrente di metanolo, con purezza pari al 99%, adatto per essere venduto nel mercato dei biocombustibili.

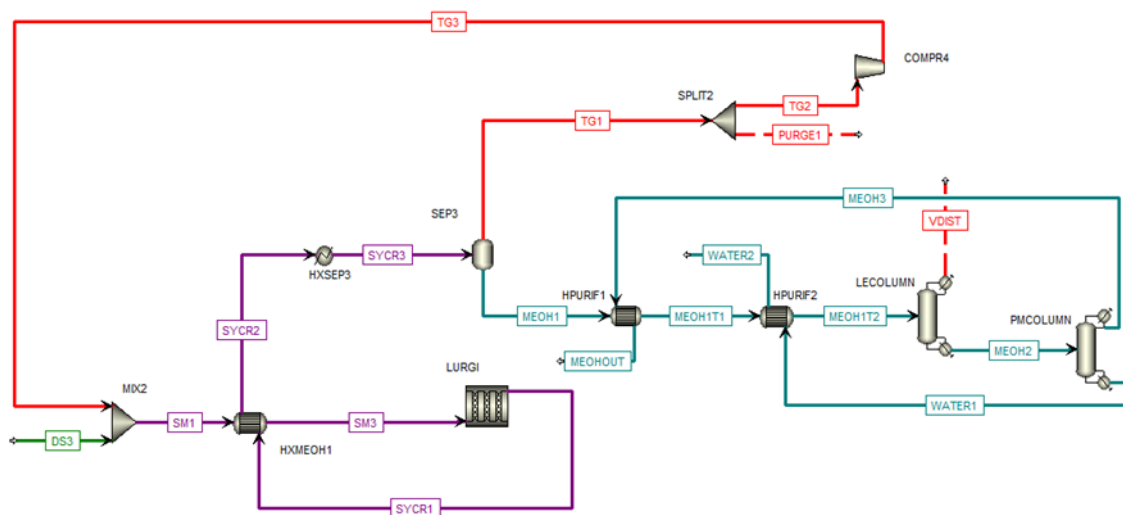


Fig.2. 1 In figura è rappresentato lo schema d'impianto, nel quale è possibile riconoscere le due sezioni di sintesi e di distillazione del metanolo.

Nel seguito, saranno descritte le principali apparecchiature utilizzate per le simulazioni.

MIX2: è un miscelatore, che unisce il flusso di gas di sintesi, con cui è alimentato il sistema, al flusso ricircolato.

HXMEOH1: è uno scambiatore di calore a fascio tubiero, con lo scopo di preriscaldare la carica entrante nel reattore sfruttando l'energia termica del flusso uscente dallo stesso.

LURGI: è il reattore di sintesi del metanolo. Nello specifico si è scelto un reattore ad acqua bollente, composto da un grande numero di tubi, all'interno dei quali è posto il catalizzatore.

HXSEP3: è uno scambiatore di calore, la cui funzione è quella di raffreddare ulteriormente la corrente di metanolo grezzo, così da portarla alle condizioni operative del flash a valle.

SEP3: è un flash che attua una prima separazione dei componenti più volatili dal metanolo grezzo. La corrente uscente dall'estremità superiore del componente è inviata al sistema di ricircolo, mentre il metanolo grezzo è inviato al sistema di distillazione.

SPLIT2: è un separatore. Serve a regolare la corrente di ricircolo, la gran parte del flusso è inviata al compressore, mentre una piccola parte viene inviata al sistema di produzione del gas di sintesi.

COMPR4: è il compressore di ricircolo. La sua funzione è quella di fornire al flusso di ricircolo l'energia necessaria a vincere le perdite di carico incontrate lungo il percorso.

Sezione di distillazione del metanolo:

HPURIF1,2: sono due scambiatori di calore a fascio tubiero, il cui scopo è quello di preriscaldare il metanolo grezzo, sfruttano l'energia termica presente nei flussi uscenti dalla seconda colonna di distillazione.

LECOLUMN: è la prima colonna di distillazione, detta di stabilizzazione. Il flusso di testa contiene principalmente reagenti ed inerti, viene quindi ricircolato alla sezione di produzione del gas di sintesi. Il flusso di coda è composto in prevalenza da metanolo ed acqua ed è inviato alla seconda colonna di distillazione.

PMCOLUMN: è la seconda colonna di distillazione con lo scopo di completare il processo di purificazione. Dalla testa della colonna viene prelevato il metanolo puro che dopo il passaggio all'interno di HPURIF1, con conseguente raffreddamento, è da considerarsi come prodotto finale dell'impianto.

2.1 Metodo e Assunzioni

La prima assunzione che è stata fatta riguarda la portata di alimento entrante nel sistema. Si è infatti posta costante, all'interno della nostra analisi è pari ad un tipico valore ottenuto tramite altri studi, svolti nel dipartimento di Energia del Politecnico di Milano (Rinaldi), riguardanti la parte a monte dell'impianto. Nel caso specifico la portata di alimento ha le seguenti caratteristiche: temperatura pari a 35 °C, pressione pari a circa 95,7 bar, portata molare di 630,1 kmol/h, corrispondente ad una portata massica di 7392,9 kg/h.

Le frazioni volumetriche dell'equazione (1.1) possono essere considerate molto vicine a quelle molari, essendo in condizioni non lontane dall'idealità. Nell'intera analisi il calcolo del modulo è stato fatto considerando questa assunzione.

Le frazioni molari delle diverse specie chimiche presenti nel flusso di alimento sono riportate in Tab.2.1. Si nota come il gas di sintesi è ricco di idrogeno, con un modulo superiore al valore stechiometrico e pari a 2,104, in modo da aumentare la velocità di reazione e migliorare l'efficienza rispetto al carbonio nel ciclo di sintesi. Inoltre, nel flusso di alimento non si considera la presenza dell'argon, in questo modo gli inerti presenti si riducono a metano ed azoto.

	CH ₄	CO ₂	N ₂	H ₂ O	CO	H ₂	CH ₃ OH
Frazione molare %	1,63	14,62	0,29	0,07	12,24	71,15	0

Tab.2. 1 in tabella vi sono le frazioni molari, in percentuale, delle specie chimiche presenti nel flusso di alimento.

Data la necessità di ricircolare una grande percentuale dei componenti più volatili (reagenti e inevitabilmente anche gli inerti), il modulo con cui il flusso reagente entra effettivamente nel reattore sarà molto maggiore, e varierà con il rapporto di ricircolo.

Per quanto riguarda il calcolo delle proprietà all'interno dell'analisi è stato impostato l'utilizzo delle equazioni di stato NRTL-RK (non random two-liquid e Redlich-Kwong).

Un'altra importante assunzione riguarda il calcolo del numero di tubi presenti nel reattore di sintesi e conseguentemente del suo volume e della sua superficie. Si è scelto di utilizzare una formulazione (2.1) che sia dipendente dalla velocità caratteristica all'interno del reattore, GHSV che si misura in $\left[\frac{Nm^3}{m^3_{reattore} * h} \right]$.

$$N_{tubi} = (F_{in} * v * 4) / (\pi D^2 * L * GHSV) \quad (2.1)$$

F_{in} è la portata molare in ingresso al reattore, v il fattore di conversione da moli a normal metri cubi, D ed L rispettivamente diametro e lunghezza dei tubi.

Per quanto riguarda la reazione di sintesi del metanolo si è scelto di modellarla utilizzando quanto riportato dal documento ufficiale della Aspentech (Aspentech, 2018). Successivamente i risultati ottenuti sono stati validati utilizzando la soluzione al problema cinetico proposta da Graaf et al. (Andrea Montebelli, 2013). Si rimanda all'Appendice A per una spiegazione più dettagliata.

Elenchiamo le altre assunzioni che sono state fatte all'interno dell'analisi:

Perdite di carico: è stata considerata una perdita di carico lato freddo e lato caldo, nello scambiatore HXMEOH1, pari al 3% delle rispettive pressioni in ingresso. Per quanto riguarda il reattore, le perdite di carico sono state calcolate tramite la correlazione di Ergun.

Caratteristiche dei componenti principali:

LURGI: reattore della tipologia ad acqua bollente, coefficiente globale di scambio termico pari a $600 \text{ W/m}^2\text{K}$, tubi lunghi 8 m e con un diametro di 4,2 cm. Il catalizzatore utilizzato ha una densità di 1712 kg/m^3 , diametro delle particelle pari a 6 mm e un grado di vuoto di 0,4 (Andrea Montebelli, 2013).

COMP4: rendimento isoentropico di 0,72 e rendimento elettrico-meccanico di 0,92.

LECOLUMN: colonna di 14 stadi con alimentazione entrante al sesto, ribollitore della tipologia Kettle (a condensazione di vapore) e condensatore totale. Pressione di esercizio di 10 bar, purezza molare del distillato pari a 0,999 e purezza del prodotto di coda pari a 0,96. Questi valori sono ottenuti variando il rapporto tra la portata di distillato e quella di alimentazione e il rapporto di ricircolo al condensatore. Si sono assunte pari a zero le perdite di carico al condensatore e all'interno della colonna.

PMCOLUMN: composta da 15 stadi con alimentazione entrante al dodicesimo, ribollitore Kettle e condensatore totale. Variando le stesse quantità caratteristiche della colonna precedente si ottiene un distillato e un flusso di coda entrambi con purezza 0,99. Si sono assunte pari a zero le perdite di carico al condensatore e all'interno della colonna.

Per quanto concerne i coefficienti globali di scambio termico relativi ai condensatori ed ai ribollitori delle colonne di distillazione, sono stati supposti valori differenti in base allo stato fisico dei flussi coinvolti. Per i condensatori, in cui si ha un flusso in passaggio di stato ed un liquido è stato utilizzato il valore di $2000 \text{ W/m}^2\text{K}$, mentre per i ribollitori dove si hanno entrambi i flussi in cambiamento di fase è stato scelto il valore di $5000 \text{ W/m}^2\text{K}$.

Grazie alla stima di questo coefficiente, è stato possibile calcolare le portate di acqua e vapore, necessarie ad entrambe le colonne di distillazione, tramite l'equazione:

$$Q = U * A * \Delta T_{ml} \quad (2.2)$$

L'analisi di sensibilità è stata svolta per valori della GHSV pari a 4000, 5000, 6000, 7000 e 8000 $\left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{m}^3_{\text{reattore}} * \text{h}} \right]$. Nella presentazione dei risultati ottenuti consideriamo come caso principale quello corrispondente alla GHSV di 6000 $\left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{m}^3_{\text{reattore}} * \text{h}} \right]$.

Per imporre la variazione del ricircolo, dato dal rapporto tra la portata molare ricircolata e la portata molare di alimento, si è fatta variare la percentuale di flusso ricircolata al separatore SPLIT2. Questa percentuale varia tra un valore di 0,995 e un valore di 0,94, a cui corrisponderanno, per ogni GHSV, dei rapporti di ricircolo differenti. Si è scelto questo range di valori dove il limite inferiore è dettato dalla potenza termica che deve essere fornita al combustore della sezione di produzione del gas di sintesi, mentre il limite superiore non può essere pari al valore unitario per il conseguente accumulo di inerti.

2.2 Risultati Ottenuti

Presentiamo adesso i principali risultati ottenuti tramite l'analisi di sensibilità, riguardanti le grandezze di flusso e i principali componenti del sistema. Inizialmente si illustra il caso con GHSV 6000 $\left[\frac{Nm^3}{m^3_{reattore} \cdot h}\right]$, concentrando l'attenzione sugli effetti del rapporto di ricircolo. Successivamente verranno mostrati i dei grafici più significativi ottenuti al variare della GHSV, per capire come questo parametro influisca sul processo.

Nei grafici che verranno mostrati in seguito, il rapporto tra la portata molare ricircolata e la portata molare in ingresso è rappresentato con il simbolo RR.

2.2.1 GHSV 6000 e variazione del rapporto di ricircolo

Il primo effetto generato dall'utilizzo di differenti rapporti di ricircolo è la variazione delle portate circolanti nelle diverse parti del sistema. In termini molari si può vedere come la portata aumenti, con andamento lineare Fig.2.2.

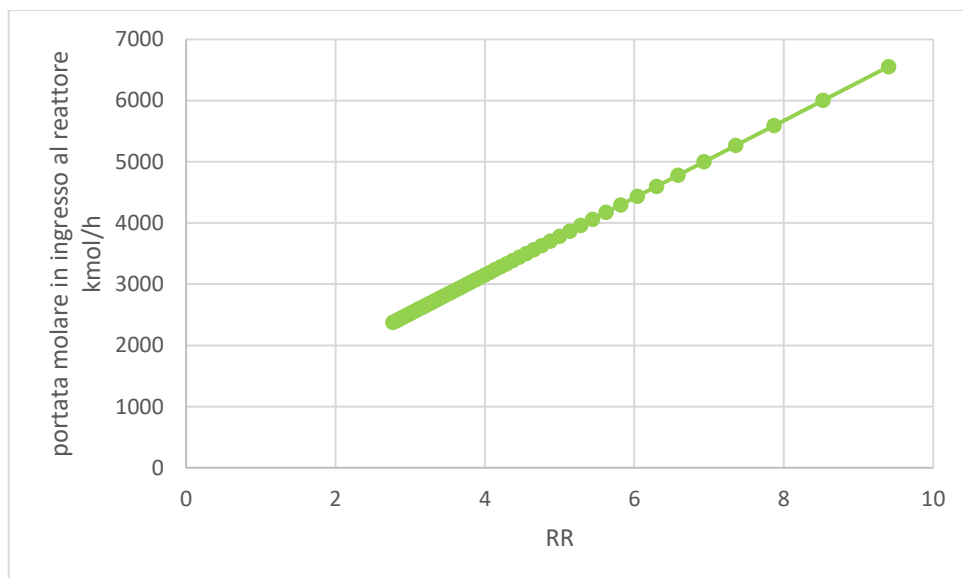


Fig.2. 2 In figura è rappresentata la portata molare kmol/h in ingresso al reattore, al variare del rapporto di ricircolo.

Anche le portate molari in uscita dal separatore aumentano, anche se nel caso del flusso di coda, l'andamento crescente tende ad attenuarsi all'aumentare del rapporto di ricircolo.

La Fig.2.3 mostra come varia il numero di tubi nel reattore. Come risulta chiaro dall'equazione 2.1, un aumento di portata molare entrante nel reattore porta ad un numero di tubi crescente. Intuitivamente, per mantenere la GHSV costante all'aumentare della portata è necessaria la presenza di un numero di tubi maggiore in cui far passare il flusso reagente.

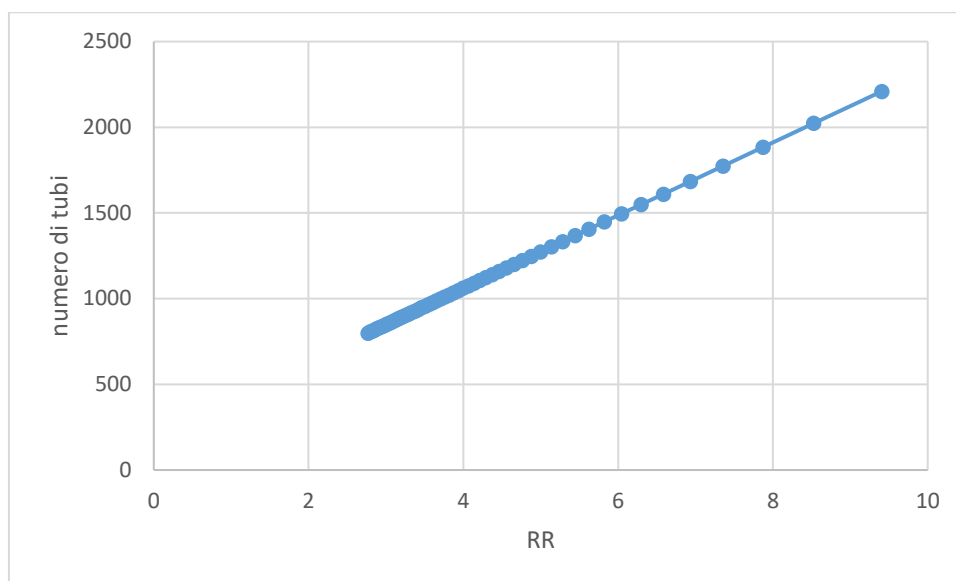


Fig.2. 3 In figura si mostra l'andamento del numero di tubi del reattore al variare del rapporto di ricircolo.

La frazione molare di metanolo in uscita dal reattore Fig.A.1, decresce all'aumentare del rapporto di ricircolo. Invece, dalla Fig.2.4 la portata molare di metanolo aumenta. La frazione molare di inerti in ingresso al reattore aumenta (Fig.2.5), così come quella di idrogeno, mentre si ha un andamento opposto per il monossido e il diossido di carbonio. Per quanto riguarda le portate molarie dei reagenti in ingresso al reattore, quella di idrogeno aumenta linearmente, per l'anidride carbonica si ha un decremento meno che lineare e per il monossido di carbonio si mantiene pressoché costante. L'aumento degli inerti nella carica reagente porta ad una riduzione della frazione molare di metanolo prodotto, mentre l'aumento della presenza di idrogeno favorisce la reazione. Considerando anche il complessivo aumento della portata molare circolante è possibile spiegare l'andamento della portata molare di metanolo in uscita dal reattore.

Per comprendere l'andamento della frazione molare di inerti in ingresso al reattore, è necessario considerare che questi, non partecipando alle reazioni, sono eliminati dal sistema di sintesi principalmente attraverso la corrente al separatore che non è ricircolata e il flusso di testa uscente dalla prima colonna di distillazione. Questo porta ad una condizione operativa in cui la carica entrante nel reattore ha una frazione molare di inerti molto maggiore rispetto a quella presente nel gas di sintesi iniziale, inoltre, è progressivamente crescente con l'aumento del rapporto di ricircolo.

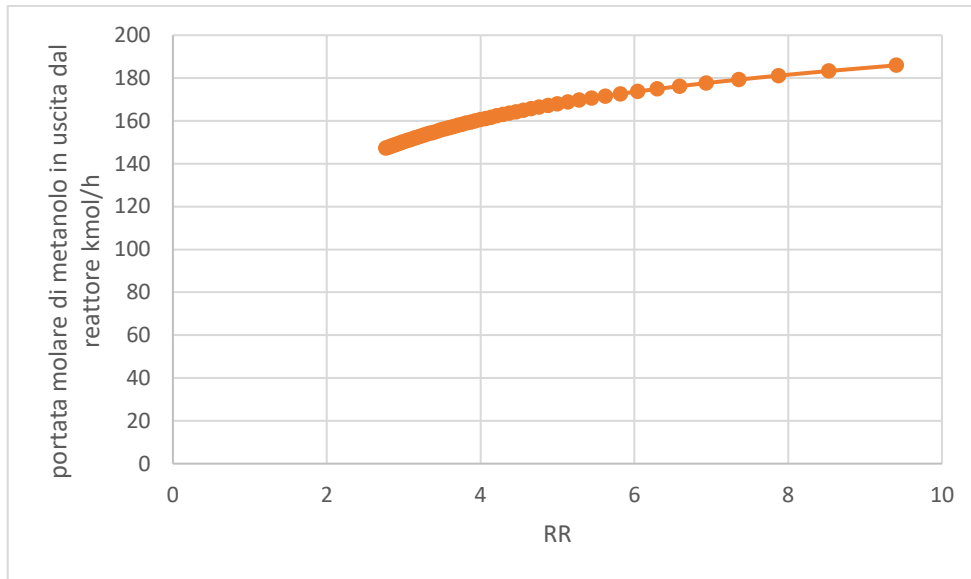


Fig.2. 4 In figura è rappresentata la portata molare di metanolo kmol/h in uscita dal reattore di sintesi.

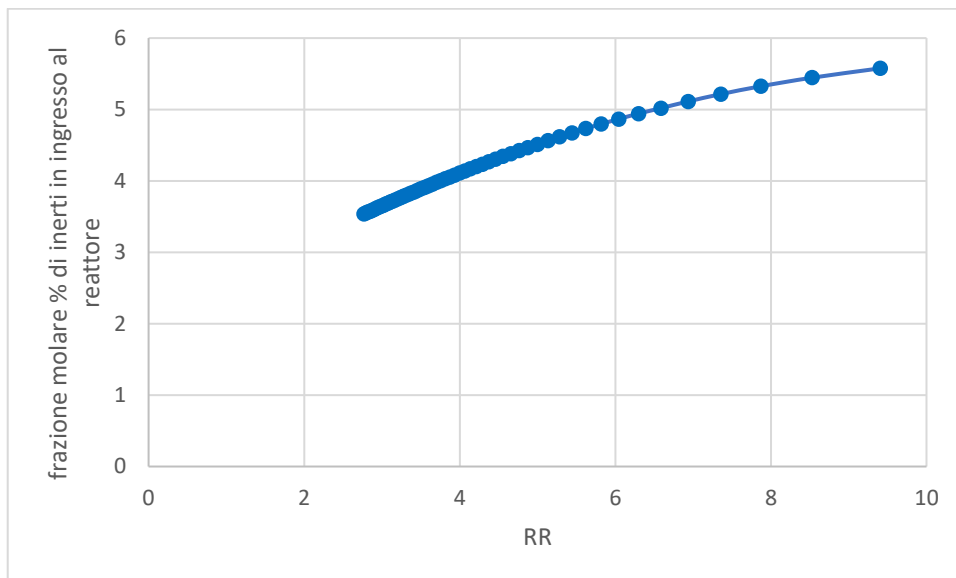


Fig.2. 5 La figura mostra l'andamento della frazione molare % di inerti in ingresso al reattore di sintesi.

Per quanto concerne le portate molari relative ai due flussi uscenti dal flash, si evidenzia come abbiano un andamento crescente all'aumentare del rapporto di ricircolo. Nello specifico per il flusso di testa si ha un aumento pressoché lineare, mentre l'andamento crescente della portata di coda è sempre meno accentuato all'aumentare della variabile di analisi.

Caratteristiche operative del sistema:

Andiamo adesso ad analizzare le altre caratteristiche operative del sistema considerato.

L'andamento del modulo della carica in ingresso al reattore, mostrato in Fig.A.3., è spiegabile considerando quanto detto riguardo le portate molari in ingresso al reattore, unitamente all'equazione (1.1) con l'approssimazione prima descritta.

In Fig.2.6 e Fig.2.7, sono rappresentate, rispettivamente, la resa per passaggio e la resa globale del sistema, comprensivo della distillazione. Queste due grandezze sono calcolate, mediante le portate molari, dall'equazione:

$$RESA = \frac{F_{CH_3OH}^{OUT} - F_{CH_3OH}^{IN}}{F_{CO}^{IN} + F_{CO_2}^{IN}} \quad (2.3)$$

dove nei due casi le sezioni di ingresso e di uscita sono prese opportunamente.

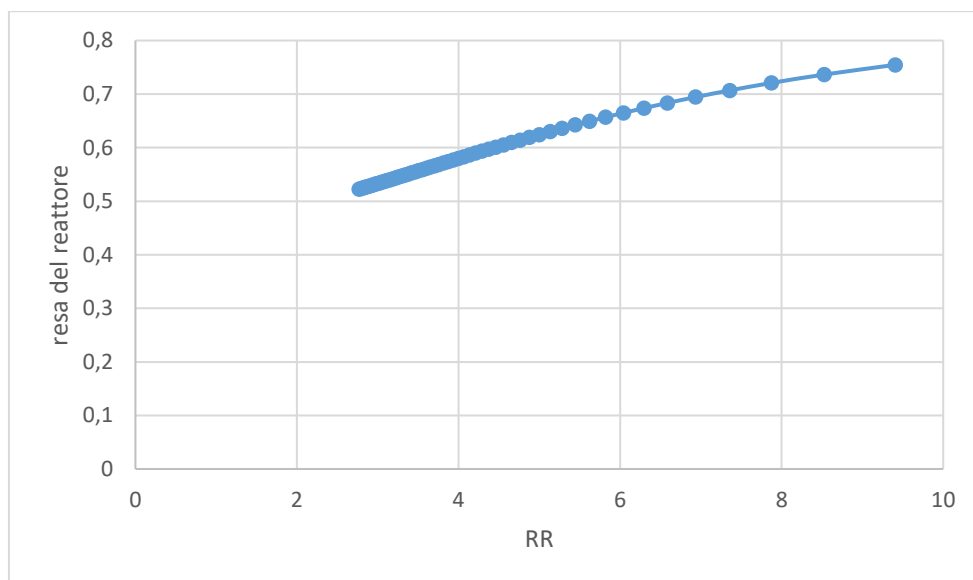


Fig.2. 6 In figura è rappresentata la resa per passaggio, al variare del rapporto di ricircolo.

La resa per passaggio aumenta all'aumentare del rapporto di ricircolo. I valori ottenuti variano tra poco più del 50% a valori vicini all'80% per elevati rapporti di ricircolo. L'andamento si spiega considerando che avere un modulo maggiore favorisce l'avanzamento della reazione. Quindi anche in questo caso possiamo osservare come, frazione molare crescente di idrogeno in ingresso al reattore, aumenta la portata di metanolo prodotto dal reattore di sintesi.

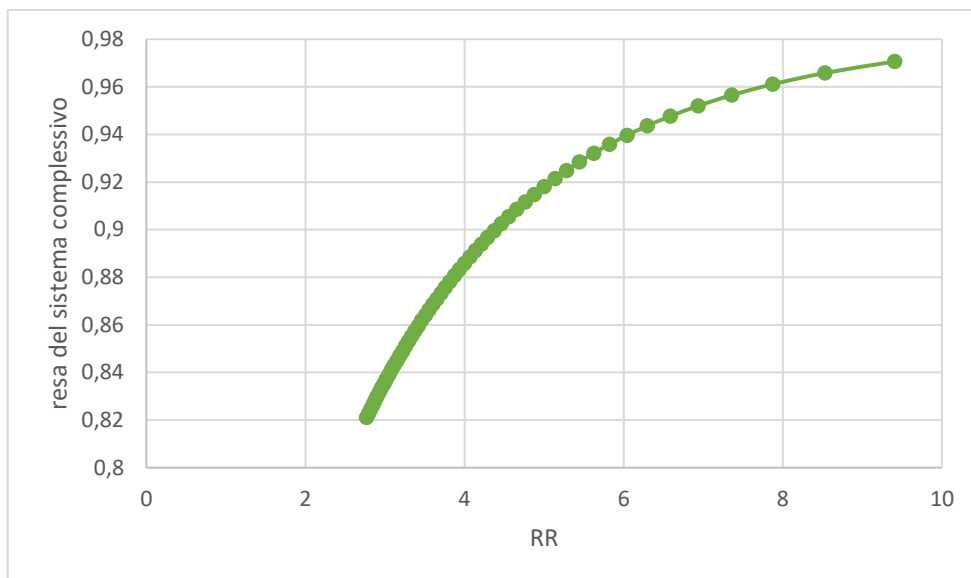


Fig.2. 7 In figura si mostra la resa del sistema complessivo al variare del rapporto di ricircolo.

Anche la resa complessiva del sistema ha un andamento crescente con l'aumentare del rapporto di ricircolo. In questo caso i valori variano da circa l'82% fino ad un massimo del 97%. Osservando i valori ottenuti e gli andamenti delle due rese, è evidente come utilizzare un rapporto di ricircolo elevato abbia gli effetti positivi sperati, riguardo la conversione dei reagenti in metanolo.

In Fig.2.8 si mostra l'andamento della temperatura massima raggiunta all'interno del reattore. Aumentando il rapporto di ricircolo aumenta la frazione di inerti presenti nel flusso reagente, la carica si presenta quindi con una maggiore diluizione e la temperatura massima nel reattore decresce.

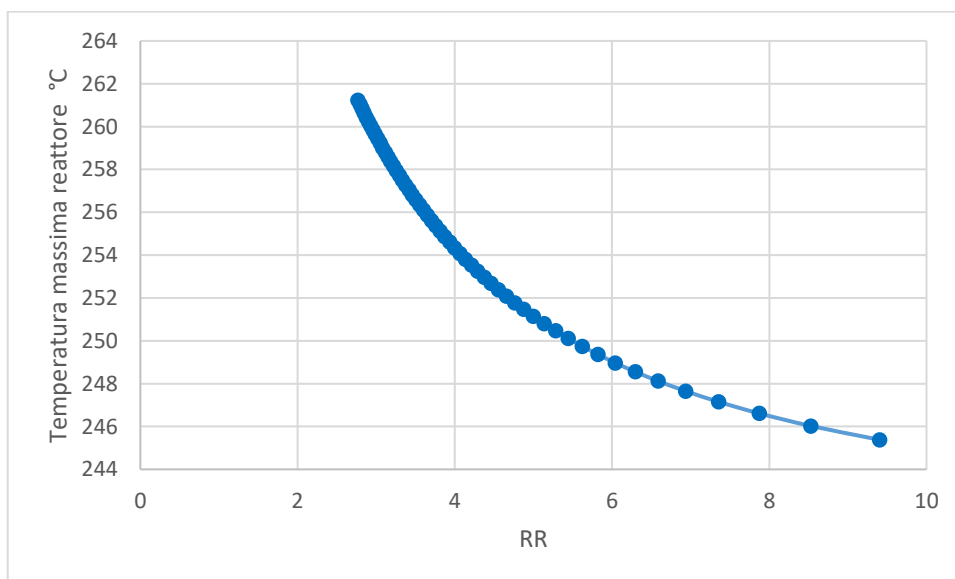


Fig.2. 8 In figura è rappresentato l'andamento della temperatura massima all'interno del reattore in °C, al variare del rapporto di ricircolo.

Inoltre, se analizziamo l'andamento della portata massica di metanolo in uscita dal sistema complessivo Fig.2.9, possiamo osservare come, per valori di rapporto di ricircolo crescenti, aumenti la quantità di prodotto con valore commerciale, che attraverso la sua vendita fornirà i ricavi dell'impianto.

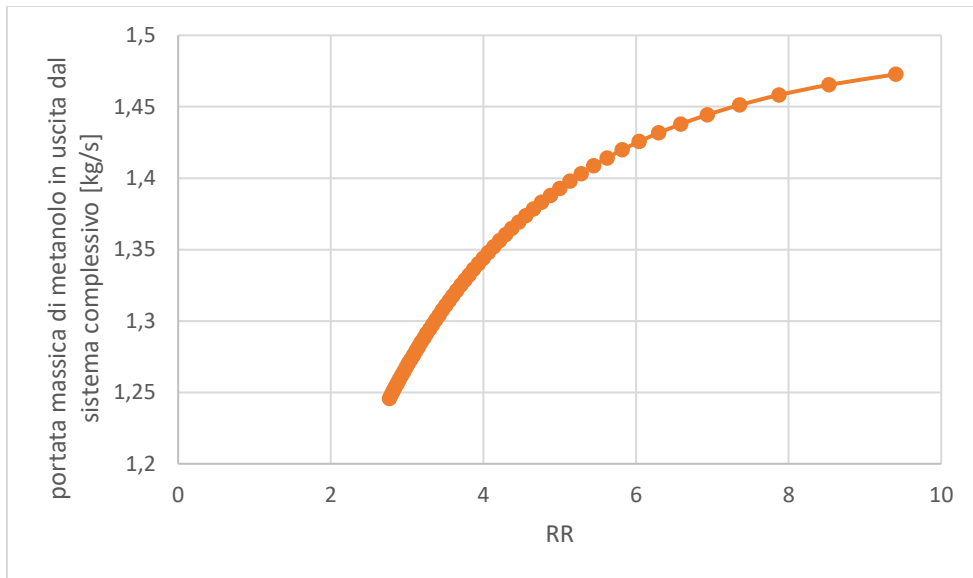


Fig.2. 9 In figura è rappresentata la portata massica di metanolo, con purezza 0,99, in uscita dal sistema complessivo.

Fabbisogno energetico e grandezze geometriche dei componenti principali:

In Fig.2.10 si può notare come il valore della potenza assorbita dal compressore sia crescente con l'aumento del rapporto di ricircolo, questo è dovuto al fatto che viene elaborata una portata sempre maggiore.

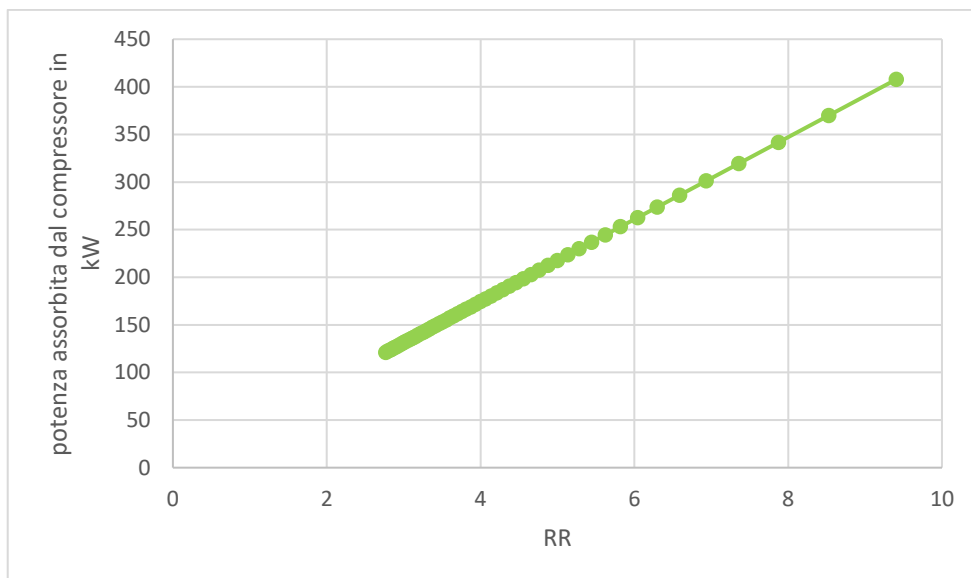


Fig.2. 10 La figura rappresenta la potenza assorbita dal compressore, in kW, al variare del rapporto di ricircolo.

La potenza del compressore aumenta considerevolmente, passando da circa 120 kW per un rapporto di ricircolo di poco superiore a 2, a poco più di 400 kW per il massimo valore considerato.

Come precedentemente detto, all'aumentare del rapporto di ricircolo aumentano tutte le portate circolanti nel sistema. Questo fa sì che tutti gli scambiatori presenti nell'impianto abbiano una superficie di scambio che aumenta progressivamente con la variabile di analisi. In Fig.2.11 si riporta l'andamento della superficie di scambio del preriscaldatore della carica reagente, HXMEOH1, che risulta essere la più grande dell'intero impianto in esame.

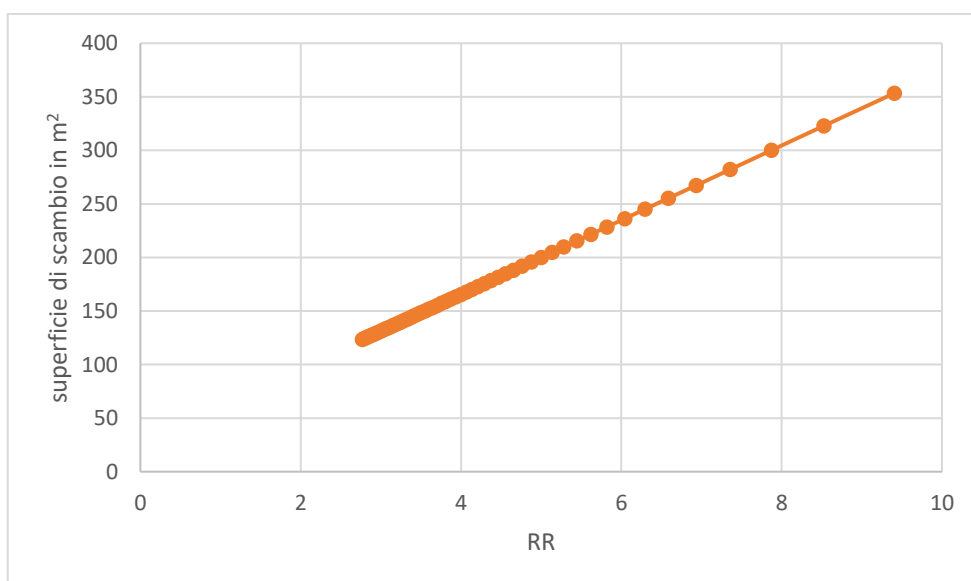


Fig.2. 11 La figura mostra il valore della superficie dello scambiatore di preriscaldamento della carica reagente in m², al variare del rapporto di ricircolo.

In figura 2.12 l'andamento del diametro della colonna con dimensioni maggiori, ovvero la seconda, al variare del rapporto di ricircolo. Si nota come vi sia un aumento delle dimensioni dovuto ad una portata maggiore. Il diametro della prima colonna invece, mostra un andamento che presenta un massimo per un rapporto di ricircolo pari a 5,82 e valori ottenuti variano tra 0,414 e 0,423 metri. Per spiegare questo andamento è necessario considerare che, per ottenere un'adeguata purezza del distillato, il rapporto di ricircolo al condensatore (reflux ratio) varia con un andamento che presenta un massimo per RR circa pari a 6, condizionando quindi la portata circolante nella colonna e il suo diametro.

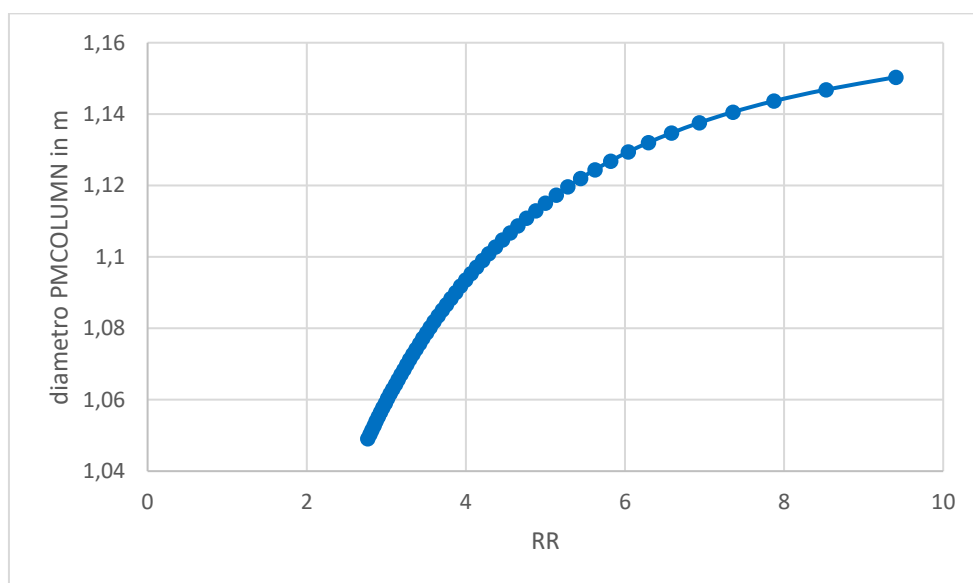


Fig.2. 12 In figura si mostra l'andamento del diametro della seconda colonna di distillazione, PMCOLUMN, al variare del rapporto di ricircolo.

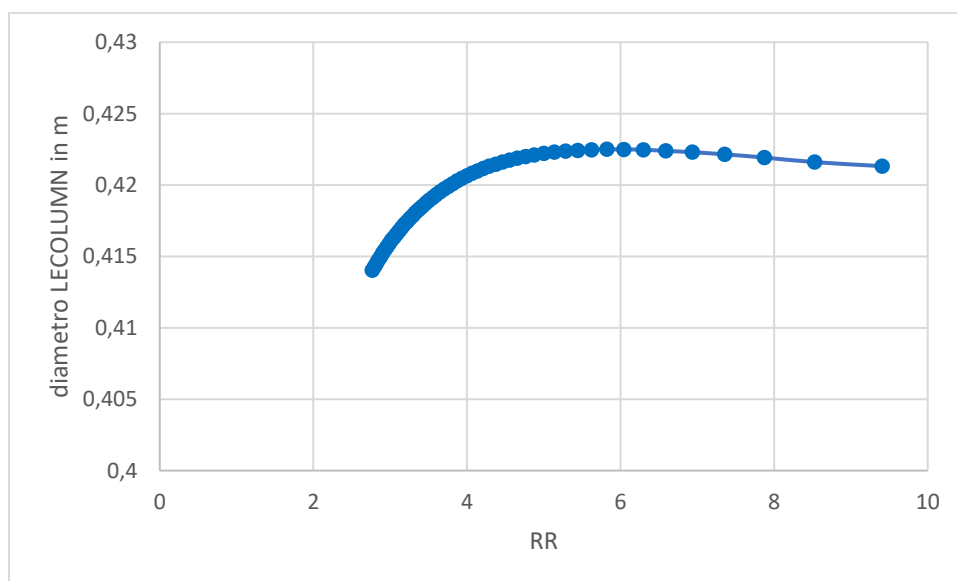


Fig.2. 13 La figura rappresenta l'andamento del diametro della prima colonna di distillazione, LECOLUMN, al variare del rapporto di ricircolo.

Per quanto riguarda le dimensioni del reattore si rappresenta in Fig.2.14 l'andamento della superficie di scambio, che segue quello dei tubi di cui si compone, ovvero crescente all'aumentare del rapporto di ricircolo.

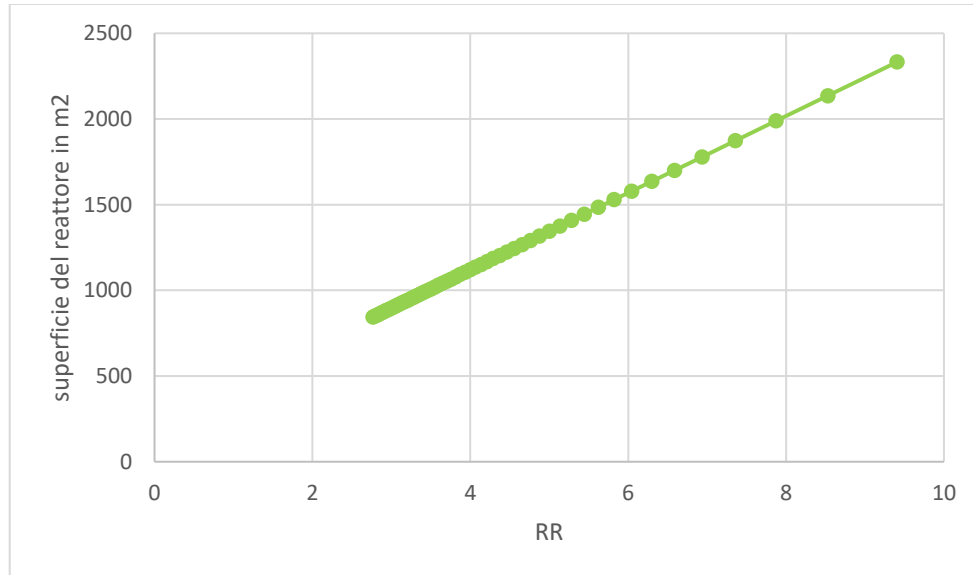


Fig.2. 14 La figura mostra l'andamento della superficie di scambio del reattore di sintesi del metanolo in m², al variare del rapporto di ricircolo.

Infine, si riportano in Tab2.2 i valori della potenza termica necessaria ai condensatori e ai ribollitori delle due colonne di distillazione, per alcuni valori del rapporto portata molare ricircolata su portata molare in ingresso al sistema.

Rapporto di ricircolo	Condensatore LECOLUMN [kW]	Ribollitore LECOLUMN [kW]	Condensatore PMCOLUMN [kW]	Ribollitore PMCOLUMN [kW]
9,4	-20,84	659,19	-3806,6	3341,86
8,53	-21,98	660,42	-3783,81	3321,88
7,87	-22,91	662,44	-3763,04	3303,82
6,93	-24,48	665,98	-3723,85	3269,84
5,81	-26,75	671,18	-3655,2	3210,44
4,65	-29,3	676,508	-3540,6	3111,37
3,76	-30,81	677,77	-3403,46	2993,84
2,81	-30,87	669,42	-3190,39	2808,7

Tab.2. 2 La tabella mostra i valori della potenza termica necessaria ai condensatori ed ai ribollitori delle due colonne di distillazione, al variare del rapporto di ricircolo.

Con il segno meno si identifica la potenza termica entrante nel sistema, mentre con il segno positivo è rappresentata la potenza termica uscente dallo stesso. Si può notare come i valori assoluti relativi alla seconda colonna di distillazione, siano di un ordine di grandezza più grandi rispetto a quelli della prima colonna. Infatti, nel condensatore della prima colonna circola una portata inferiore rispetto a quanto avviene nel condensatore della seconda colonna. La portata di distillato uscente dalla prima colonna è di un ordine di grandezza minore rispetto a quella uscente dalla seconda. Nonostante la portata di coda sia maggiore per la prima colonna di distillazione, la differenza delle portate circolanti nei ribollitori giustifica i valori di potenza termica ottenuti (boilup rate della prima colonna un ordine di grandezza minore rispetto a quello della seconda colonna).

Per quanto concerne l'andamento al variare del rapporto di ricircolo, le due colonne hanno un comportamento diverso. La seconda colonna presenta valori di potenza termica che crescono all'aumentare del ricircolo, in linea con l'aumento delle portate circolanti nel sistema (le portate molari di testa e di coda colonna aumentano). Per la prima colonna di distillazione si hanno, invece, dei valori di potenza termica che si riducono all'aumentare del rapporto di ricircolo per quanto riguarda il condensatore. Questo accade poiché, all'aumentare del rapporto di ricircolo, riduce la portata (molare e massica) uscente dalla parte alta della prima colonna di distillazione. Per il ribollitore invece, si ottengono dei valori di potenza termica che presentano un massimo per un ricircolo di circa 3,9. Le superfici di scambio termico hanno un andamento, al variare del rapporto di ricircolo, qualitativamente paragonabile a quello delle loro potenze termiche.

Si mostrano adesso gli andamenti delle potenze termiche necessarie alle due colonne, riferite alla portata massica di metanolo prodotta [$\text{kJ}/\text{kg}_{\text{metanolo}}$]. Per quanto concerne il condensatore ed il ribollitore della prima colonna, Fig.2.15 e Fig.2.16, gli andamenti sono decrescenti all'aumentare del rapporto di ricircolo, nello specifico il rapporto riferito al ribollitore presenta un andamento monotono decrescente. Gli andamenti riferiti al condensatore ed al ribollitore della seconda colonna, mostrati in Fig.2.17 e Fig.2.18, sono crescenti all'aumentare del rapporto di ricircolo.

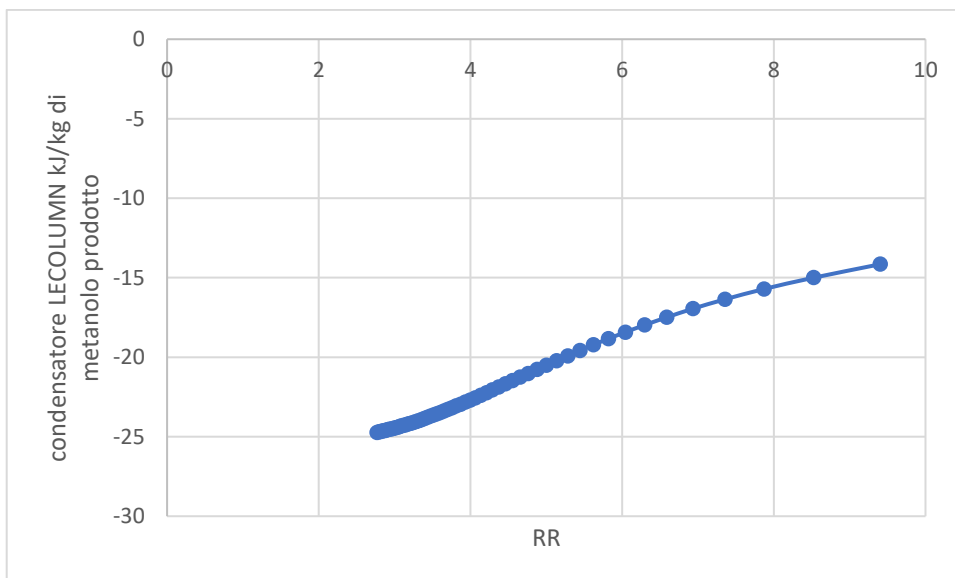


Fig.2. 15 In figura si mostra l'andamento del rapporto tra la potenza necessaria al condensatore della prima colonna e la portata massica di metanolo prodotta [kJ/kg_{metanolo}], al variare del rapporto di ricircolo.

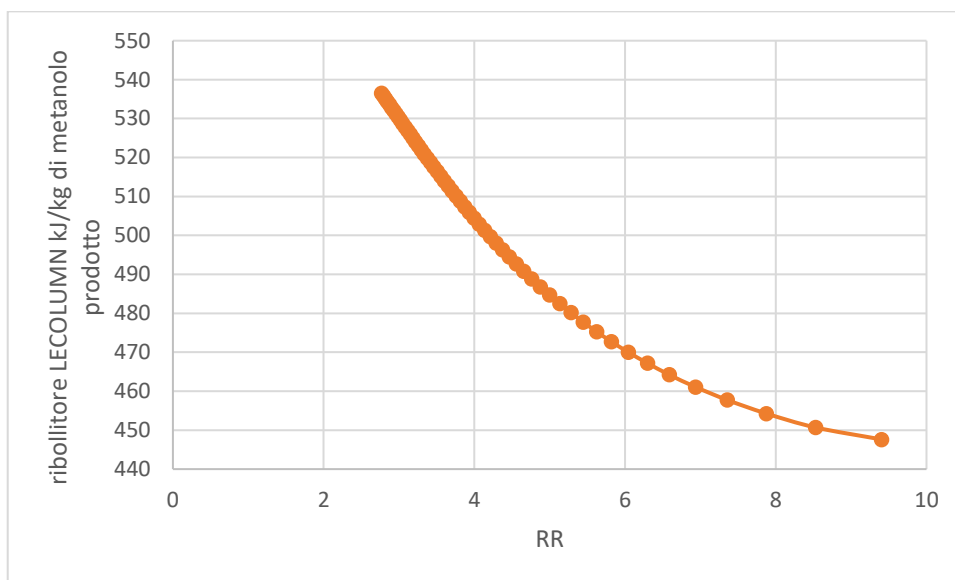


Fig.2. 16 La figura mostra l'andamento del rapporto tra la potenza necessaria al ribollitore della prima colonna e la portata massica di metanolo prodotta [kJ/kg_{metanolo}], al variare del rapporto di ricircolo.

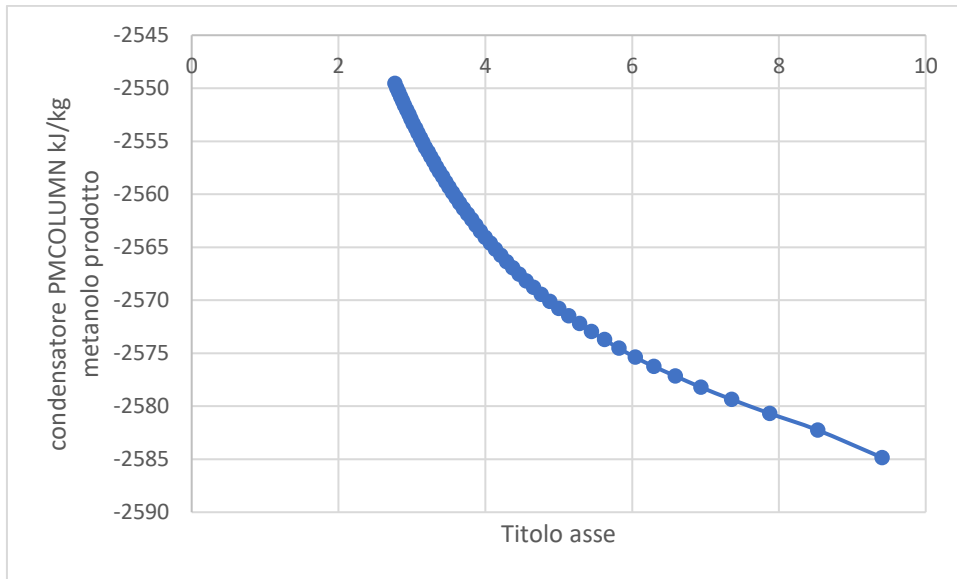


Fig.2. 17 In figura si mostra l'andamento del rapporto tra la potenza necessaria al condensatore della seconda colonna e la portata massica di metanolo prodotta [kJ/kg_{metanolo}], al variare del rapporto di ricircolo.

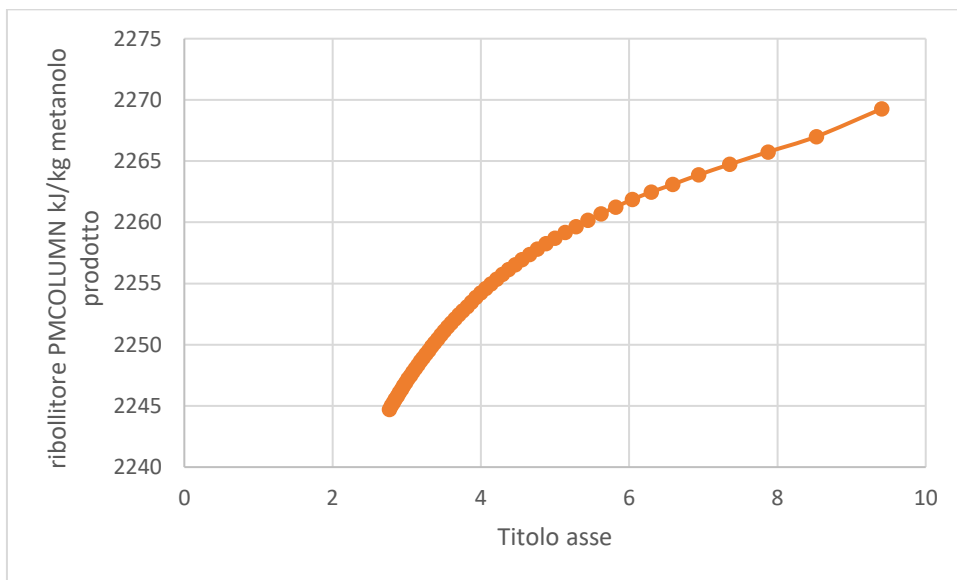


Fig.2. 18 La figura mostra l'andamento del rapporto tra la potenza necessaria al ribollitore della seconda colonna e la portata massica di metanolo prodotta [kJ/kg_{metanolo}], al variare del rapporto di ricircolo.

2.2.2 Variazione della GHSV

Si riportano alcune delle grandezze presentate nella sezione precedente, ponendo l'attenzione sulla loro variazione in funzione della GHSV.

In Fig.2.19 vediamo l'andamento del numero di tubi del reattore. Si nota come un valore di GHSV minore porti ad avere un numero di tubi maggiore. Anche la superficie di scambio termico del reattore conserva qualitativamente lo stesso andamento.

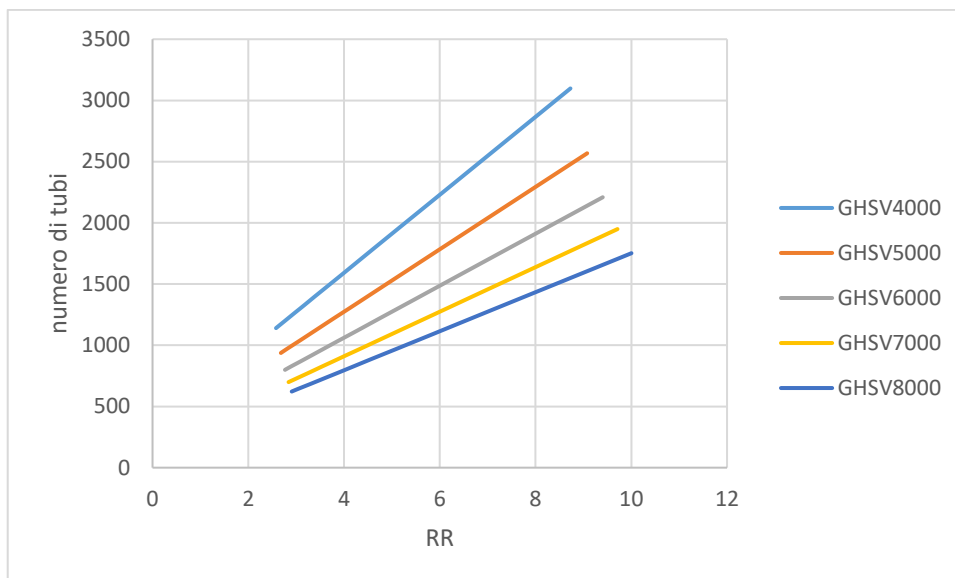


Fig.2. 19 La figura mostra l'andamento del numero di tubi nel reattore, al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.

Le portate molari circolanti nella sezione dell'impianto adibita alla sintesi del metanolo si mantengono costanti al variare della GHSV. In Fig.2.20 è mostrato l'andamento relativo alla portata molare in ingresso al reattore.

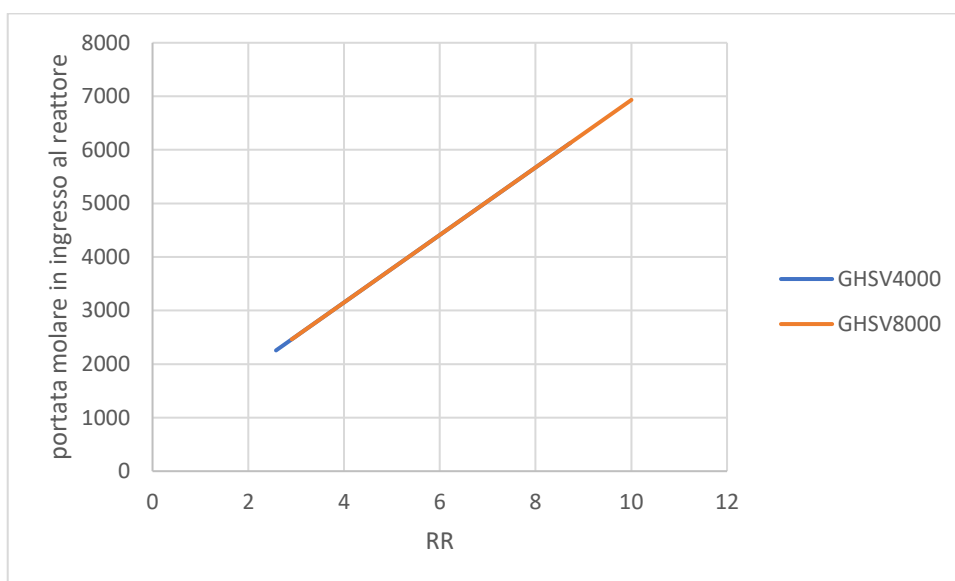


Fig.2. 20 In figura si mostra l'andamento della portata molare in ingresso al reattore al variare del rapporto di ricircolo, per i due valori di GHSV 4000 e 8000.

Per quanto concerne le frazioni molari dei diversi componenti presenti nei flussi, il loro andamento, al variare del ricircolo, è lo stesso esposto in precedenza. Invece, rispetto alla GHSV, si ha una frazione molare di idrogeno in ingresso al reattore maggiore per basse GHSV e frazioni molari di monossido e diossido di carbonio maggiori per elevate GHSV.

La temperatura massima raggiunta all'interno del reattore è rappresentata in Fig.2.21. Si nota come sia contenuta al di sotto dei 262 °C in tutti i casi in esame. A parità di rapporto di ricircolo, la temperatura massima nel reattore cresce all'aumentare della GHSV. Questo accade perché nell'analisi si è posto costante il coefficiente di scambio termico all'interno del reattore, che quindi non aumenta al crescere della GHSV. Varia invece la superficie di scambio al variare del numero di tubi e risulta maggiore per basse GHSV.

Se invece si analizza il grafico a parità di temperatura massima, è possibile vedere come un certo valore di temperatura sia raggiunto per un rapporto di ricircolo minore nel caso a GHSV più bassa.

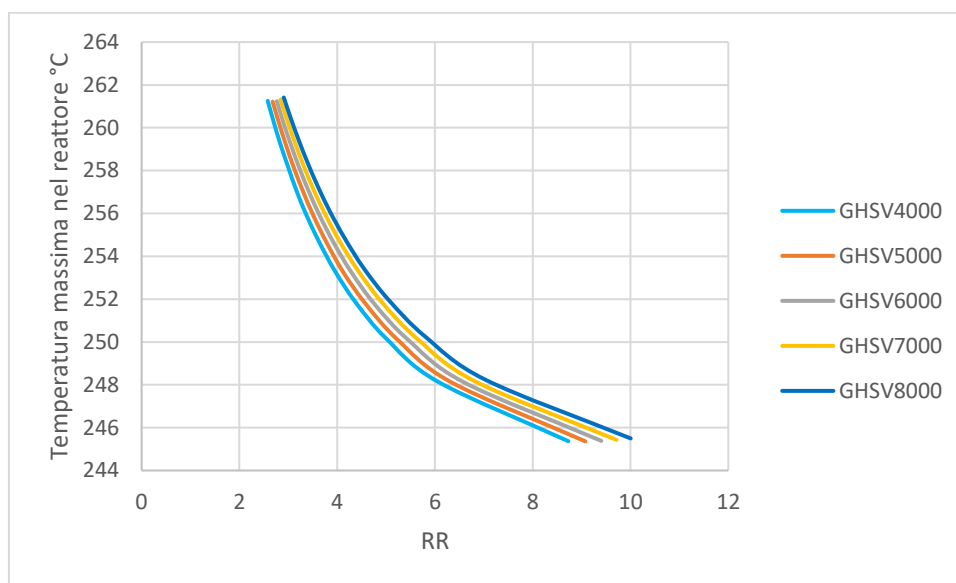


Fig.2. 21 In figura è rappresentata la temperatura massima nel reattore, al variare del ricircolo, per diverse GHSV.

Analizziamo ora gli andamenti del modulo e della resa per passaggio, al variare della GHSV, rappresentati rispettivamente in Fig.2.22 e Fig.2.23. I valori ottenuti per entrambi aumentano al ridursi della GHSV. È possibile spiegare questi due comportamenti considerando che, avere un reattore con un numero maggiore di tubi implica che venga utilizzata una quantità superiore di catalizzatore e questo, unitamente alla minore velocità del flusso reagente, favorisce l'avanzamento della reazione di sintesi del metanolo.

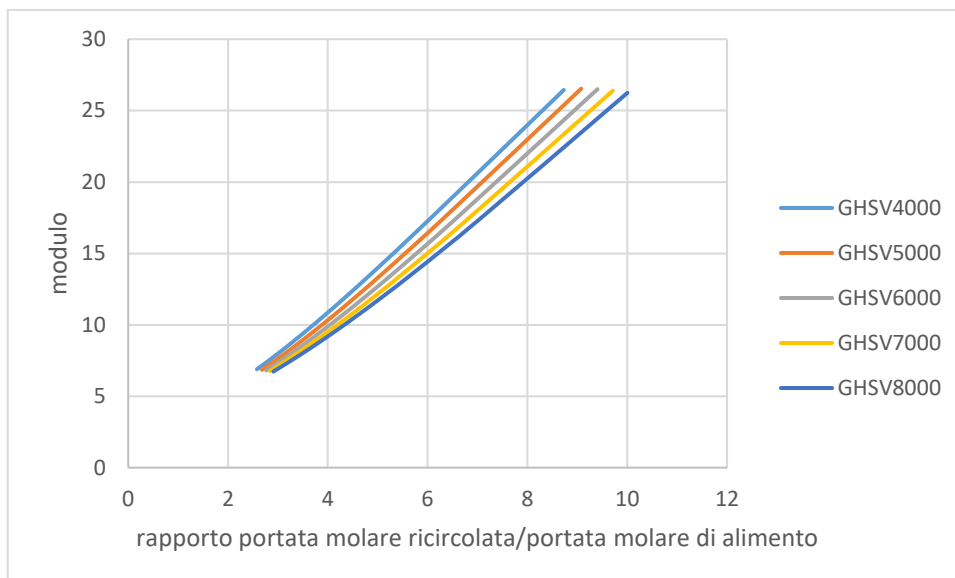


Fig.2. 22 In figura è riportato il modulo in ingresso al reattore al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.

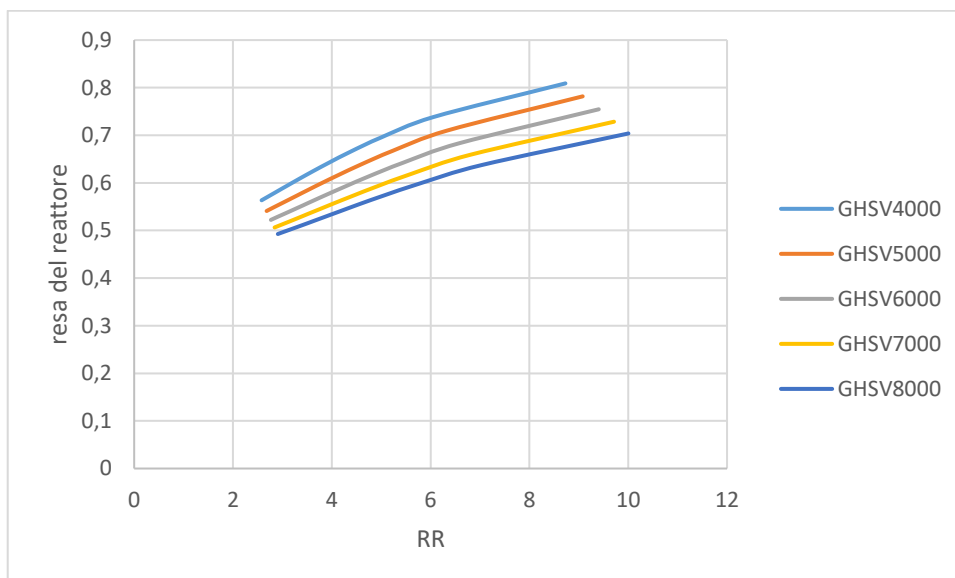


Fig.2. 23 La figura mostra l'andamento della resa per passaggio al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.

L'effetto della GHSV sulla resa dell'impianto complessivo è rappresentato in Fig.2.24. Si può notare come i valori ottenuti siano maggiori per basse GHSV, tuttavia, questo vantaggio sulle prestazioni dell'impianto si riduce all'aumentare del rapporto di ricircolo. Anche la portata massica di metanolo prodotto dall'impianto mostra lo stesso andamento qualitativo.

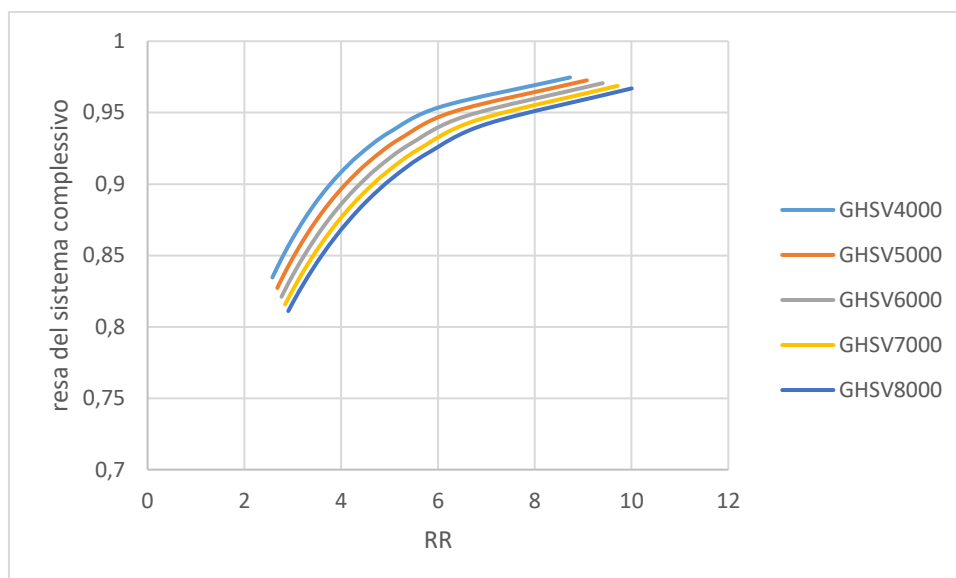


Fig.2. 24 In figura si mostra l'andamento della resa del sistema complessivo, al variare del ricircolo, per diverse GHSV.

La frazione molare di metanolo in ingresso al sistema di distillazione è maggiore per piccole GHSV, mentre, cresce all'aumentare del rapporto di ricircolo con un andamento meno che lineare.

Le grandezze geometriche relative ai principali componenti del sistema si mantengono costanti, al variare della GHSV, nella sezione di sintesi del metanolo, dove le portate circolanti non variano, come ad esempio la superficie dello scambiatore di preriscaldamento del reattore. Inoltre, anche la potenza assorbita dal compressore non varia, essendo anch'essa legata alla portata Fig.2.25.

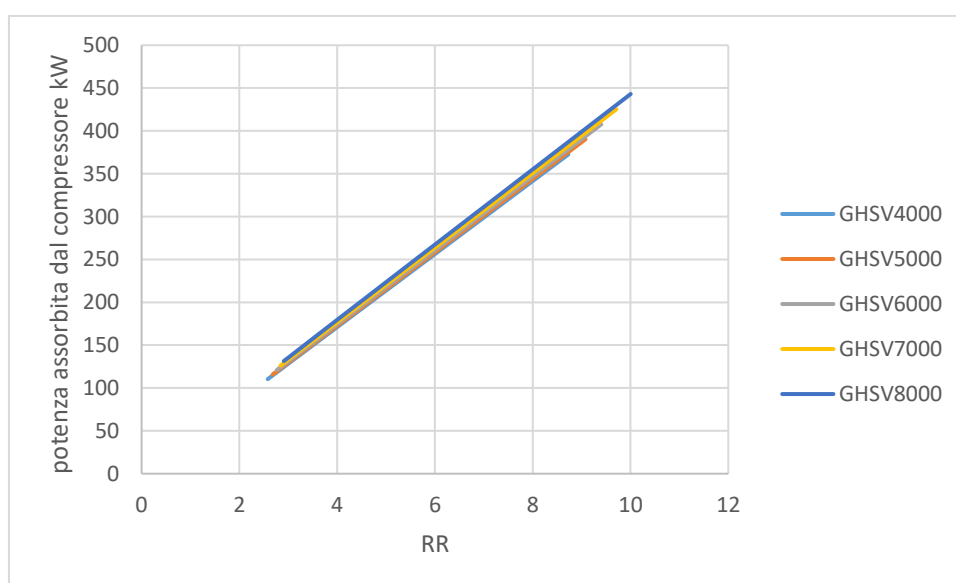


Fig.2. 25 In figura si mostra la potenza assorbita dal compressore, al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.

Le grandezze geometriche nella sezione di distillazione sono invece maggiori per piccoli valori della GHSV. Anche le potenze termiche richieste dalle due colonne presentano lo stesso andamento. Il loro comportamento al variare del rapporto di ricircolo è qualitativamente lo stesso che è stato presentato nel paragrafo precedente. La portata (molare e massica) entrante nel sistema di distillazione, aumenta al ridursi della GHSV.

In conclusione, è possibile affermare che adottare una GHSV bassa aumenta le prestazioni dell'impianto. Tuttavia, l'adozione di basse velocità caratteristiche del flusso reagente porta ad avere delle dimensioni e delle potenze termiche maggiori.

Nel prossimo capitolo si mostrerà come il rapporto di ricircolo e la variazione della GHSV condizionino le grandezze economiche relative all'effettiva realizzazione dell'impianto esaminato.

Capitolo 3

Analisi Economica

Si passa adesso a descrivere la parte relativa all'analisi economica svolta. In questo capitolo si andranno a calcolare i costi di investimento e i costi operativi associati alle diverse condizioni operative in esame. Successivamente sarà mostrata l'analisi del flusso di cassa nell'arco dell'intera vita utile dell'impianto. Nello specifico verrà presentato il metodo utilizzato, quindi si vedranno i risultati ottenuti per un valore di GHSV $6000 \left[\frac{Nm^3}{m^3_{reattore} * h} \right]$ mettendo in evidenza gli effetti della variazione di ricircolo. Infine, si mostrerà come varia l'analisi economica modificando la GHSV.

3.1 Metodo Utilizzato

Per lo svolgimento dell'analisi economica sono stati utilizzati i risultati ottenuti tramite il modello dell'impianto realizzato con Aspen Plus®, relativamente alle potenze e alle grandezze geometriche caratteristiche dei sistemi considerati. Si è quindi creato un foglio di calcolo utilizzando Microsoft Excel, con all'interno tutte le equazioni del modello economico, per determinare le voci di costo ed il flusso di cassa relativi alle diverse configurazioni operative.

Il modello utilizzato segue come linea guida quanto proposto nel libro di Turton et al. (Richard Turton, 2012). Il procedimento di calcolo si divide in tre parti distinte: valutazione dei costi di investimento, dei costi operativi e del flusso di cassa nell'arco della vita utile dell'impianto.

3.1.1 Costi di Investimento (Fixed Capital Investment FCI)

Per stimare i costi di investimento il metodo (Richard Turton, 2012) suggerisce, per prima cosa, di identificare i componenti principali presenti nell'impianto. Si calcola quindi il loro costo di acquisto in condizioni di riferimento, utilizzando per ogni componente una sua grandezza caratteristica (ad esempio la superficie di scambio termico per gli scambiatori di calore oppure la potenza assorbita per il compressore). Le condizioni di riferimento sono: pressione operativa pari alla pressione ambiente e acciaio al carbonio come materiale costruttivo.

Successivamente, si apporta una correzione al valore trovato, per tener conto dell'effettiva pressione di esercizio, del costo relativo al materiale utilizzato e del costo di installazione.

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2 \quad (3.1)$$

L'equazione (3.1) permette di calcolare il costo del componente alle condizioni di riferimento, C_p^0 , dove A è la grandezza caratteristica dello specifico componente e le altre sono delle costanti tabulate, anch'esse tipiche del componente in esame.

I valori delle costanti proposte dal metodo sono validati solo per valori di A che ricadono all'interno di specifici limiti. Se tale condizione non è soddisfatta, si applica l'equazione (3.2) che tiene conto dell'effetto scala. Nello specifico il compressore presente nell'impianto, ha dei valori di potenza assorbita inferiori al valore limite minimo riportato nel metodo e si è quindi proceduto applicando l'effetto scala.

$$C_{p,i}^0 = C_{p,bound}^0 * \left(\frac{A_i}{A_{bound}} \right)^n \quad (3.2)$$

Nel caso del compressore si è utilizzato un valore di n pari a 0,6 mentre, il pedice *bound* si riferisce al limite di validità inferiore.

Per tener conto della diversa pressione operativa rispetto al caso di riferimento si utilizza un fattore di pressione F_p calcolato come segue:

$$F_{p,vessel} = \frac{\left(\frac{PD}{2[850 - 0.6(P)]} + 0.00315 \right)}{0.0063} \quad (3.3)$$

$$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 (\log_{10} P)^2 \quad (3.4)$$

L'equazione (3.3) si utilizza per il calcolo relativo a serbatoi orizzontali o verticali. Sono presenti il diametro del serbatoio D in metri e la pressione operativa P espressa in bar. Gli altri valori rappresentano: il prodotto tra il massimo sforzo ammissibile e l'efficienza di saldatura per acciaio al carbonio (850 bar), lo spessore minimo ammissibile (0,0063 m), la tolleranza alla corrosione (0,00315 m).

L'equazione (3.4) si adopera per i componenti rimanenti, dove le costanti C_i sono tabulate e la pressione operativa P è espressa in bar.

Si è ipotizzato l'utilizzo di acciaio al carbonio come materiale costruttivo, poiché le condizioni operative del processo in esame non rendono necessaria l'adozione di materiali più resistenti. Il valore del relativo fattore correttivo F_M è stato ricavato graficamente.

$$C_{BM} = C_p^0 F_{BM} = C_p^0 (B_1 + B_2 F_M F_p) \quad (3.5)$$

$$C_{BM} = C_p^0 F_{BM} N F_q \quad (3.6)$$

con $F_q = 1$ per $N > 20$ e $F_q = 0.4771 + 0.08516 \log_{10} N - 0.3473(\log_{10} N)^2$

L'equazione (3.5) si utilizza per i calcoli relativi a tutti i componenti, ad eccezione dei piatti delle colonne di distillazione per i quali si utilizza la relazione (3.6), con N numero di piatti e F_q un fattore correttivo che tiene conto del loro numero. Con F_{BM} si intende il bare module factor che tiene conto dei fattori correttivi per il discostamento dalle condizioni di riferimento e del costo di installazione, nella (3.5) è rappresentato dal termine in parentesi mentre nella (3.6) è dato dal rapporto tra F_p ed F_M .

A questo punto è possibile procedere con il calcolo del costo del componente e della sua installazione alle effettive condizioni operative dell'impianto (C_{BM} sta per bare module cost).

Per ottenere una stima corretta dei costi di investimento non è possibile limitare il calcolo a quanto appena descritto. È necessario considerare dei costi dovuti alle contingenze e alle tasse relative alla fase costruttiva dell'impianto, che si stimano essere rispettivamente pari al 15% e al 3% del C_{BM} . L'equazione utilizzata è la (3.7) dove per C_{TM} sta per total module cost.

$$C_{TM} = 1.18 \int_{i=1}^n C_{BM,i} \quad (3.7)$$

Infine, per ottenere la stima definitiva dei costi di investimento si deve tener conto dei costi relativi allo sviluppo e alla preparazione del terreno, quindi anche la costruzione di strutture ausiliarie necessarie per la realizzazione dell'impianto. Si è stimato che questa voce di costo sia pari al 50% del C_{BM}^0 , ovvero del C_{BM} ottenuto ponendo i fattori F_p e F_M pari ad uno.

$$C_{GR} = C_{TM} + 0.5 \int_{i=1}^n C_{BM,i}^0 \quad (3.8)$$

$$\text{dove } C_{BM}^0 = C_{BM}(F_p = F_M = 1)$$

L'equazione (3.8) permette di ricavare i costi di investimento C_{GR} (grassroots costs), relativi al 2001. L'ultimo passaggio per ricavare i costi di investimento relativi all'anno in cui si ipotizza di realizzare l'impianto, il 2019, consiste nel considerare l'inflazione. Per fare

questo si è utilizzato il CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index), un indice che tiene conto del valore del denaro negli anni (CEPCI, 2020).

$$C_{GR,2019} = C_{GR,rif} * \left(\frac{CEPCI_{rif}}{CEPCI_{2019}} \right) \quad (3.9)$$

dove $C_{GR,rif} = C_{GR,2001}$; $CEPCI_{rif} = 397$; $CEPCI_{2019} = 607,5$

Dall'equazione (3.9) si è quindi calcolata la stima del costo di investimento relativa al 2019 utilizzata nell'analisi economica.

COMPONENTI	A, GRANDEZZA DI RIFERIMENTO
Compressore	Potenza [kW]
Torri	Volume [m ³]
Piatti	Area [m ²]
Ribollitori	Area [m ²]
Condensatori	Area [m ²]
Serbatoi orizzontali	Volume [m ³]
Pompe del condensatore e del ribollitore	Potenza [kW]
Scambiatori di calore	Area [m ²]
Reattore	Area [m ²]
Separatore	Volume [m ³]
Torre e pompa per l'acqua di raffreddamento	Potenza [kW]

Tab.3. 1 La tabella mostra i diversi componenti utilizzati per il calcolo dei costi fissi, con la relativa grandezza di riferimento A.

Nello svolgimento dell'analisi economica il reattore presente nell'impianto è stato modellato come uno scambiatore di calore.

Per quanto concerne le colonne di distillazione si è supposto uno schema realizzativo composto dai sottocomponenti: torre, piatti, ribollitore, condensatore, accumulatore (serbatoio orizzontale) e le due pompe per il condensatore ed il ribollitore.

Per le pompe di ricircolo dei condensatori e dei ribollitori si è supposta una potenza assorbita costante, pari a 1,5 kW.

Per quanto riguarda i componenti ausiliari necessari per il funzionamento del circuito dell'acqua di raffreddamento si è supposto un costo della torre costante pari a 125.000 \$ (Products, 2020) e la potenza necessaria alla pompa è stata calcolata come (Richard Turton, 2012):

$$Pump\ power = \frac{1}{\varepsilon} * V * \Delta P \quad (3.10)$$

Dove si è ipotizzata un'efficienza totale ε pari a 0,75. La perdita di pressione si è supposto sia formata dai seguenti contributi: 15 psi (libre per pollice quadrato) nelle tubazioni, 10 psi per le valvole di controllo, 5 psi per passaggio nel singolo scambiatore e 8,7 psi per il battente statico equivalente ad un'altezza dell'acqua di 20 ft. Sommando i diversi contributi, considerando il passaggio nei tre scambiatori: HXSEP3, e i condensatori delle due colonne di distillazione, otteniamo un valore della perdita di pressione pari a 355,77 kPa. La portata volumetrica V è calcolata considerando la portata massica (ricavata ipotizzando un calore specifico dell'acqua pari a 4,18 kJ/kgK), necessaria ai tre scambiatori e una densità dell'acqua pari a 1000 kg/m³.

Per quanto riguarda il calcolo del volume dei due accumulatori e del separatore si sono utilizzate le seguenti relazioni empiriche (Wankat):

$$u_{perm} = K_{drum} * \left(\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v} \right)^{0,5} \quad (3.11)$$

$$K_{drum} = \exp [A + BF_{lv} + C(\ln F_{lv})^2 + D(\ln F_{lv})^3 + E(\ln F_{lv})^4] \quad (3.12)$$

$$F_{lv} = \frac{m_L}{m_v} * \left(\frac{\rho_L}{\rho_v} \right)^{0,5} \quad (3.13)$$

$$A_C = \frac{F_v}{u_{perm} * 3600 * \rho_v} \quad (3.14)$$

$$D = \left(\frac{4A_C}{\pi} \right)^{0,5} \quad (3.15)$$

$$H = 4 * D \quad (3.16)$$

$$Volume = \pi * \frac{D^2}{4} * H \quad (3.17)$$

Quanto riportato riguarda il calcolo del volume del separatore (serbatoio verticale). Per il calcolo del volume degli accumulatori, il procedimento generale è lo stesso dove però $K_{orizzontale} = 1,25 * K_{verticale}$ e $A_{orizzontale} = A_{verticale} / 0,2$.

Inoltre, u_{perm} rappresenta la massima velocità ammissibile del vapore, K_{drum} è la costante empirica funzione della tipologia di serbatoio, m_L e m_v sono le portate massiche rispettivamente del liquido e del vapore e ρ_L e ρ_v le loro densità, F_v è la portata molare del vapore.

Poiché la stima dei costi di investimento è una parte molto delicata dell'analisi economica, i risultati ottenuti sono stati validati come riportato in Appendice B.

3.1.2 Costi Operativi (cost of manufacturing COMd)

I costi operativi comprendono tutte le spese annuali necessarie per l'esercizio dell'impianto, nell'analisi svolta sono divisi in tre macrocategorie: direct manufacturing costs DMC, fixed manufacturing costs FMCd e general manufacturing expenses GE. In Tab.3.2 sono presentate queste tre categorie, elencando le singole voci che le compongono con la relativa spiegazione e il metodo di calcolo.

Le diverse voci di costo	Relazione per il calcolo
Direct Manufacturing Costs	$C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 1,33C_{OL} + 0,03COM + 0,069FCI$
Raw materials: costo della materia prima.	C_{RM} calcolata separatamente
Waste Treatment: costo del trattamento dei rifiuti.	C_{WT} calcolata separatamente
Utilities: costo relativo all'elettricità utilizzata oppure ai flussi richiesti dal processo.	C_{UT} calcolata separatamente
Operating labor: costo del personale necessario all'esercizio dell'impianto.	C_{OL} calcolata separatamente
Direct supervisory and clerical labour: costi di ingegneria, amministrativi e di supporto del personale.	$0,18 * C_{OL}$
Maintenance and repairs: costo connesso al materiale e al lavoro necessari per la manutenzione e le riparazioni.	$0,06 * FCI$

Operating supplies: costo delle forniture necessarie all'esercizio giornaliero dell'impianto come carta, lubrificanti, filtri o vestiario protettivo per il personale.	$0,009 * FCI$
Laboratory charges: costo dei controlli di routine o speciali necessari a garantire la qualità del processo e l'identificazione di eventuali problemi associati.	$0,15 * C_{OL}$
Patents and royalties: costo relativo all'utilizzo di tecnologie brevettate o di cui è necessaria l'autorizzazione.	$0,03 * COM$
Fixed Manufacturing Costs	$0,708C_{OL}+0,068FCI+depreciation$
Depreciation: deprezzamento.	$0,1 * FCI$
Local taxes and insurance: costi legate alle tasse o ad assicurazioni di responsabilità civile proprie della località dove è realizzato l'impianto.	$0,032 * FCI$
Plant overhead costs: comprende tutti i costi relativi al funzionamento di strutture ausiliarie associate all'impianto (come protezioni antincendio, servizio di sicurezza o assistenza medica).	$0,708 * C_{OL} + 0,036 * FCI$
General Manufacturing Expenses	$0,177C_{OL}+0,009FCI+0,16COMd$
Administration costs: costo di amministrazione.	$0,177 * C_{OL} + 0,09 * FCI$
Distribution and selling costs: costo relativo alla vendita e alla commercializzazione del prodotto finito.	$0,11 * COM$
Research and development: costo delle attività di ricerca connesse al processo produttivo.	$0,05 * COM$

Tab.3. 2 La tabella elenca le voci di costo operativo utilizzate nell'analisi.

Nell'analisi il gas di sintesi è stato considerato come proveniente dalla sezione a monte del sistema ed il costo a lui associato (raw material costs) si è posto pari a zero. Inoltre, l'impianto analizzato non produce rifiuti che necessitano di particolari trattamenti, per cui si è posta nulla la relativa voce di costo (waste treatment costs). Infine, non è stato considerato il deprezzamento in questa parte dell'analisi, per cui identifichiamo i costi operativi utilizzando il pedice d, come COMd.

Il costo relativo agli stipendi del personale è stato calcolato come prodotto tra il numero di operatori necessari a garantire l'esercizio continuato dell'impianto durante l'anno e un valore medio dello stipendio annuo degli operatori impiegati in impianti chimici. Si riportano le relazioni utilizzate:

$$N_{OL} = (6.29 + 31.7P^2 + 0.23N_{NP})^{0.5} \quad (3.18)$$

Dove N_{OL} è il numero di operatori per turno, P è il numero di processi in cui è necessario maneggiare particolari sostanze e N_{NP} è il numero di processi non particolari. Nell'impianto in analisi il termine P è pari a zero, mentre N_{NP} è valutato considerando la somma dei componenti in Tab.3.3.

Tipo di componente	Numero di unità
Compressori	1
Scambiatori di calore	8
Fornace	0
Torri	2
Reattori	1

Tab.3. 3 La tabella mostra i componenti utilizzati per calcolare il numero di processi non particolari presenti nell'impianto.

Dopo aver calcolato il numero di operatori per turno, pari a 3, considerando otto ore al giorno per turno, si corregge il valore trovato moltiplicandolo per un fattore di 4,5 ottenendo così il numero di operatori necessari a garantire l'esercizio continuato dell'impianto, per tutto l'anno (pari a 14). Si è preso come salario medio il valore 69.010 \$/anno (Statistics, 2020).

Le utenze considerate nell'analisi sono l'elettricità, l'acqua di raffreddamento e il vapore di media pressione. Quest'ultimo non è stato considerato nell'analisi economica perché si è supposto provenga dalla sezione di produzione del gas di sintesi, a costo nullo.

Per l'elettricità si è preso un prezzo di acquisto pari a 0,0674 \$/kWh, mentre per l'acqua di raffreddamento un costo di 0,0157 \$/m³.

L'equazione completa per il calcolo dei costi operativi nel caso in esame, tenendo conto delle assunzioni fatte e di quanto esposto in Tab.3.2 è la seguente:

$$COM_d = 0.18FCI + 2.73C_{OL} + 1.23C_{UT} \quad (3.19)$$

A questo costo si è poi aggiunto il contributo dato dal costo del catalizzatore. Supponendo che quest'ultimo si disattivi dopo cinque anni di utilizzo, sarà sommato opportunamente ai costi operativi negli anni in cui viene sostituito. In particolare, si è ipotizzato un prezzo del catalizzatore pari a 6 \$/lb (Elton Amirkhas, 2006) corrispondente a circa 13,2 \$/kg.

3.1.3 Analisi del Flusso di Cassa

La potenzialità remunerativa del progetto in esame è stata valutata senza considerare un tasso di attualizzazione.

Si introducono due voci di costo che si ipotizza siano recuperate totalmente a fine vita utile dell'impianto. Il costo del terreno è stato preso pari al 6,667% dei costi di investimento. L'altra voce di costo è detta working capital (capitale operativo o capitale circolante). Essa rappresenta l'ammontare delle risorse che finanziano l'attività operativa di un impianto, si è stimata pari al 20% dei costi di investimento. Per lo svolgimento dell'analisi economica si suppone che l'impianto sia venduto a fine vita utile e sarà quindi presente un flusso di cassa aggiuntivo all'ultimo anno che tiene conto del recupero dei costi associati a queste due voci.

Il metodo di sviluppo dei flussi di cassa considera il deprezzamento e le agevolazioni fiscali che ne derivano. La valutazione della quota di deprezzamento da assumere nei primi anni di esercizio dell'impianto è stata calcolata con il metodo MACRS a cinque anni (Richard Turton, 2012). Nello specifico, si considera di base un metodo di ammortamento a quote proporzionali (equazione 3.20) e si passa al calcolo dell'ammortamento lineare (equazione 3.21) negli anni in cui quest'ultimo risulta maggiore. Il risultato finale per i primi sei anni di esercizio è riportato in Tab. 3.4.

$$d_k^{DDB} = \frac{2}{n} \left[FCI_L - \sum_{j=0}^{j=k-1} d_j \right] \quad (3.20)$$

$$d_k^{SL} = \frac{[FCI_L - S]}{n} \quad (3.21)$$

FCI_L indica i costi di investimento senza considerare il costo del terreno, rappresenta l'investimento capitale deprezzabile. S rappresenta invece il deprezzamento avvenuto dato dalla differenza tra FCI_L e il costo di investimento valutato all'anno n -esimo. L'ammortamento lineare (straight-line) distribuisce equamente il deprezzamento negli anni considerati. L'ammortamento a quote proporzionali invece, considera il deprezzamento di ogni anno pari ad una quota fissa del book value (termine tra parentesi quadre), inteso come l'ammontare del capitale deprezzabile che non è stato ancora deprezzato nell'anno k -esimo.

Anno	Indennità di ammortamento (% dell'investimento capitale deprezzabile)
1	20
2	32
3	19,20
4	11,52
5	11,52
6	5,76

Tab.3. 4 La tabella mostra l'indennità di ammortamento secondo la metodologia MACRS a cinque anni.

I ricavi forniti dalla vendita del metanolo sono calcolati moltiplicando la portata massica di metanolo prodotto per il prezzo del metanolo. Si è scelto un prezzo del metanolo che rispecchia il prezzo medio degli ultimi tre anni nei principali mercati mondiali (Methanol-Institute, 2020) pari a 0,4 €/kg. Si presenteranno infine anche i risultati ottenuti ipotizzando un prezzo futuro maggiore pari a 0,6 €/kg, supponendo vi sarà un incremento del mercato del metanolo grazie ad una maggiore richiesta di biocombustibili. I due prezzi, ipotizzando l'utilizzo dell'attuale tasso di conversione \$/€ pari a 1,1 sono rispettivamente 0,44 \$/kg e 0,66 \$/kg.

Per quanto riguarda il costo di investimento, si è ipotizzato di suddividerlo nei primi tre anni che rappresentano la fase di costruzione dell'impianto come:

- Anno zero solo costo del terreno
- Primo anno il 60% dei costi di investimento
- Secondo anno il 40% dei costi di investimento sommato al capitale circolante.

Il calcolo del flusso di cassa dell'anno i -esimo, durante la fase di esercizio dell'impianto, è stato fatto ipotizzando una tassazione t del 45% e utilizzando l'equazione (3.22), dove R rappresenta i ricavi e d_k l'indennità di ammortamento.

$$CF_i = (R - COM_d - d_k)(1 - t) + d_k \quad (3.22)$$

Il flusso di cassa cumulativo, ottenuto sommando i flussi di cassa anno per anno, è calcolato ipotizzando una vita utile dell'impianto di quindici anni.

Per analizzare i risultati ottenuti dallo studio si sono calcolate diverse quantità che mettono in luce uno specifico aspetto della remuneratività dell'investimento: payback period, cumulative cash flow position, rate of return on investment e il prezzo di vendita minimo.

Payback period (PBP): definito come il tempo richiesto dall'avviamento dell'impianto, affinché si sia rientrati dei costi di investimento relativi al progetto. Nell'analisi si considerano per il calcolo di questo parametro, solo i costi di investimento deprezzabili.

Cumulative cash position (CCP): è il flusso di cassa cumulativo dell'ultimo anno di esercizio. Nel caso in cui si consideri un tasso di attualizzazione questo indice prende il nome di NPV (Net Present Value).

Cumulative cash ratio (CCR): è calcolato come la somma dei flussi di cassa positivi diviso la somma dei flussi di cassa negativi. Dalla definizione si intende come rappresenti un CCP normalizzato sull'investimento iniziale. Generalmente un progetto è potenzialmente remunerativo se il CCR assume un valore maggiore dell'unità.

Rate of return on investment (ROROI): dato dal rapporto tra i ricavi medi netti e il costo di investimento deprezzabile. Rappresenta la velocità con cui si ricava profitto dall'impianto.

Il prezzo di vendita minimo: inteso come il prezzo di vendita del metanolo che garantisce al termine della vita utile dell'impianto, un flusso di cassa cumulativo pari a zero.

Per poter svolgere un'analisi del flusso di cassa che porti a risultati validi è stato necessario associare al gas di sintesi in ingresso un costo. Nello specifico, sono stati utilizzati i dati provenienti da altri studi svolti all'interno del dipartimento di Energia del Politecnico di Milano sulla sezione di produzione del gas di sintesi (Rinaldi). Si è scelto di considerare i costi di investimento relativi alla sezione a monte dell'impianto in analisi, utilizzando l'equazione (3.23) per tenere in considerazione l'effettiva portata di gas di sintesi prodotta. In questo modo, anche le voci dei costi operativi dipendenti dai costi di investimento, sono stati scalati opportunamente. Per i costi operativi che presentano altre formulazioni, dipendenti dalla dimensione dell'impianto, solo la voce di costo relativa alle utenze necessita di un calcolo dedicato. Nello specifico si è presa la quota parte relativa all'impianto di produzione del gas di sintesi, scalata opportunamente per considerare le diverse portate di syngas (3.23), e si è sommata ad i risultati ottenuti per i sistemi di sintesi e distillazione del metanolo.

$$C_i = C_{rif} * \left(\frac{F_{gs,effettivo}}{F_{gs,riferimento}} \right)^{0,6} \quad (3.23)$$

Dove con C si rappresenta, nei due diversi casi, il costo di investimento e il costo delle utenze.

L'analisi del flusso di cassa, risultante da queste assunzioni, presenta una quota dei costi di investimento e dei costi operativi costante, riferita all'impianto a monte. È quindi possibile osservare come le variazioni dei costi relativi alle sezioni di sintesi e distillazione del metanolo condizionano la remuneratività dell'intero progetto.

3.2 Risultati Ottenuti

Si presentano i risultati ottenuti dall'analisi economica al variare del rapporto di ricircolo e per diversi valori della GHSV. Nello specifico si mostra inizialmente quanto ricavato per il caso con GHSV pari a $6000 \left[\frac{Nm^3}{m^3_{reattore} * h} \right]$, successivamente si riportano i risultati ottenuti al variare della GHSV per i valori 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 $\left[\frac{Nm^3}{m^3_{reattore} * h} \right]$.

3.2.4 GHSV 6000 e variazione del rapporto di ricircolo

Si analizzano le variazioni dei costi di investimento, dei costi operativi e del flusso di cassa, al variare del rapporto tra portata molare ricircolata e portata molare di alimento (RR).

Per quanto concerne i costi di investimento in Fig.3.1 e Fig.3.2, si rappresenta solo la quota relativa alle sezioni di sintesi e distillazione del metanolo, senza mostrare la parte costante relativa all'impianto a monte che risulta essere pari a 31,323 M\$.

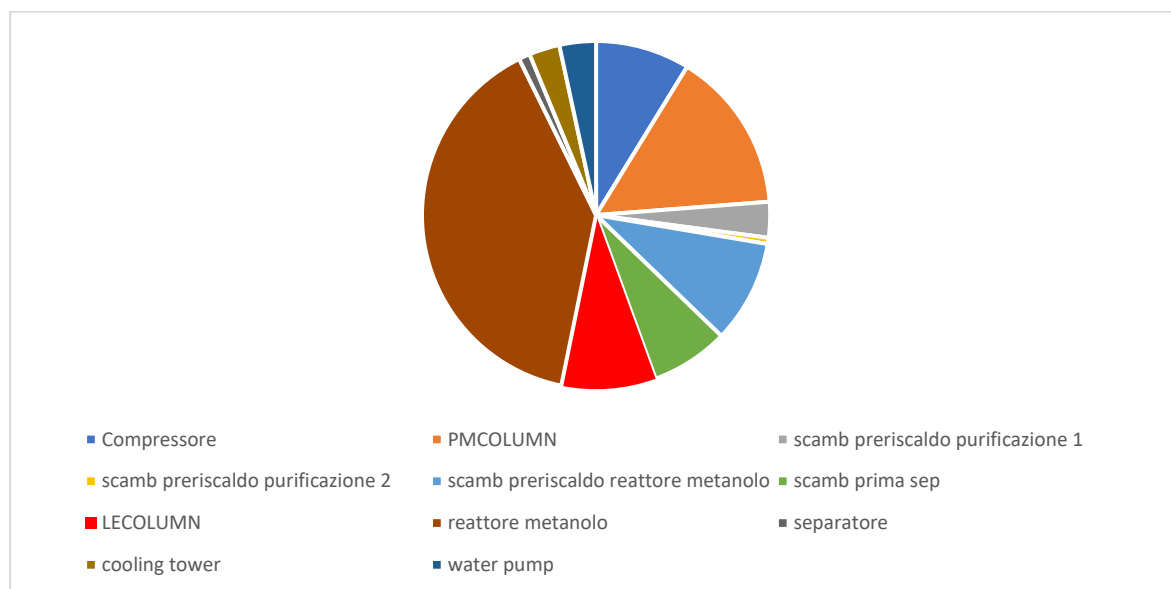


Fig.3. 1 In figura si mostra il peso delle diverse voci che compongono i costi di investimento, per RR 2,77 e rapporto di ricircolo e GHSV6000.

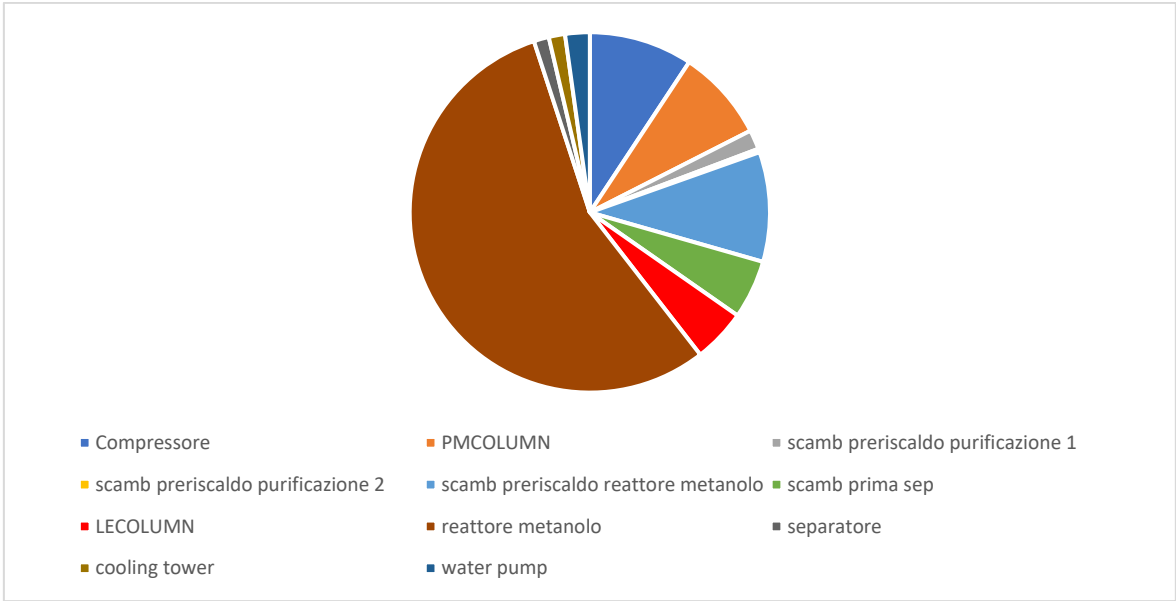


Fig.3. 2 In figura si mostra il peso delle diverse voci che compongono i costi di investimento, per RR 9,4 e rapporto di ricircolo e GHSV6000.

Si nota che nella composizione del costo di investimento al variare del ricircolo, la voce più importante è quella relativa al reattore, funzione della superficie dello stesso e quindi del numero di tubi Fig.2.3. L'andamento del numero di tubi del reattore e del suo costo al variare del rapporto di ricircolo Fig.3.3 sono qualitativamente confrontabili.

Gli altri contributi hanno tutti dei valori minori di un milione di dollari. Anche il loro andamento in funzione del rapporto di ricircolo Fig.3.4 ricalca qualitativamente la variazione delle relative grandezze caratteristiche analizzate nel Capitolo 2. Ad esempio, si nota come l'andamento della quota del costo fisso relativa al compressore Fig.3.4, sia qualitativamente riconducibile all'andamento della potenza assorbita Fig.2.10.

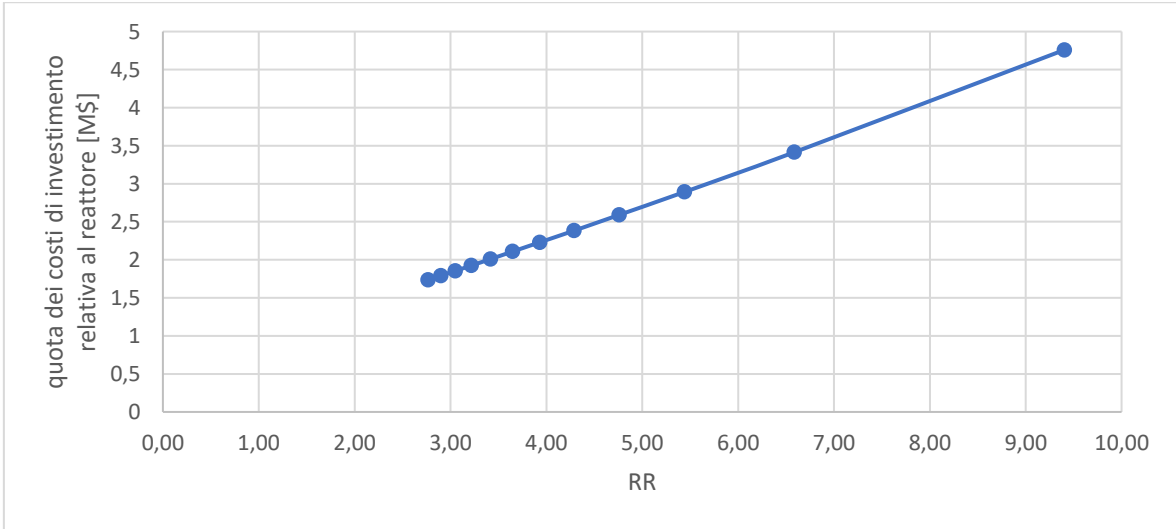


Fig.3. 3 In figura si mostra l'andamento della quota parte dei costi di investimento relativa al reattore [M\$], senza considerare il costo del catalizzatore, al variare del rapporto di ricircolo e GHSV6000.

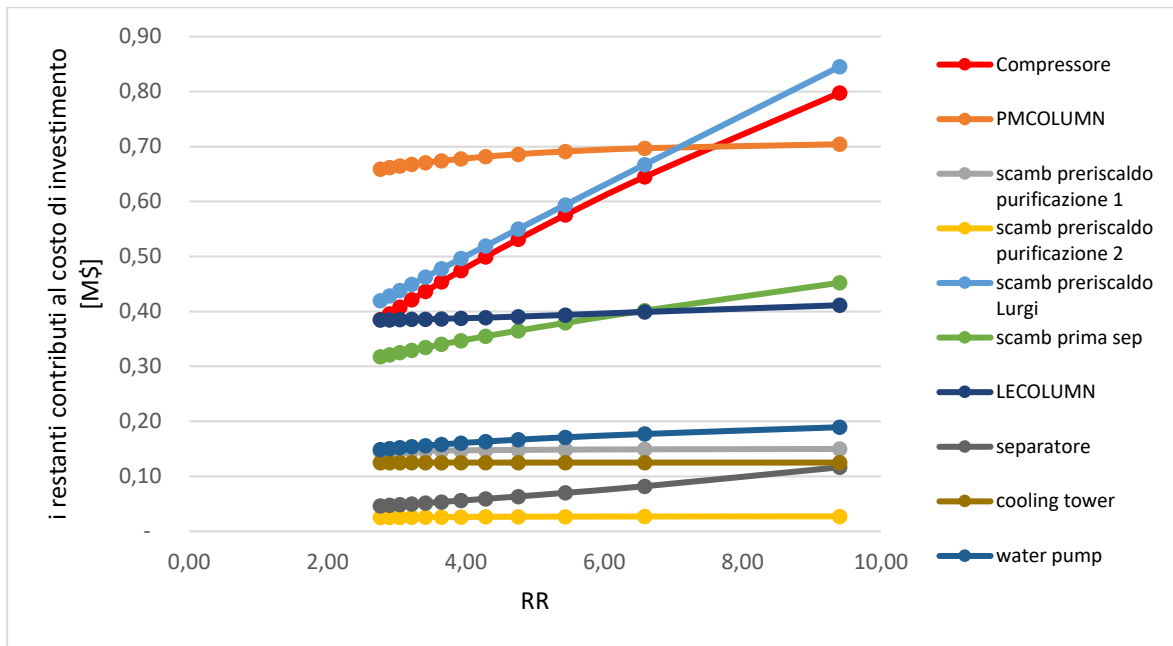


Fig.3. 4 La figura mostra l'andamento dei restanti contribuiti ai costi di investimento [M\$], al variare del rapporto di ricircolo e GHSV6000.

I costi di investimento relativi alla sezione di sintesi e distillazione del metanolo mostrano un andamento crescente con l'aumentare del rapporto di ricircolo come mostrato in Fig 3.5.

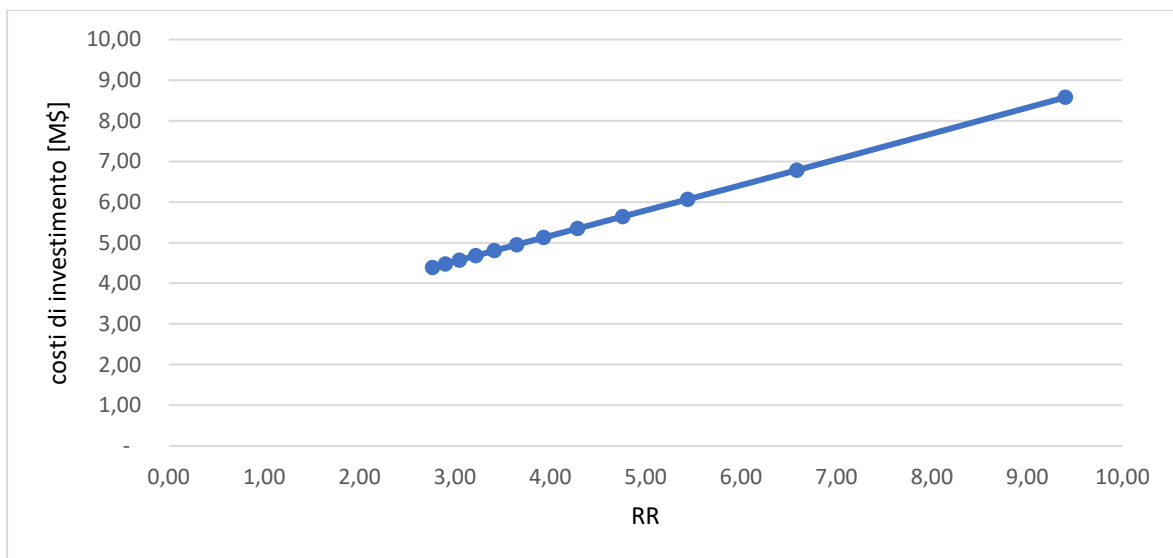


Fig.3. 5 In figura si mostra l'andamento dei costi di investimento [M\$] relativi alla sezione di sintesi e distillazione del metanolo in funzione del rapporto di ricircolo e GHSV6000.

Analizzando il peso delle diverse voci che compongono i costi operativi dell'intero impianto di produzione del metanolo, Fig.3.6 e Fig.3.7, si nota come la quote più rilevanti riguardano i plant overhead costs, mantanance and repairs costs e utility costs.

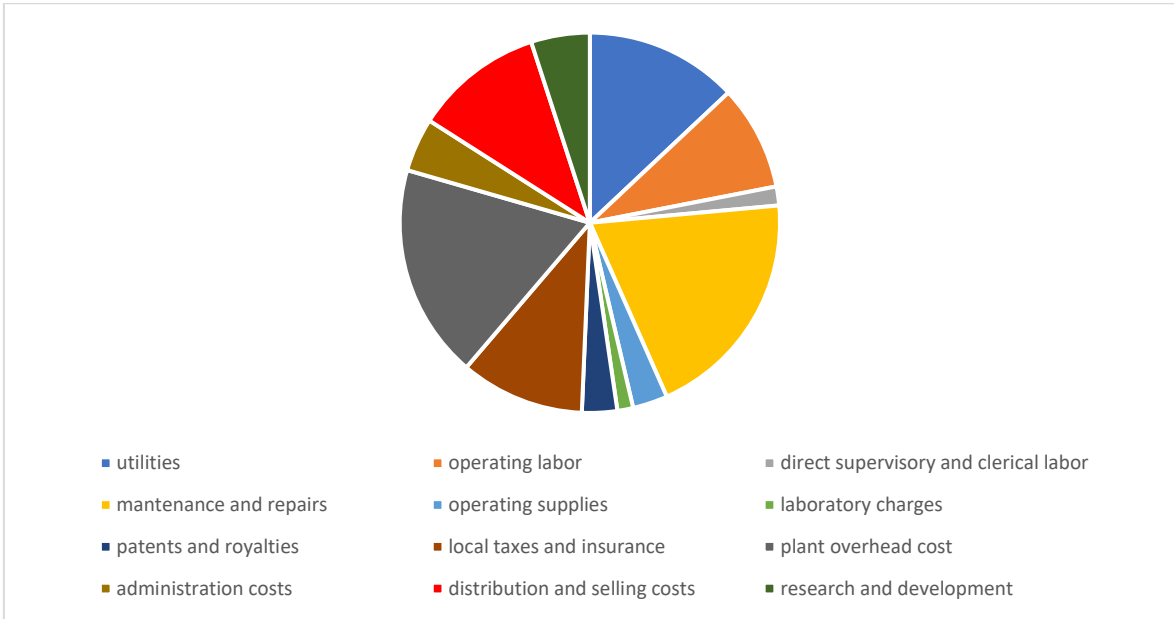


Fig.3. 6 In figura si mostrano i contributi delle diverse voci per quanto riguarda i costi operativi [M\$/anno], senza considerare il costo del catalizzatore, per RR 2,77 e GHSV6000.

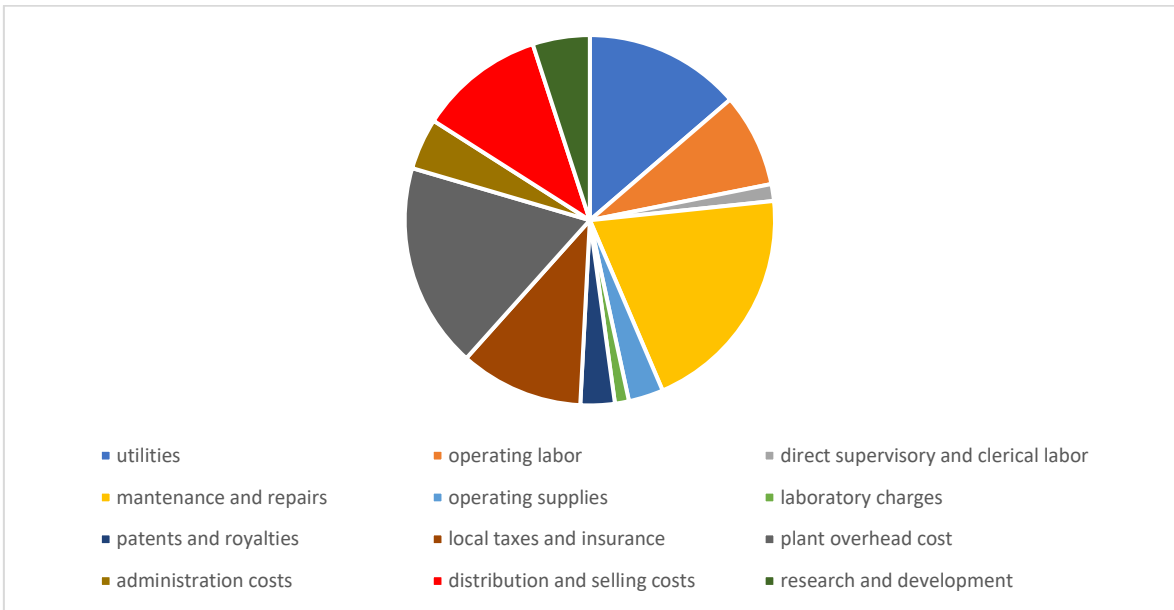


Fig.3. 7 In figura si mostrano i contributi delle diverse voci per quanto riguarda i costi operativi [M\$/anno], senza considerare il costo del catalizzatore, per RR 9,4 e GHSV6000.

In Fig.3.8 si osserva come le voci relative hanno costi operativi che presentano in generale un andamento crescente all'aumentare del rapporto di ricircolo. Nel particolare resta costante solo il costo del personale (operating labour costs) e le voci calcolate a partire esclusivamente da quest'ultimo, ovvero i direct supervisory and clerical labor costs e i laboratory charges costs.

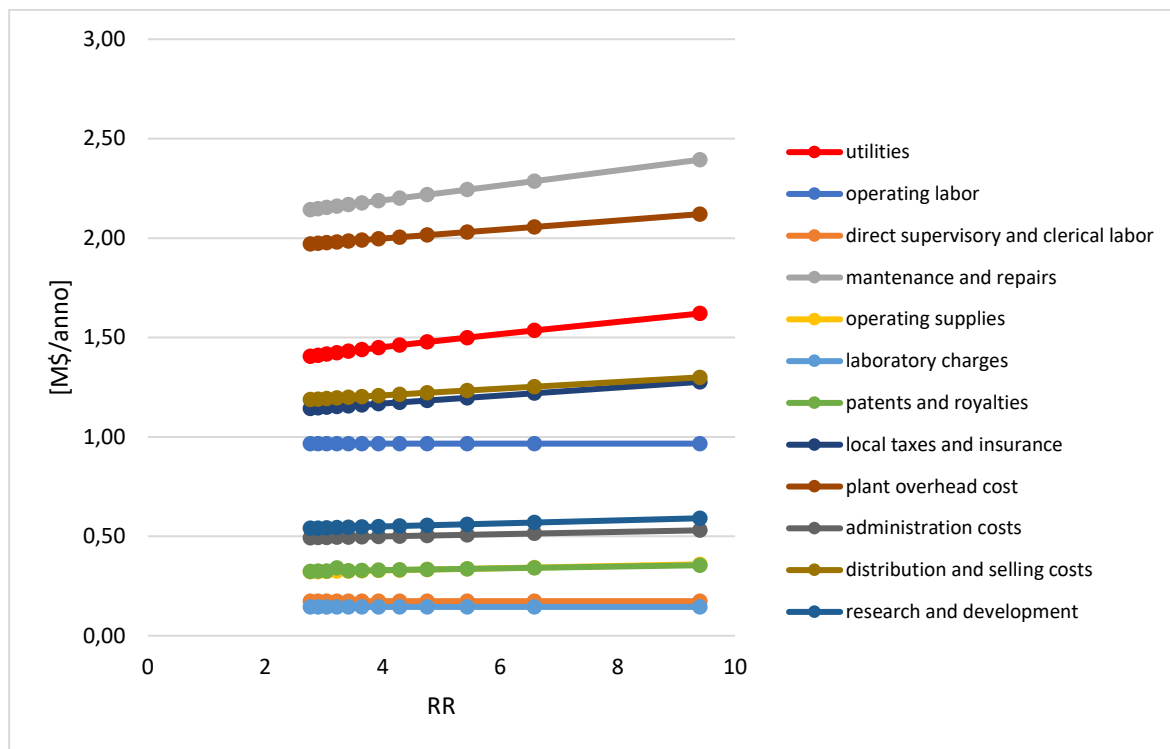


Fig.3. 8 In figura si mostrano gli andamenti delle voci di costo operativo [M\$/anno] al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV6000.

L'andamento dei costi operativi cresce all'aumentare del rapporto di ricircolo, come indicato in Fig.3.9. Il trend è analogo ai costi di investimento.

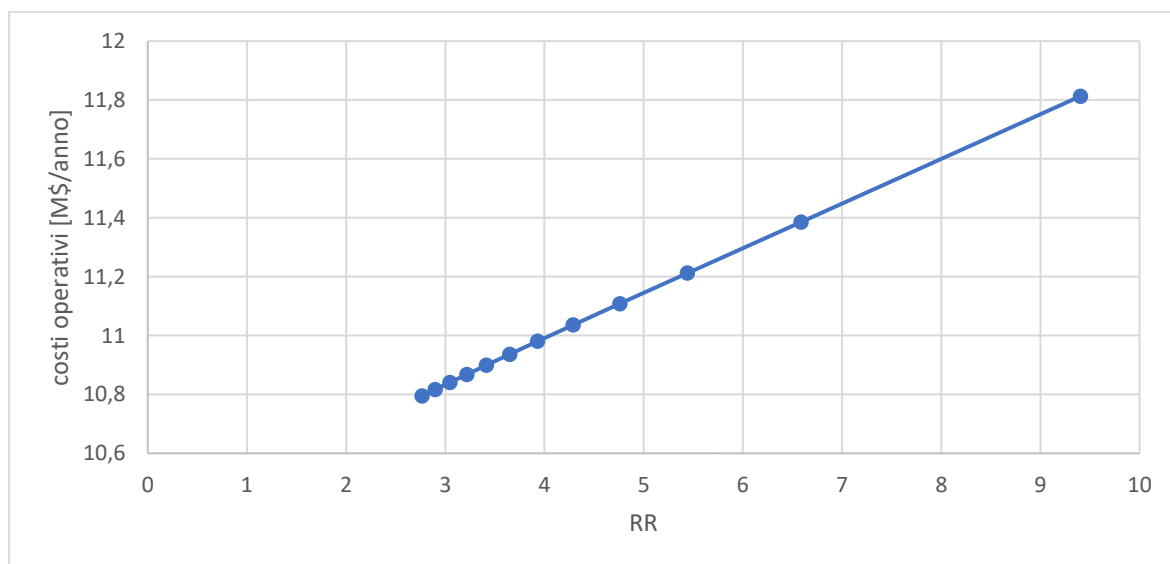


Fig.3. 9 In figura si rappresenta l'andamento dei costi operativi [M\$/anno] complessivi al variare del rapporto di ricircolo e GHSV6000.

A questo punto analizziamo l'andamento del flusso di cassa cumulativo nell'arco dei quindici anni di vita utile dell'impianto, per un rapporto di ricircolo pari a 3,93 e prezzo di

vendita del metanolo di 0,44 €/kg, come indicato in Fig.3.10. Si nota come per i primi tre anni in cui si realizza l'impianto, il flusso di cassa sia negativo e legato alla distribuzione scelta per i costi di investimento. Nei primi anni di esercizio si ha un flusso di cassa positivo maggiore rispetto agli anni successivi, grazie all'ammortamento. Nell'ultimo anno di vita utile dell'impianto si ha un ricavo aggiuntivo dovuto al recupero dei costi del terreno e del capitale circolante. Il costo del catalizzatore si è aggiunto ai costi operativi negli anni 3, 8, 13 di esercizio dell'impianto.

Costi di investimento deprezzabili (FCI) comprensivi della sezione di produzione del syngas [M\$]	Costi operativi (COMd) [M\$/anno]	Ricavi dalla vendita di metanolo [M\$/anno]
36,45	10,98	17,85

Tab.3. 5 In tabella si mostrano i costi di investimento, i costi operativi annui e i ricavi annui, per GHSV6000 e rapporto di ricircolo 3,93.

Indici	PBP	CCP	CCR	ROROI %	Prezzo di vendita minimo \$/kg
	5,39	29,90	1,66	14	0,34

Tab.3. 6 In tabella sono rappresentati i valori degli indici economici, per GHSV6000 e rapporto di ricircolo 3,93.

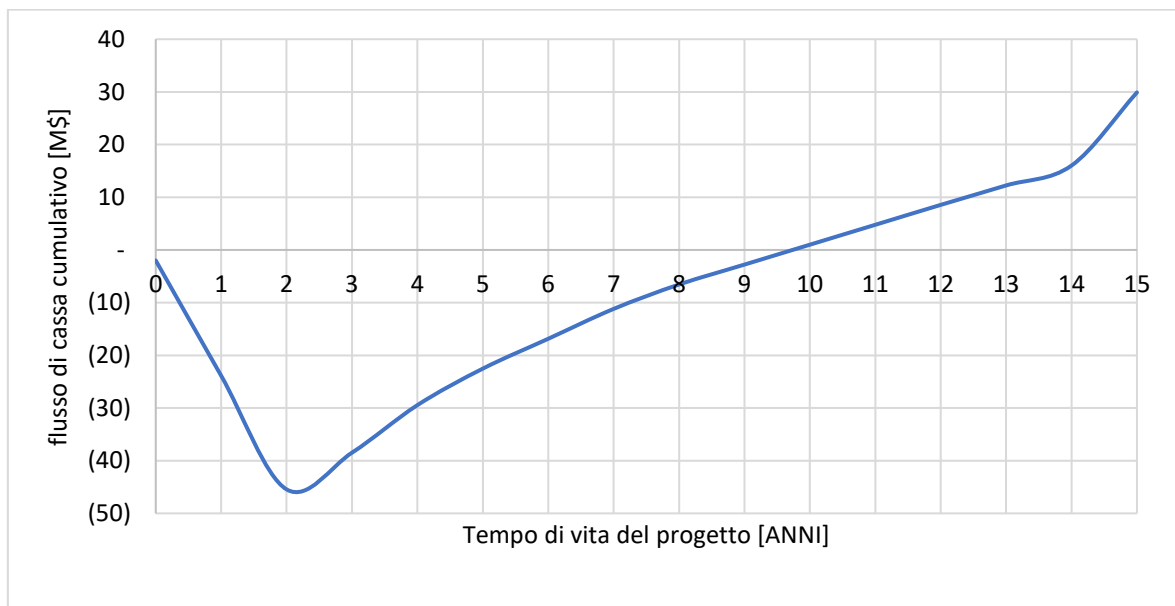


Fig.3. 10 In figura si rappresenta l'andamento del flusso di cassa [M\$] nei quindici anni di vita utile dell'impianto, per GHSV6000 e rapporto di ricircolo 3,93, prezzo di vendita del metanolo 0,44\$/kg.

Si nota come il PBP calcolato non sia corrispondente all'anno in cui la curva incontra l'asse delle ascisse. Infatti, oltre al fatto che è necessario sommare gli anni di realizzazione dell'impianto, il PBP è stato calcolato considerando solo i costi capitali deprezzabili, quindi senza contare il costo del terreno e il capitale circolante.

In generale tutti gli indici analizzati Tab.3.6, mostrano dei valori rappresentativi di un progetto potenzialmente remunerativo. In particolare, si nota un ricavo finale maggiore rispetto ai costi di investimento iniziali, un CCR maggiore di uno ed un rapporto tra ricavi netti e capitale deprezzabile del 14%. Infine, si arriva ad un flusso di cassa pari a zero entro la fine della vita utile dell'impianto per un prezzo di vendita del metanolo maggiore o uguale a 0,34 \$/kg.

Svolgendo la stessa analisi, per lo stesso caso in esame, ponendo un prezzo del metanolo pari a 0,66 \$/kg si ottengono i seguenti valori degli indici economici: PBP 2,89 anni, CCP 93,71 M\$, CCR 3,06 e ROROI% 27,47. È evidente come aumenti la potenzialità remunerativa del progetto adottando un prezzo del metanolo maggiore Fig.3.11.

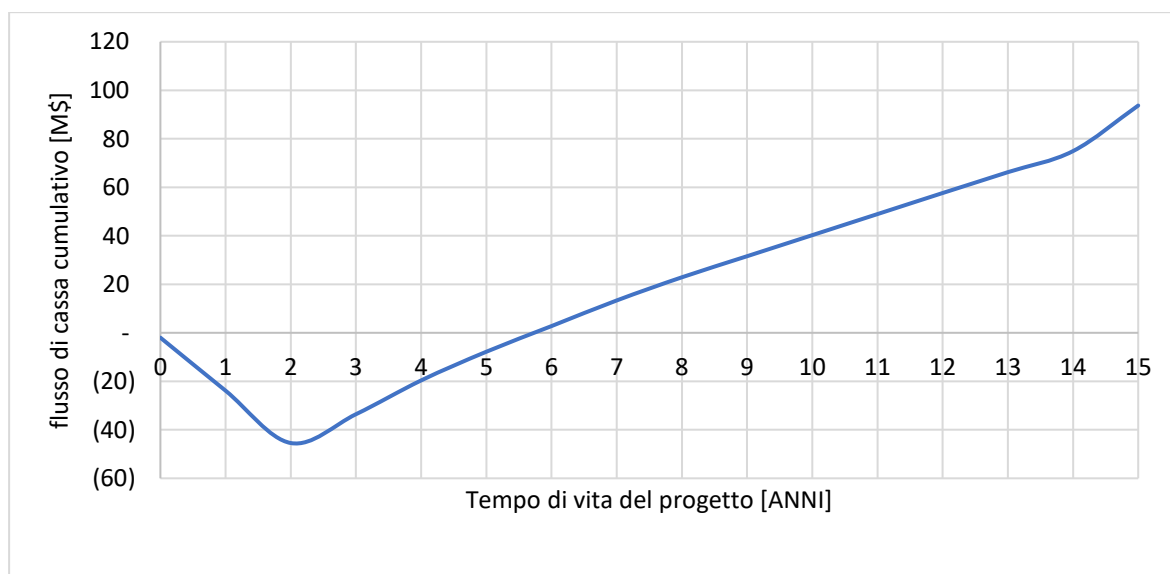


Fig.3. 11 In figura si mostra l'andamento del flusso di cassa cumulativo [M\$] durante l'arco di vita dell'impianto, per un prezzo di vendita del metanolo di 0,66 \$/kg.

Infine, analizziamo il flusso di cassa cumulativo al variare del rapporto di ricircolo, Fig.3.12, per un prezzo di vendita del metanolo pari a 0,44 \$/kg. Si nota come nella fase di costruzione vi siano costi di investimento che crescono all'aumentare del rapporto di ricircolo. La pendenza della curva è data dai ricavi netti ottenuti durante la fase di esercizio dell'impianto, equazione (3.22). Questo valore cresce all'aumentare del ricircolo fino a che i ricavi maggiori dati dalla vendita di una quantità superiore di metanolo sono più che compensati dalle voci di costo.

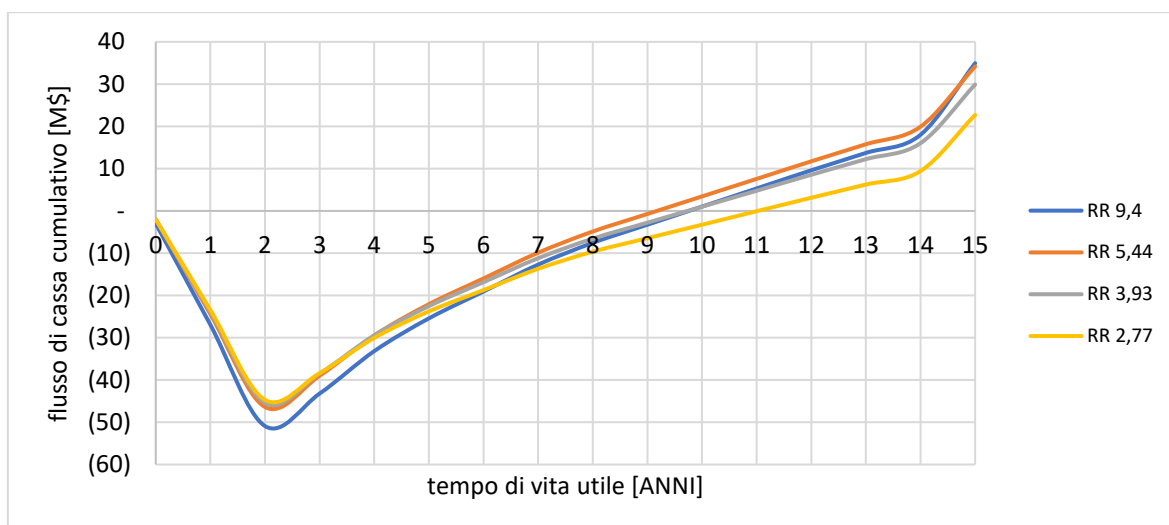


Fig.3. 12 In figura si mostra l'andamento del flusso di cassa cumulativo [M\$] nell'arco della vita utile dell'impianto, per quattro differenti valori del rapporto di ricircolo, GHSV6000, prezzo di vendita del metanolo 0,44 \$/kg.

In Tab.3.7 si mostra come i valori assunti dai costi di investimento, dai costi operativi e dai ricavi, aumentino all'aumentare del rapporto di ricircolo.

RR	Costi di investimento deprezzabili (FCI) [M\$]	Costi operativi (COMd) [M\$/anno]	Ricavi dalla vendita di metanolo [M\$/anno]
9,4	39,9	11,81	19,62
6,59	38,11	11,39	19,15
5,44	37,39	11,21	18,76
4,76	36,97	11,11	18,42
4,29	36,67	11,04	18,12
3,93	36,45	10,98	17,85
3,65	36,27	10,94	17,6
3,42	36,13	10,9	17,37
3,22	36	10,87	17,16
3,05	35,89	10,84	16,96
2,9	35,8	10,82	16,77
2,77	35,72	10,79	16,59

Tab.3. 7 In tabella si mostra il valore assunto dai costi di investimento, i costi operativi e i ricavi dovuti alla vendita del metanolo al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV6000.

Se si analizzano gli indici economici da Fig.3.13 a Fig.3.17, risulta evidente come nel caso in esame l'ottimo economico si ottiene per un rapporto di ricircolo elevato ma non il più alto considerato. Questo avviene perché per valori del rapporto di ricircolo superiori ad un certo valore l'aumento dei costi di investimento e dei costi operativi pesa maggiormente rispetto all'aumento dei ricavi sull'analisi del flusso di cassa. Nel caso in esame tutti gli indici economici hanno un valore di rapporto di ricircolo ottimo che è compreso tra 5,5 e 6,5.

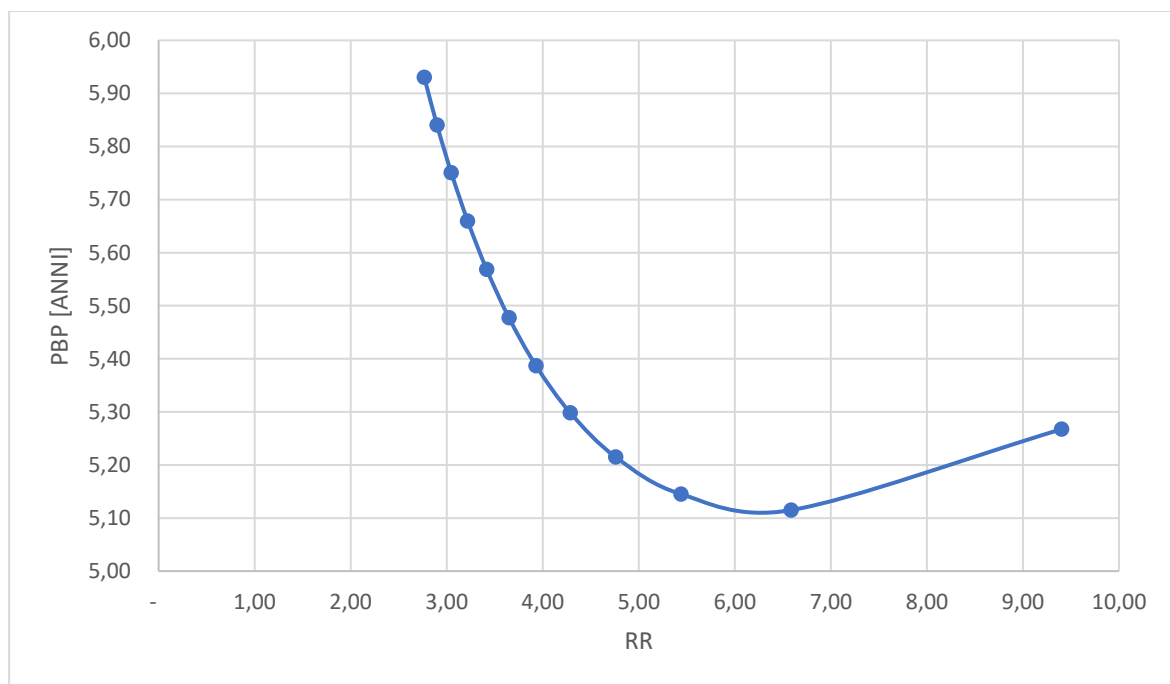


Fig.3. 13 In figura si mostra l'andamento del PBP [anni], al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV 6000.

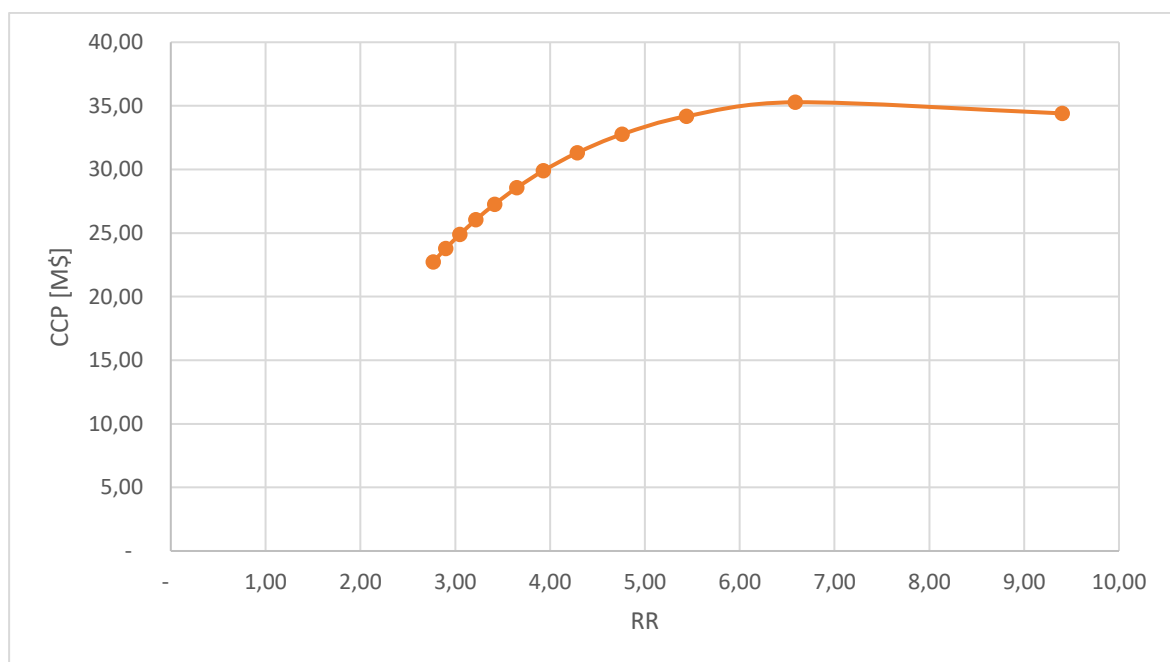


Fig.3. 14 La figura mostra l'andamento del CCP [M\$] al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV 6000.

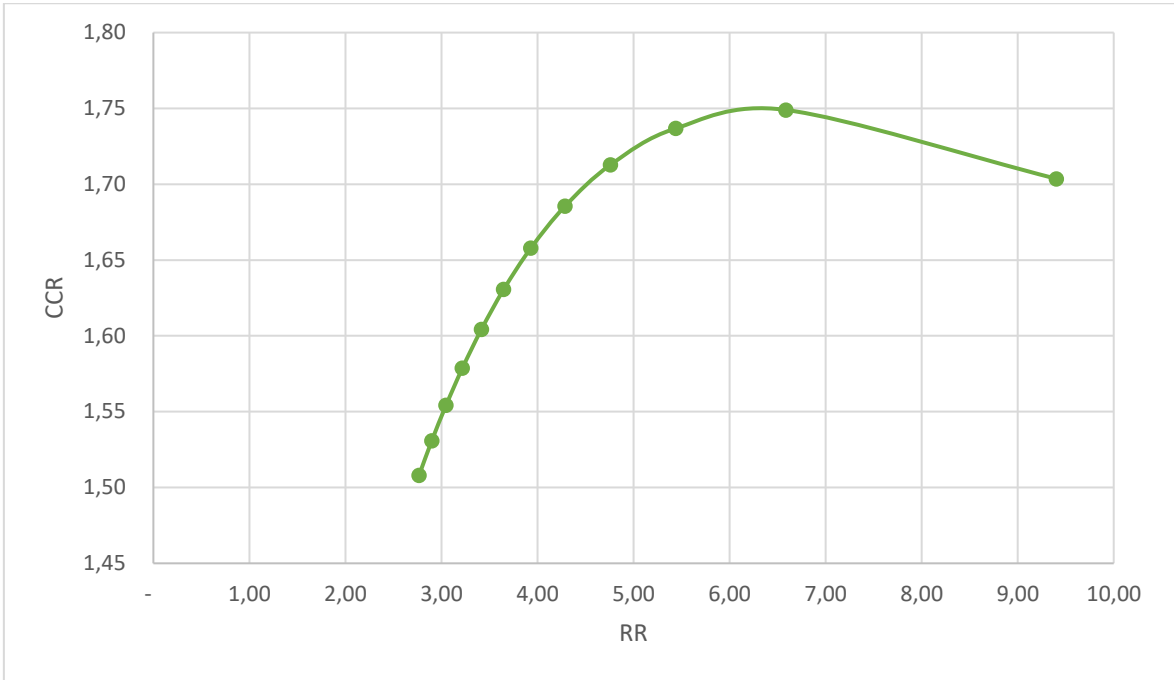


Fig.3. 15 In figura è rappresentato l'andamento del CCR al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV 6000.

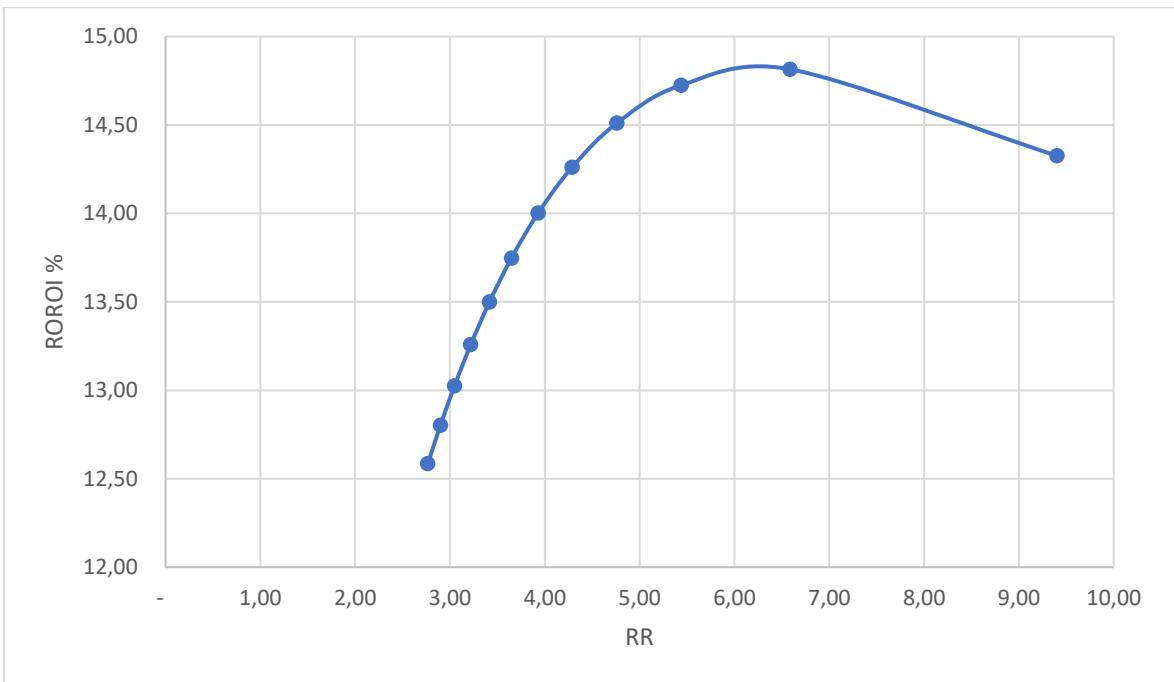


Fig.3. 16 In figura si mostra l'andamento del ROROI% al variare del rapporto di ricircolo, per GHSV 6000.

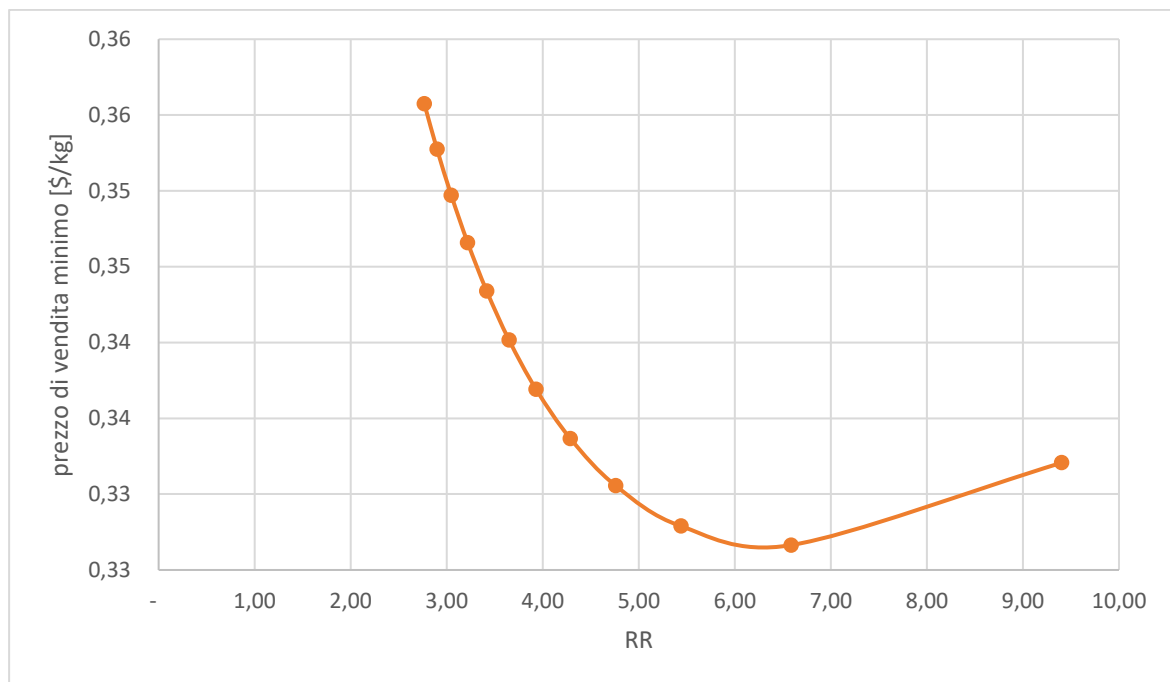


Fig.3. 17 In figura si mostra l'andamento del prezzo di vendita minimo del metanolo che garantisce a fine vita utile dell'impianto, un flusso di cassa cumulativo nullo, al variare del ricircolo, per GHSV 6000.

Quindi è possibile affermare che gli effetti positivi dati dell'aumento del rapporto ricircolo visti nel Capitolo 2 si mantengono solo in parte nell'analisi economica. Infatti, è presente un valore elevato del rapporto di ricircolo oltre il quale, i benefici dati dalla vendita di una quantità maggiore di metanolo, sono superati dall'aumento dei costi di investimento e dei costi operativi.

3.2.5 Variazione della GHSV

Si analizza come varia l'analisi economica al variare della GHSV, considerando un prezzo del metanolo pari a 0,44 \$/kg.

È possibile notare come i costi di investimento aumentino al ridursi della GHSV Fig.3.18. Questo comportamento è concorde a quanto mostrato nel Capitolo 2 sulle variazioni delle grandezze caratteristiche del sistema al ridursi della GHSV. Nello specifico, il numero di tubi aumenta al ridursi della GHSV e la voce relativa al reattore è quella che pesa maggiormente nel calcolo dei costi di investimento. Anche in questo caso non rappresentiamo la quota dei costi di investimento relativa al sistema di produzione del gas di sintesi, costante e pari sempre a 31,323 M\$.

I costi operativi mostrano un andamento crescente al ridursi della GHSV Fig.3.19, in accordo con l'andamento dei costi di investimento.

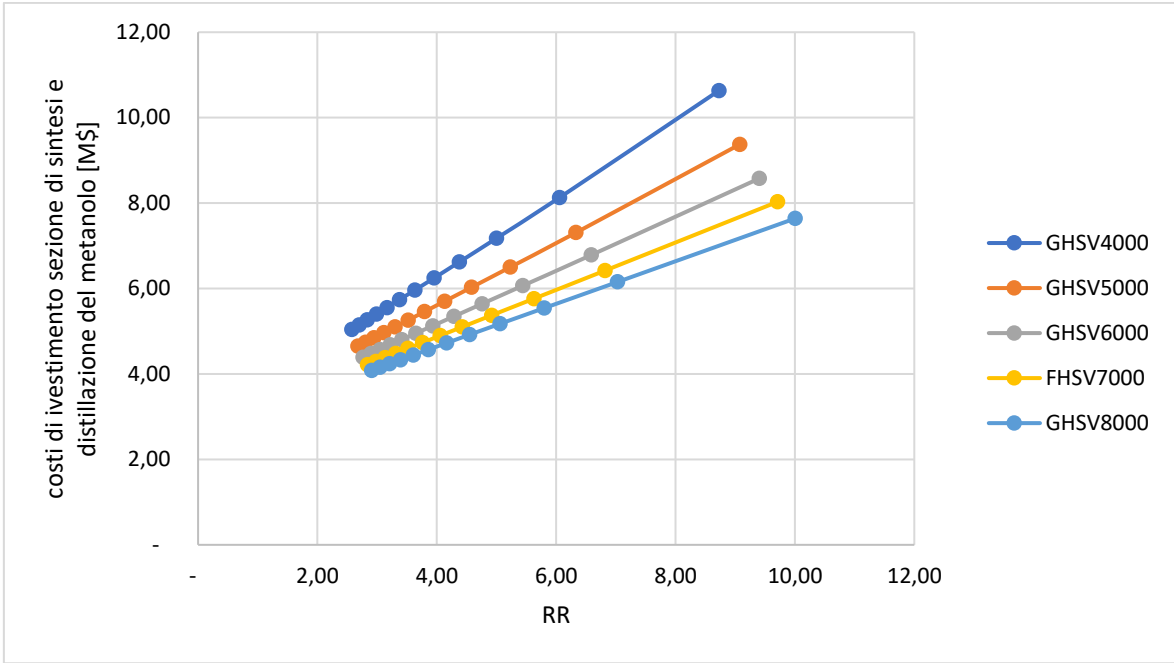


Fig.3. 18 In figura si mostra l'andamento dei costi di investimento della sezione di sintesi e distillazione del metanolo, al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.

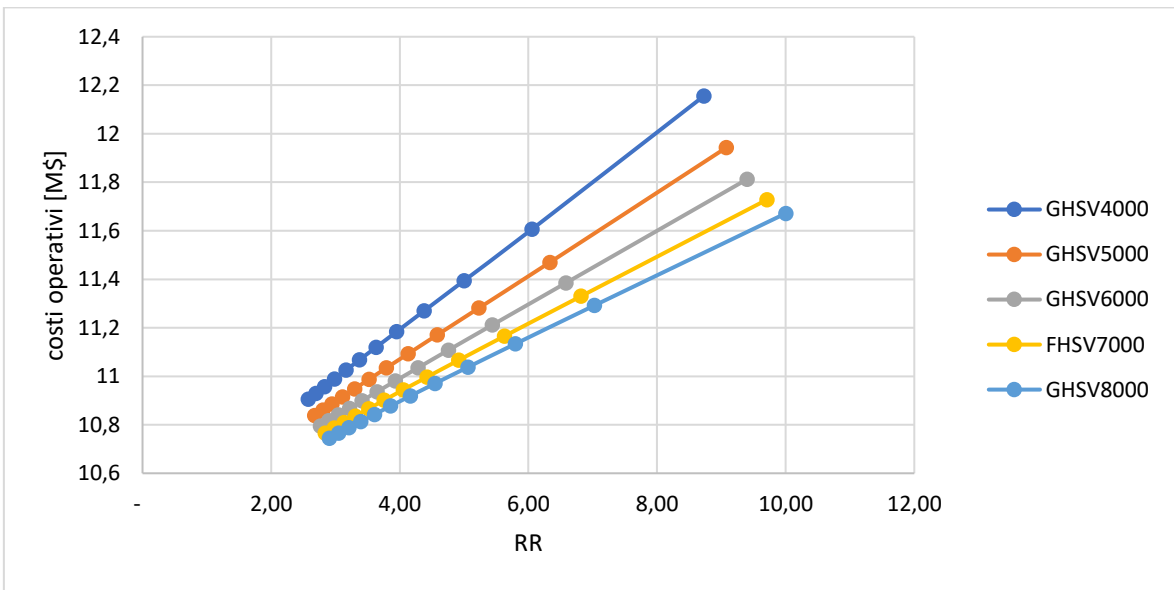


Fig.3. 19 La figura rappresenta i costi operativi al variare del rapporto di ricircolo, per diversi valori della GHSV.

Per quanto concerne i ricavi dati dalla vendita del metanolo Fig.3.20, l'andamento è coerente con quello della quantità di metanolo prodotta e della resa del sistema complessivo Fig.2.24. Si hanno quindi ricavi maggiori per bassi valori della GHSV.

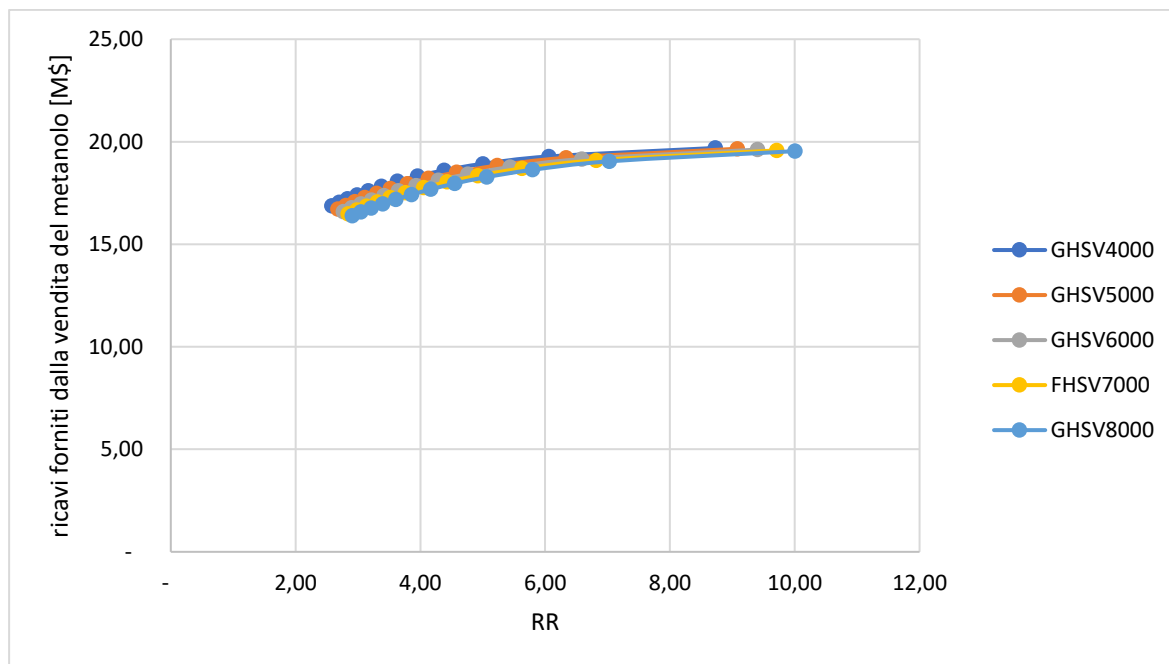


Fig.3. 20 In figura si mostra l'andamento dei ricavi forniti dalla vendita del metanolo 0,44 \$/kg, al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.

Per comprendere come i tre andamenti appena mostrati condizionano l'analisi del flusso di cassa, si osserva il comportamento degli indici economici ottenuti.

Il PBP Fig.3.21, se si analizza l'andamento a PBP costante, si nota come i valori siano raggiunti per RR minori al ridursi della GHSV.

Il valore minimo è raggiunto per RR minori al ridursi della GHSV ed inoltre si presenta in valore assoluto sempre maggiore.

Il valore massimo ed il valore minimo si riducono al ridursi della GHSV.

Se analizziamo l'andamento a RR costante si nota come la soluzione a PBP minore si sposta gradualmente verso valori di GHSV maggiori.

Quindi il PBP più basso si raggiunge per la GHSV maggiore, sono necessari elevati valori di RR per arrivare a questo valore.

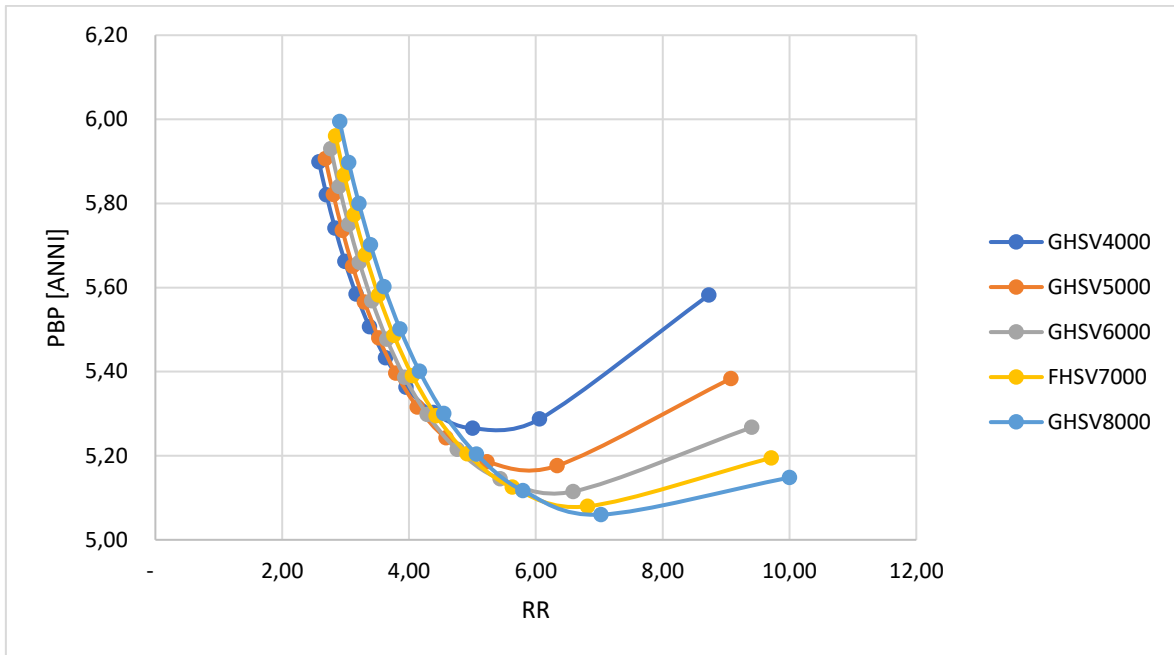


Fig.3. 21 La figura mostra l'andamento del PBP al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.

L'andamento del CCP Fig.3.22 mostra come il guadagno netto all'ultimo anno di vita dell'impianto, per bassi valori del RR sia maggiore alle basse GHSV. Aumentando gradualmente il rapporto di ricircolo, minore è la GHSV e prima si raggiunge il valore massimo. Quindi l'andamento si inverte e il CCP maggiore si ottiene al crescere della GHSV.

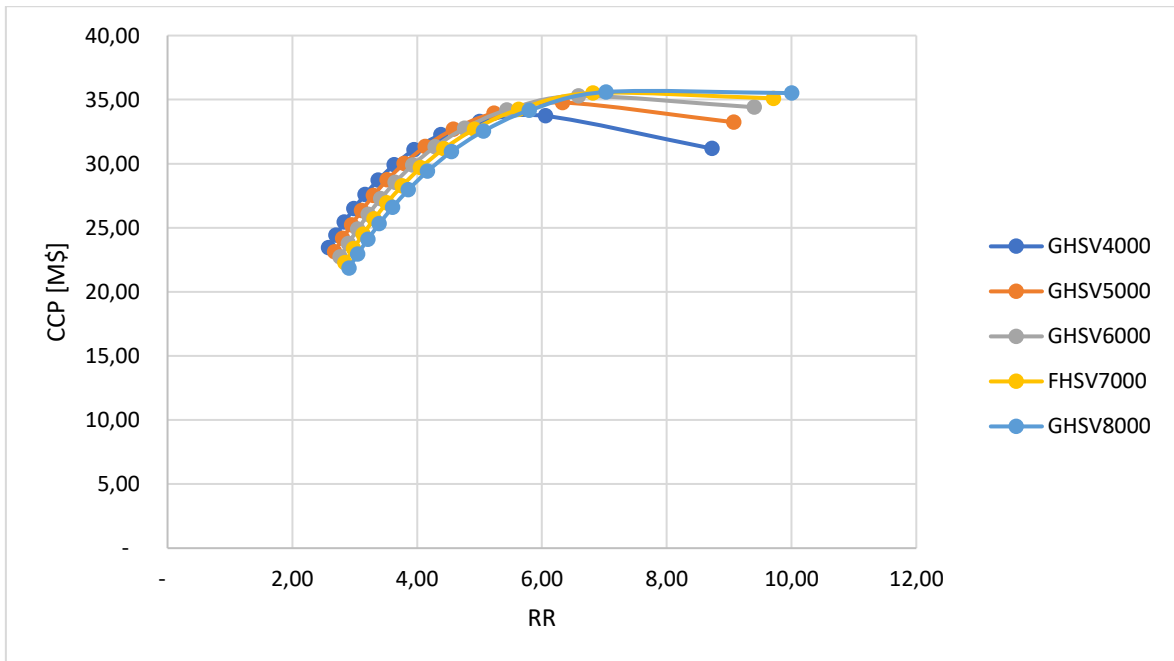


Fig.3. 22 In figura si rappresenta il CCP al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.

L'andamento esposto per il CCP si mantiene anche per il CCR Fig.3.23 e il ROROI%, Fig.3.24. Per bassi valori del rapporto di ricircolo si ottengono indici maggiori minore è la GHSV. Tuttavia, il massimo viene raggiunto per RR minori ed è in valore assoluto minore al ridursi della GHSV. Quindi l'andamento si inverte al crescere del rapporto di ricircolo e i valori più elevati si ottengono per GHSV progressivamente maggiori.

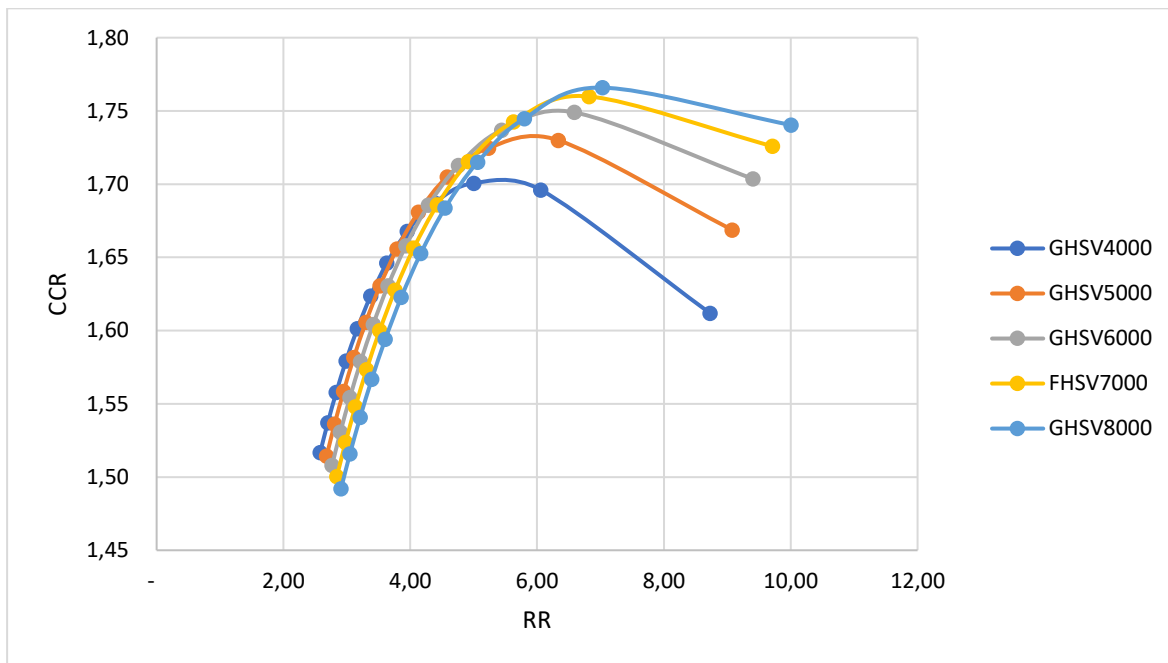


Fig.3. 23 In figura si rappresenta l'andamento del CCR al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV.

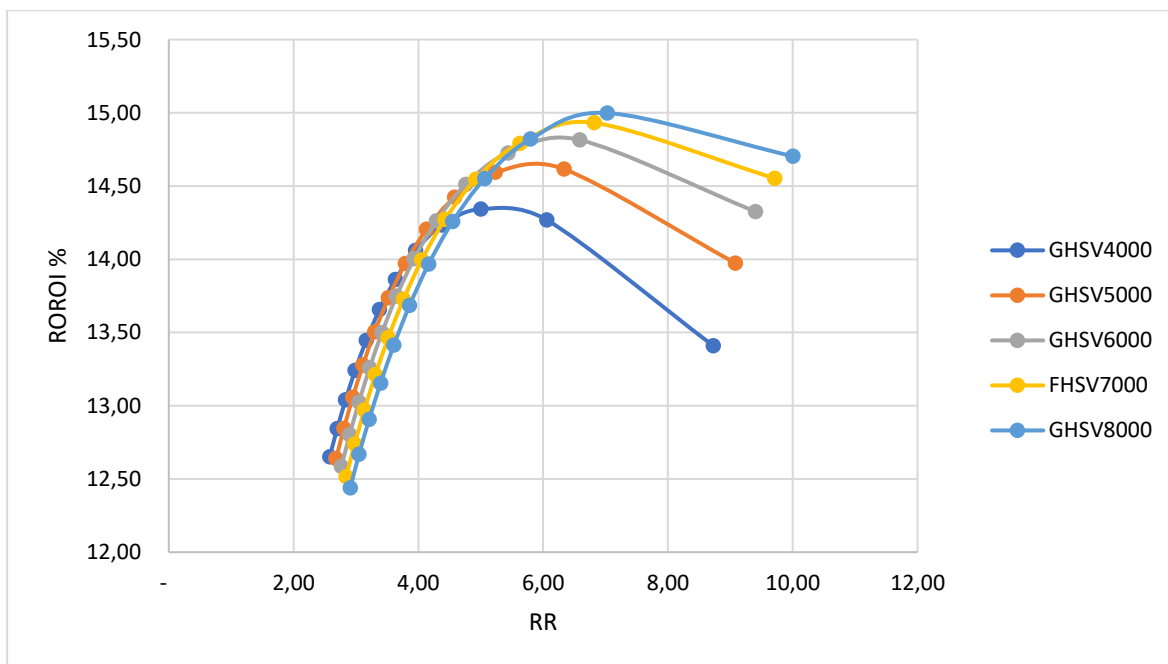


Fig.3. 24 In figura si mostra l'andamento del ROROI% al variare del ricircolo, per diversi valori della GHSV.

Infine, si mostra l'andamento del prezzo minimo di vendita che garantisce un flusso di cassa nullo al termine della vita utile dell'impianto Fig.3.25. I prezzi più bassi si ottengono per GHSV elevate e grandi rapporti di ricircolo.

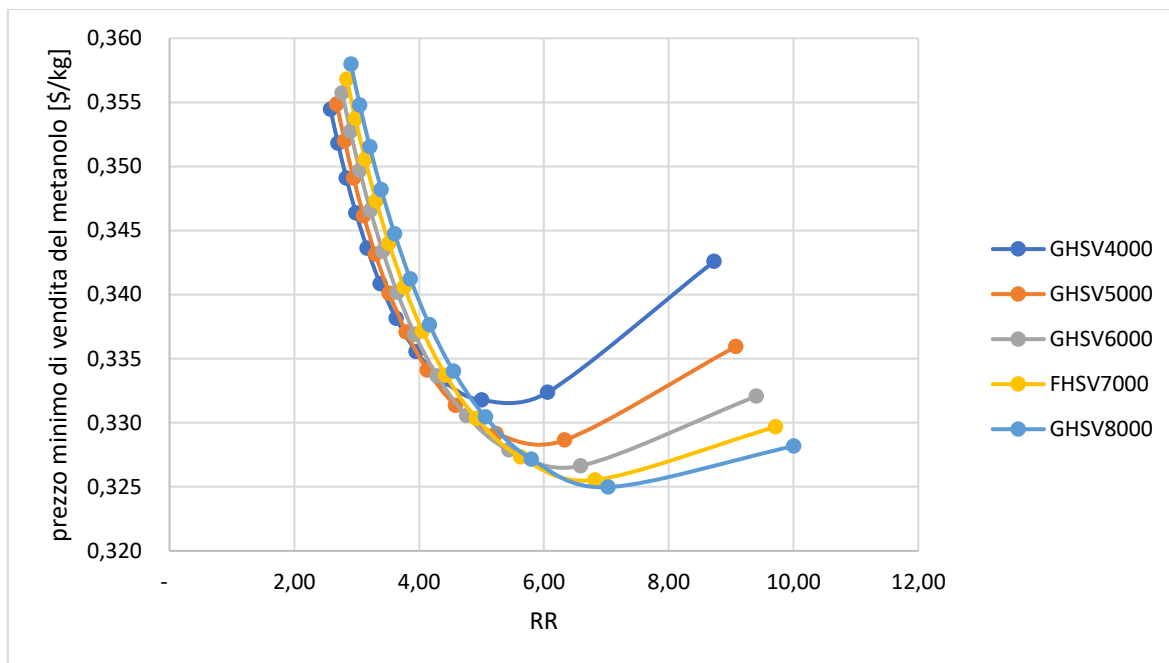


Fig.3. 25 In figura si mostra il prezzo minimo di vendita del metanolo che garantisce a fine vita utile dell'impianto un flusso di cassa cumulativo pari a zero, al variare del ricircolo, per diverse GHSV.

È possibile affermare che adottare un basso valore di GHSV aumenta i costi di investimento, i costi operativi dell'impianto e i ricavi forniti dalla vendita del metanolo. Svolgendo l'analisi si è mostrato come è conveniente adottare questa soluzione solo se si è vincolati ad utilizzare bassi rapporti di ricircolo.

Se è infatti possibile variare il rapporto di ricircolo è economicamente conveniente adottare una GHSV elevata ed elevati rapporti di ricircolo, che garantiscono il PBP minore e il ricavato complessivo dell'impianto maggiore in termini di CCP, CCR e ROROI%.

Si confronta quanto mostrato, per un prezzo del metanolo di 0,44 \$/kg, con l'analisi svolta utilizzando un prezzo del metanolo maggiore, pari a 0,66 \$/kg. Nello specifico si concentra l'attenzione sugli indici economici ottenuti dall'analisi del flusso di cassa per i due casi, in termini di PBP, CCP, CCR, ROROI.

In Fig. 3.26 si confrontano i valori del PBP. L'andamento al variare del rapporto di ricircolo e al variare della GHSV resta invariato, cambia solo il valore assoluto dell'indice che risulta minore nel caso a 0,66 \$/kg.

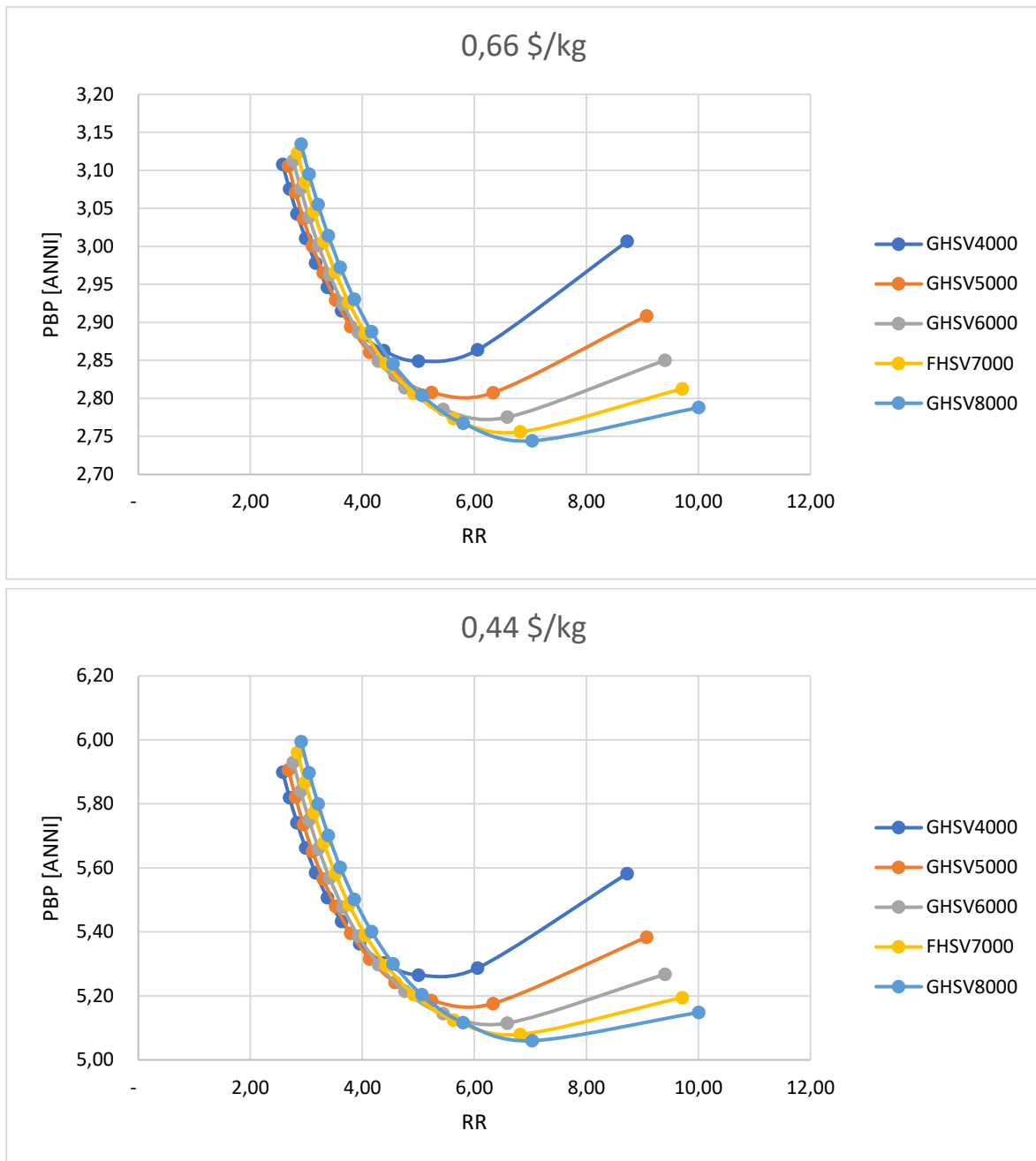


Fig.3. 26 La figura mostra un confronto del PBP ottenuto con i due prezzi di vendita del metanolo, al variare del ricircolo e per diverse GHSV.

Confrontando l'andamento del CCP in Fig.3.27 si nota come la presenza di un massimo al variare del rapporto di ricircolo sia meno accentuata e si arrivi ad averlo solo per bassi valori della GHSV.

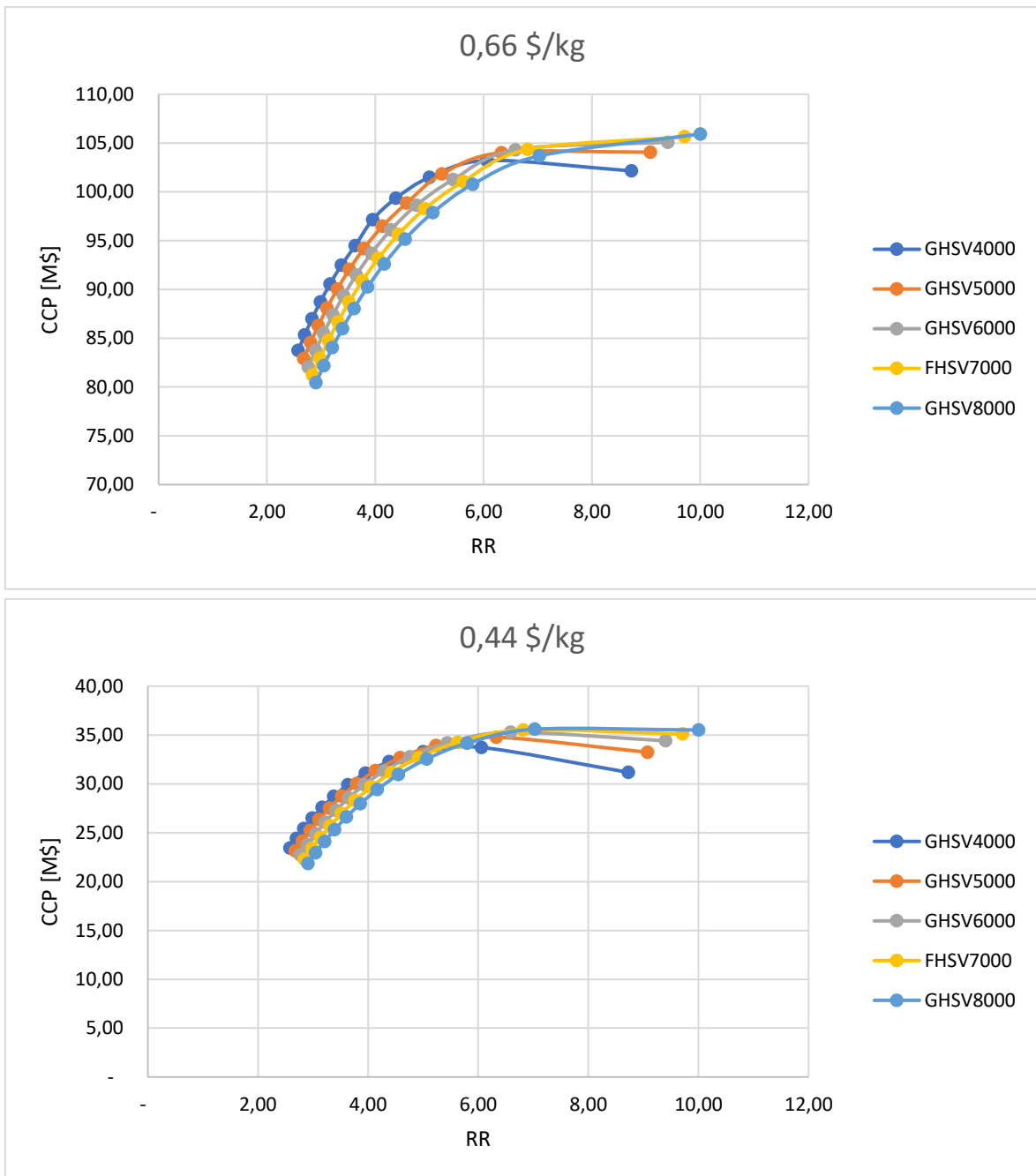


Fig.3. 27 La figura confronta l'andamento del CCP al variare del rapporto di ricircolo e per diverse GHSV, utilizzando i due differenti prezzi di vendita del metanolo.

Confrontando i valori del CCR Fig.3.28, si evidenzia come gli andamenti, adottando i due prezzi del metanolo, siano qualitativamente paragonabili per valori di GHSV elevati. Nel caso con prezzo 0,66 \$/kg, per valori di GHSV bassi si ha una riduzione dell'indice più accentuata dopo il RR ottimo. Tuttavia, il valore di RR per cui si ottengono i massimi è confrontabile.

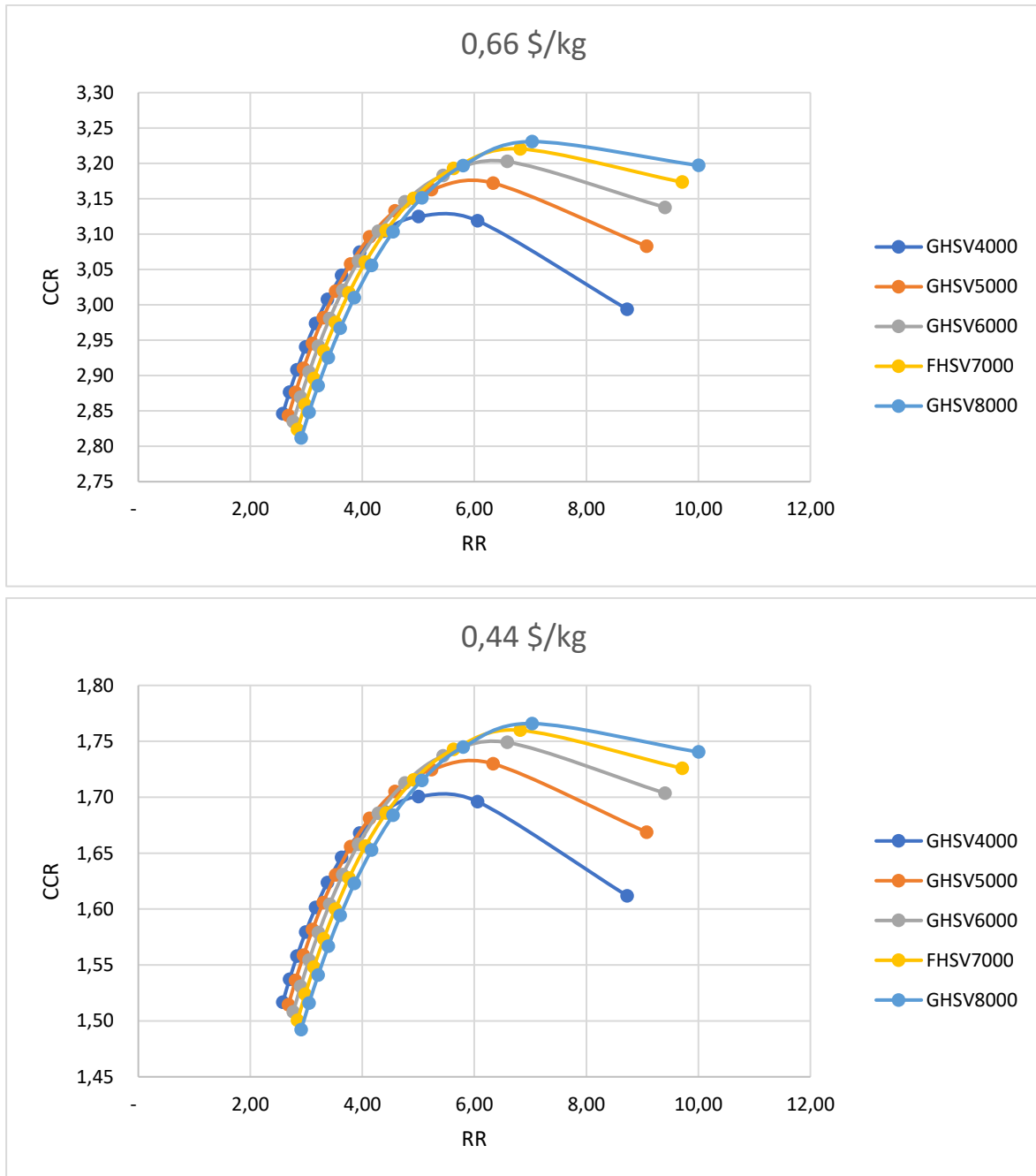


Fig.3. 28 La figura mostra l'andamento del CCR al variare del ricircolo, per diverse GHSV per i due prezzi di vendita del metanolo.

Infine, si confronta l'andamento del ROROI % per i due prezzi di vendita del metanolo Fig.3.29. Anche in questo caso i massimi si ottengono per valori di RR confrontabili e anche l'andamento al variare della GHSV è paragonabile.

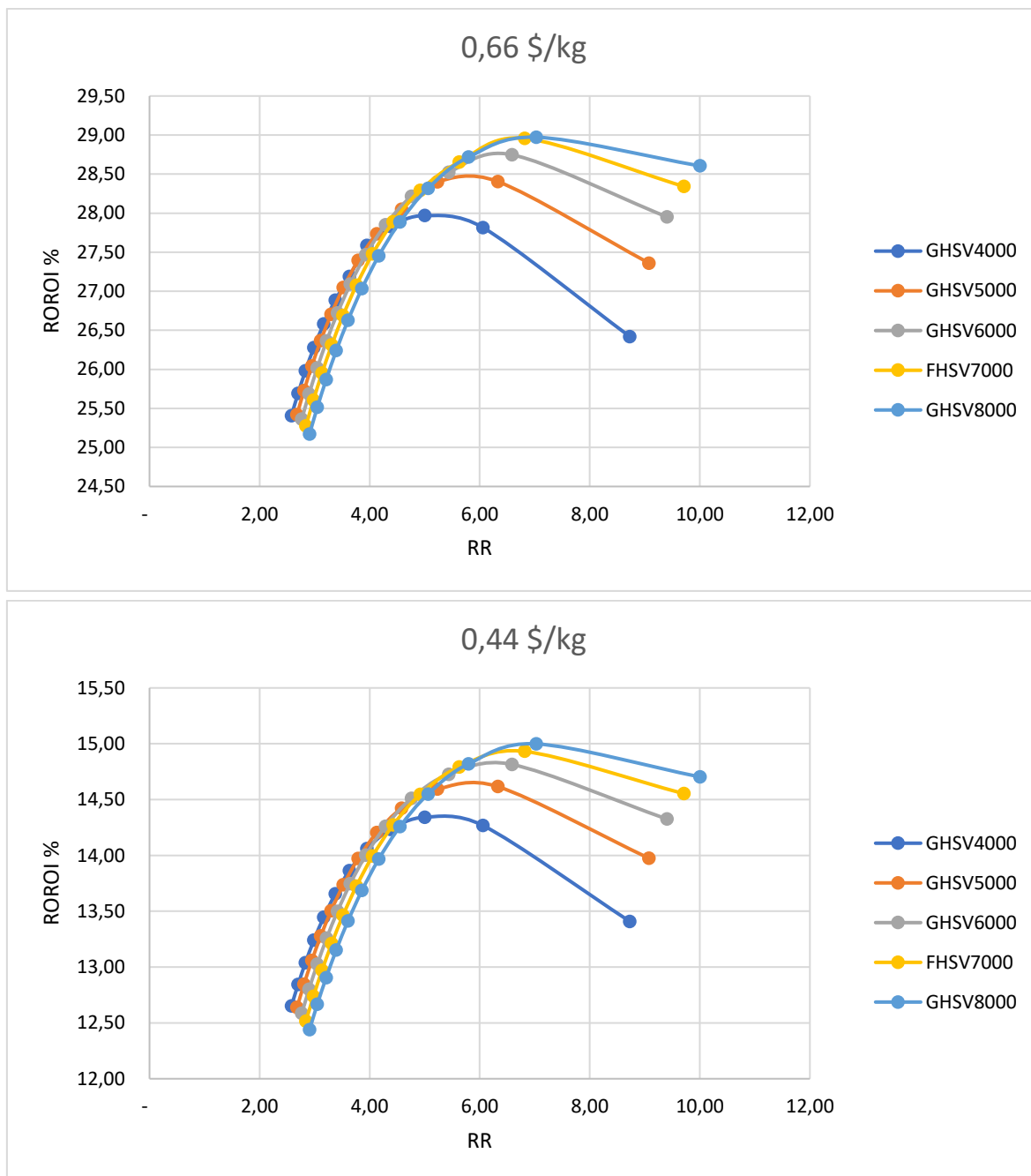


Fig.3. 29 In figura si mostra l'andamento del ROROI % al variare del rapporto di ricircolo, per diverse GHSV, per i due prezzi di vendita del metanolo.

Quindi è possibile affermare che una variazione di prezzo non influenza il rapporto di ricircolo ottimo e la GHSV ottima. Utilizzare un prezzo di vendita del metanolo maggiore porta ad avere un tempo di recupero dell'investimento minore e valori del flusso di cassa maggiori. Tuttavia, le condizioni operative consigliabili per aumentare la potenzialità remunerativa del progetto restano le stesse ottenute per un prezzo di vendita minore, ovvero utilizzare un RR elevato e adottare la massima GHSV.

Conclusioni

Si espongono gli aspetti principali che emergono dal lavoro svolto. Dall'analisi riguardante i bilanci di massa ed energia del sistema in studio si è messo in evidenza come l'aumento del rapporto di ricircolo porti effetti benefici sulla resa complessiva dell'impianto. Si ha quindi una portata maggiore di reagenti convertita in metanolo e la portata massica del flusso finale uscente dal sistema, contenente il prodotto finale, risulta maggiore. L'analisi al variare della GHSV mostra come avere un valore minore della velocità caratteristica all'interno del reattore, porti ad avere un aumento della resa complessiva del sistema e della quantità di metanolo prodotto.

Quindi da un punto di vista puramente operativo, converrebbe progettare l'impianto considerando l'adozione del massimo rapporto di ricircolo e della GHSV più piccola possibile.

Tuttavia, quanto esposto porta ad un aumento delle grandezze geometriche e delle potenze in gioco all'interno del sistema analizzato.

Da un punto di vista economico infatti, utilizzare un rapporto di ricircolo elevato aumenta la remuneratività dell'impianto, tuttavia l'ottimo economico si ottiene per rapporti di ricircolo minori del valore massimo adottabile. Per quanto concerne la variazione dell'analisi economica data dall'adozione di diverse GHSV, emerge come sia generalmente più conveniente utilizzare la massima GHSV possibile. Se tuttavia sono presenti nel progetto dei limiti più stringenti riguardo il massimo rapporto di ricircolo adottabile, è necessario svolgere un'analisi dedicata per comprendere se il valore di GHSV da utilizzare per massimizzare la remuneratività del progetto sia minore del valore più alto adoperabile.

Il comportamento esposto è dovuto al fatto che, l'aumento della portata massica di metanolo prodotto è accompagnata da un aumento dei costi di investimento e dei costi operativi. Nel caso si ragioni al variare del rapporto di ricircolo, esiste un valore oltre il quale i ricavi maggiori ottenuti dalla vendita del metanolo non portano benefici alla potenzialità remunerativa del progetto perché accompagnati da costi troppo elevati. Se si osserva invece il comportamento economico al variare della GHSV il peso delle voci di costo aumenta all'aumentare del ricircolo rendendo gradualmente più vantaggioso adottare una GHSV sempre maggiore.

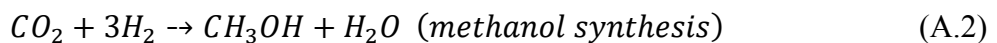
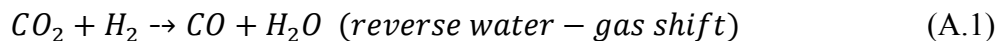
È stato quindi possibile determinare come le due variabili considerate nell'analisi, condizionano la profittabilità dell'intero progetto permettendo l'identificazione delle condizioni operative economicamente più vantaggiose.

Si conclude asserendo che, per l'impianto esaminato, l'ottimo economico si ottiene per una GHSV pari a $8000 \left[\frac{Nm^3}{m_{reattore}^3 * h} \right]$ e un rapporto di ricircolo RR di circa 7, indipendentemente dal prezzo di vendita del metanolo prodotto.

Appendice A

Si ripercorre quanto fatto nell'analisi per modellare e validare la reazione di sintesi del metanolo.

È stato utilizzato il modello proposto nel documento della Aspentech (Aspentech, 2018). Nello specifico è stato considerato solo quanto esposto a riguardo della reazione di sintesi del metanolo, senza considerare le reazioni che portano alla formazione dei sottoprodotti etanolo e DME, data l'elevata selettività del catalizzatore utilizzato. Le reazioni prese in esame sono quindi le seguenti:



Come è possibile notare non è presente la reazione di sintesi del metanolo a partire dal monossido di carbonio (1.7). Tuttavia, come vedremo dalla validazione attuata, queste due reazioni sono in grado di rappresentare in modo fedele quanto avviene nel reattore.

La velocità di reazione è calcolata secondo l'equazione:

$$r = (\text{fattore cinetico} * \text{driving force}) / \text{adsorbimento} \quad (A.3)$$

Il fattore cinetico è calcolato mediante un'equazione della forma $k \left(\frac{T}{T_0}\right)^n e^{-\left(\frac{E}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$ con E energia di attivazione, k è una costante e T_0 è la temperatura di riferimento. I valori utilizzati sono tabulati per le reazioni in esame.

La driving force è legata alle costanti di equilibrio delle due reazioni, mentre il denominatore tiene in considerazione l'interazione tra reagente e catalizzatore.

Per validare i risultati ottenuti, si è seguito quanto fatto nell'articolo Montebelli et al. (Andrea Montebelli, 2013), per l'utilizzo del modello cinetico proposto da Graaf et al., implementandolo all'interno dell'impianto in esame. La maggiore differenza sta nel fatto che, in questo caso, viene considerata anche la reazione di formazione del metanolo a partire dal monossido di carbonio. Le equazioni e le costanti utilizzate sono differenti dal caso precedente, tuttavia il calcolo della velocità di reazione conserva la formulazione teorica prima esposta.

In Fig.A.1 possiamo confrontare l'andamento della frazione molare di metanolo in uscita dal reattore, al variare del rapporto di ricircolo. Si può notare come i risultati ottenuti con i due modelli siano confrontabili, con un discostamento che aumenta leggermente al ridursi del rapporto di ricircolo.

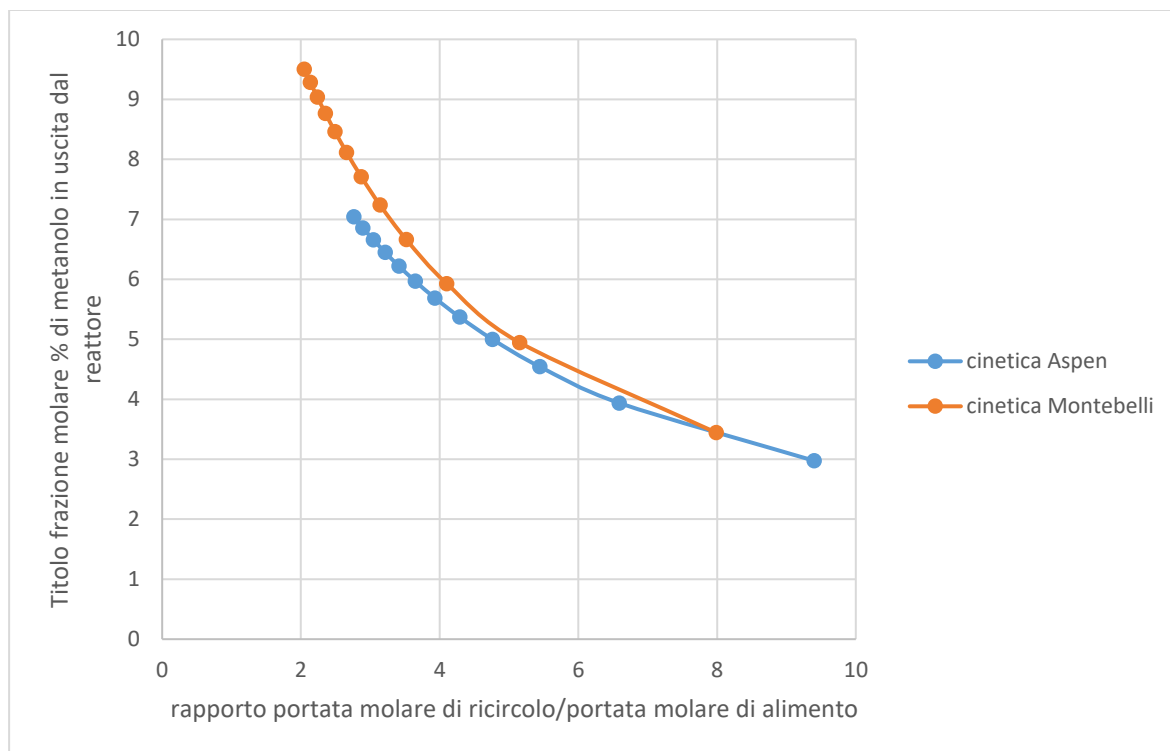


Fig.A. 1 In figura è rappresentata la frazione molare di metanolo in uscita dal reattore, ottenuta utilizzando le due cinetiche (GHSV6000).

In Fig.A2 e Fig.A.3 possiamo osservare gli andamenti, rispettivamente, della frazione molare di inerti in ingresso al reattore e del modulo. In questo caso è presente uno scostamento maggiore nei risultati ottenuti dai due modelli cinetici, anche se le due quantità mantengono lo stesso andamento al variare del rapporto di ricircolo. In particolare, per quanto concerne il modulo si evidenzia come il caso adottato per la validazione abbia un valore maggiore rispetto a quello ottenuto con la cinetica utilizzata nell'analisi. Si riscontra, nella cinetica proposta da Montebelli et al (Andrea Montebelli, 2013), una maggiore frazione molare di idrogeno e delle frazioni molari di monossido e diossido di carbonio minori, in ingresso al reattore, rispetto al metodo adottato per l'analisi. Quindi inserire nella cinetica di reazione anche il processo per la sintesi di metanolo a partire dal monossido di carbonio, influenza il risultato complessivo, aumentando la frazione molare di metanolo prodotto. Questo è dovuto alla percentuale maggiore di idrogeno entrante nel reattore che sposta la reazione verso una maggiore formazione di prodotti.

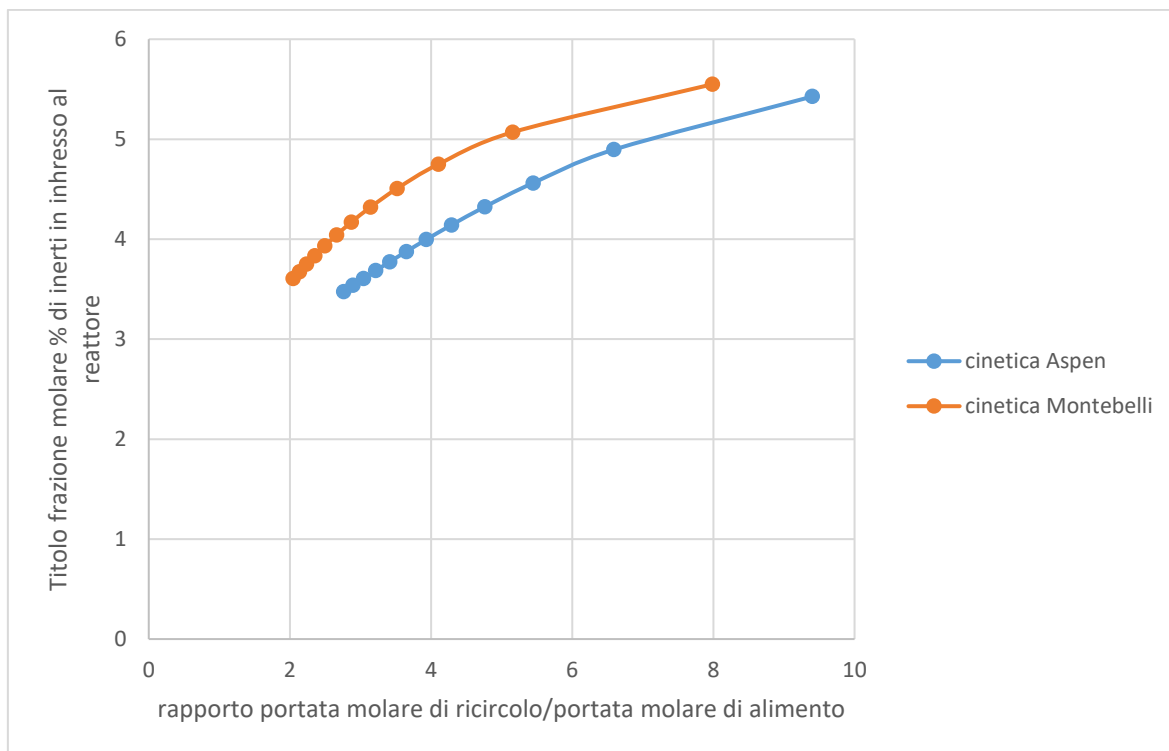


Fig.A. 2 La figura mostra la frazione molare di inerti in ingresso al reattore, al variare del rapporto di ricircolo, utilizzando le due cinetiche (GHSV6000).

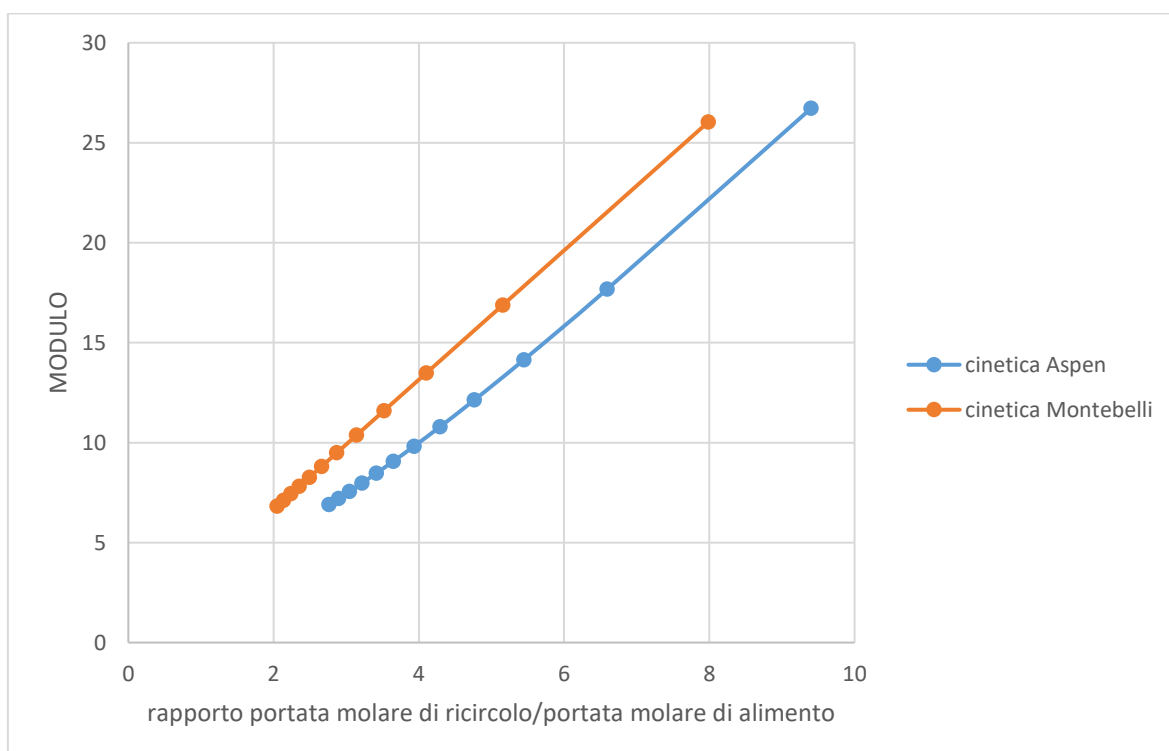


Fig.A. 3 La figura mostra il modulo della carica in ingresso al reattore, al variare del rapporto di ricircolo, per entrambe le cinetiche in esame (GHSV6000)

Appendice B

Si è svolta una validazione dei costi di investimento ottenuti per le sezioni di sintesi e distillazione del metanolo. Per i calcoli si è scelta la configurazione con GHSV 6000 $\left[\frac{Nm^3}{m^3_{reattore} \cdot h} \right]$ e un rapporto di ricircolo RR pari a 3,93. Si è deciso di calcolare il valore del rapporto tra i costi di investimento in M€ e le tonnellate/ora di metanolo prodotte, utilizzando questo costo specifico al 2019 per un confronto con i due lavori in letteratura (Ilkka Hannula, 2013) e (Lasse R. Clausen, 2010). I risultati ottenuti sono mostrati in Tab.B.1. Per rendere il confronto coerente si è applicato l'effetto scala (B.2) considerando come peso la potenza termica uscente dal sistema (B.1), si è quindi calcolato l'esponente n per cui si ottiene il valore del costo specifico ricavato dall'analisi.

$$Potenza = M_{metanolo} * PCI_{metanolo} \quad (B.1)$$

$$C_{spec} = C_{spec,rif} * \left(\frac{Potenza}{Potenza_{rif}} \right)^n \quad (B.2)$$

Si è preso un PCI del metanolo pari a 19,93 MJ/kg, $M_{metanolo}$ è la portata massica di metanolo prodotta.

Casi considerati	Costo specifico relativo alla sola sezione di sintesi del metanolo [M€/t/ora]	Costo specifico relativo alla sola sezione di distillazione [M€/t/ora]	Costo specifico relativo alle due sezioni di sintesi e distillazione [M€/t/ora]	Potenza [MW]	Valore dell'esponente n dato dall'applicazione dell'effetto scala
Caso in esame	0,71	0,26	0,97	26,7	-
Ilkka et.al					
1	-	-	2,11	183	0,41
2	-	-	2,11	183	0,41
3	-	-	1,07	199	0,38

4	-	-	2,15	173	0,43
5	-	-	2,15	173	0,43
Lasse et.al.					
1	2,91	2,48	5,39	205,3	0,84
2	2,74	2,48	5,22	205,3	0,83
3	2,51	2,48	4,98	205,3	0,8
4	3,64	2,48	6,12	205,3	0,9
5	3,09	2,48	5,57	205,3	0,86
6	4,11	2,48	6,59	205,3	0,94

Tab.B. 1 In tabella si mostrano i risultati ottenuti per la validazione dei costi di investimento.

Per quanto riguarda l'analisi svolta, (Ilkka Hannula, 2013) non è presente una divisione tra i costi di investimento relativi alle due sezioni. Per quanto riguarda lo studio (Lasse R. Clausen, 2010) si è invece assunto che il costo di investimento relativo alla sezione di sintesi e distillazione del metanolo siano rispettivamente il 33% dei costi di investimento totali.

È possibile notare come i valori del costo specifico ricavati nell'analisi siano confrontabili con quelli calcolati per la validazione. L'esponente n calcolato applicando l'effetto scala risulta compreso in un range variabile a seconda dello studio a cui ci si riferisce.

Bibliografia

- Alok Kumar, R. A. (2019). Progress in biofuel generation and its application in fuel cell. In *Advanced Biofuels Applications, Technologies and Environmental Suitability*.
- Andrea G. Capodaglio, S. B. (2019). Ecofuel feedstock and their prospects. In *Advanced in Eco-Fuels for a Sustainable Environment* (I ed.).
- Andrea Montebelli, C. G. (2013). Enabling small-scale methanol synthesis reactors through the adoption of highly conductive structured catalysts.
- Aspentech. (2018). Aspen Plus® Methanol and Synthesis Model.
- Carlo Pirola, G. B. (2018). Fossil or Renewable Sources for Methanol Production? In *Methanol Science and Engineering* (I ed.).
- CEPCI. (2020). <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/>.
- Elton Amirkhas, R. B. (2006). *Methanol Production in Trinidad & Tobago, Final Report: Phase II*. University of California, Davis.
- Gaetano Iaquaniello, G. C. (2017). Waste as a Source of Carbon for Methanol Production. In *Methanol Science and Engineering* (I ed.).
- GSE. (2017). Energia nei trasporti, Quadro statistico e di monitoraggio.
- Ilkka Hannula, E. k. (2013). Liquid transportation fuels via large-scale fluidized-bed gasification of lignocellulosic biomass.
- IRENA. (2020). <https://www.irena.org/bioenergy>.
- Lasse R. Clausen, N. H. (2010). Technoeconomic analysis of a methanol plant based on gasification of biomass and electrolysis of water.
- Methanol-Institute. (2020). <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>.
- Products, C. T. (2020). <https://www.coolingtowerproducts.com/cooling-tower-cost/>.
- Riaz, A. e. (2013). A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol, *Journal of Cleaner Production* .
- Richard Turton, R. C. (2012). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*.
- Rinaldi, R. (2019 - in corso). Tesi di Dottorato presso il Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano.
- Roberto Carapellucci, L. G. (2020). Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis .

Statistics, U. B. (2020). <https://www.bls.gov/data/#employment>.

Treccani. (2020).

<http://www.treccani.it/enciclopedia/biomassa/#:~:text=biomassa%20La%20massa%20del%20sostanza,in%20un%20particolare%20ambiente%20biologico>.

Treccani. (s.d.). Metanolo, dimetiletere, ammonia, urea. In Treccani, *Enciclopedia degli idrocarburi* (Vol. II/raffinazione petrolchimica).

Ullman. (s.d.). Methanol. In U. E. Chemistry, *Ullman*.

Wankat, P. C. (s.d.). Flash Distillation. In *Separation Process Engineering* (II ed.).