

close up

# PRIMO PIANO

CONVERSIONE DI ANIDRIDE CARBONICA IN METANO ED UTILIZZAZIONE DI FONTI ENERGETICHE RINNOVABILI

## Produrre metano con energia rinnovabile

*Il processo descritto utilizza energia elettrica derivante principalmente da fonti rinnovabili per produrre, tramite idrolisi, l'idrogeno necessario alla conversione della  $CO_2$  in  $CH_4$ . Il metano così prodotto può essere immesso nella rete oppure accumulato per un successivo utilizzo in celle a combustibile per la produzione di energia elettrica*

# CLOSE up

*Energia elettrica derivante principalmente da fonti energetiche rinnovabili viene utilizzata per produrre tramite idrolisi idrogeno necessario alla conversione della CO<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub>. Il metano così prodotto può essere immesso nella rete oppure accumulato per un successivo utilizzo in celle a combustibile per la produzione di energia elettrica.*

*L'energia elettrica necessaria all'idrolisi deriva da un impianto eolico o fotovoltaico mentre la CO<sub>2</sub> proviene da impianti di combustione di fonti fossili. Il bilancio di CO<sub>2</sub> risulta nullo: infatti, viene reimpressa nell'ambiente la stessa quantità di CO<sub>2</sub> utilizzata per la produzione di metano con un ciclo CO<sub>2</sub>-neutrale.*

*In pratica, il processo proposto si comporta come un volano energetico: quando le condizioni ambientali sono favorevoli alla produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, energia viene accumulata sotto forma di metano, mentre energia elettrica 'differita' viene ceduta quando richiesto dalla rete.*

## Cenni di base

L'utilizzo di fonti fossili ha portato ad un notevole incremento della concentrazione di anidride carbonica in atmosfera: il problema del trasporto e segregazione della CO<sub>2</sub> è pertanto diventato di grande attualità. Sono stati recentemente condotti studi che prevedono l'utilizzo della CO<sub>2</sub> atmosferica e di idrogeno per la produzione di combustibili. Ad esempio, presso i laboratori di Los Alamos è stato sviluppato un processo nel quale la CO<sub>2</sub> catturata direttamente dall'atmosfera mediante assorbimento in carbonato di potassio è impiegata per produrre metanolo e benzina [1]. Un'altra applicazione studiata in Italia riguarda un processo per il trattamento dei fumi di una centrale termoelettrica [2]: dopo il trattamento e recupero di vari inquinanti (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, mercurio, polveri, ecc.), la CO<sub>2</sub> viene fatta reagire con idrogeno per la produzione di metanolo.

Mentre va considerato che l'impiego di idrogeno prodotto da elettrolisi è abbastanza dispendioso dal punto di vista energetico, d'altra parte, l'utilizzo sempre crescente di fonti rinnovabili per produrre energia elettrica da immettere direttamente nella rete sta creando problemi di gestione della stessa. Infatti, facendo riferimento a scenari prevedibili a breve-medio termine per il nostro Paese o a quanto già in atto in altri Paesi (ad esempio in Germania), quando la potenza dell'energia elettrica proveniente da fonti rin-



### **ANDREA CAPRICCIOLI** (nella foto, a sinistra)

1979: Laurea in Ingegneria Meccanica.

1981: Specializzazione in Bio-Ingegneria.

Dopo aver lavorato presso Ericsson e TecnoBiomedica, è ricercatore presso l'ENEA Casaccia dal 1983 e presso il Centro ENEA di Frascati dal 1997.

### **SILVANO TOSTI**

1983: Laurea in Ingegneria Chimica.

Dal 1985 lavora in ENEA come ricercatore: fino al 1993 presso il Centro della Casaccia e quindi presso il Centro di Frascati.

Entrambi gli autori attualmente lavorano presso la Sezione Tecnologie del Dipartimento Fusione, Tecnologie e Presidio Nucleari dell'ENEA di Frascati: tra gli attuali interessi di ricerca vi sono le tecnologie ed i processi per la separazione e produzione di idrogeno.



Produzione di idrogeno da gas naturale

novabili supera circa il livello del 15% di tutta la potenza installata si possono verificare problemi di instabilità della rete [3].

A questo elemento si aggiunge il problema della non assicurata disponibilità della energia prodotta da fonti rinnovabili quando richiesto dalle utenze di rete. In pratica, la rete elettrica, pensata finora principalmente come rete di distribuzione, deve essere modificata in una rete capace di consentire l'accumulo di quantità di energia sempre più significative ed in linea con le nuove fonti di energia rinnovabile. Già da tempo sono stati adottati o studiati sistemi di accumulo che permettono di disporre di energia elettrica pronta quando richiesta:

- accumulo di energia potenziale mediante il pompaggio di acqua dai bacini di valle a quelli a monte. In un paese come l'Italia, con una conformazione orografica varia, la produzione e l'accumulo di energia elettrica per via di sistemi idraulici è ben diffuso ed ha praticamente raggiunto la sua mas-

sima diffusione;

- accumulo di energia termica utilizzando l'energia solare mediante sali fusi ad alta temperatura (solare termico). Dal calore di tali sali si potrà ottenere energia elettrica ad esempio con consueti cicli termici:

Alternativamente, si può considerare l'accumulo sotto forma di energia chimica: in questo caso, si tratta di sistemi che utilizzano energie alternative per produrre combustibili da utilizzare come vettori energetici, ad esempio il processo zolfo-iodio (solare termodinamico).

Il nuovo processo proposto, Prometeo, utilizza energia elettrica proveniente da fonti alternative per produrre idrogeno e quindi metano che può essere accumulato, immesso nella rete metanifera od utilizzato a sua volta per produrre energia elettrica quando richiesto [4]. Nello specifico il sistema in oggetto ha fondamentalmente tre principali e specifiche caratteristiche:

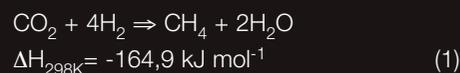
- la possibilità utilizzare fonti energetiche rinnovabili senza limiti di potenza installata e senza le problematiche di controllo di questa disponibilità "variabile". Anche energia elettrica in surplus potrà essere utilizzata senza problemi di saturazione.
- la conversione della CO<sub>2</sub> proveniente ad esempio da impianti tradizionali di combustione di fonti fossili risolvendo così il problema della sua segregazione.
- la produzione diretta di CH<sub>4</sub> o, in alternativa, di energia elettrica "differita" con un ciclo CO<sub>2</sub> neutrale.

Infine, una interessante opportunità offerta dal processo proposto è data dalla possibilità di produrre direttamente idrometano, una miscela di metano con idrogeno al 10-20% già utilizzabile in sistemi di riscaldamento di condomini o piccole e medie imprese [5].

## Il processo

Come riportato nello schema concettuale di Fig. 1, il processo Prometeo è realizzato secondo 4 fasi principali: idrolisi, reazione di metanazione, separazione e produzione di energia elettrica mediante celle a combustibile.

Le apparecchiature principali sono una cella elettrolitica per la produzione di idrogeno e un reattore di metanazione utilizzando CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub> per produrre CH<sub>4</sub>. Per le celle elettrolitiche di nuova generazione può essere considerato un rendimento del 70%, mentre il reattore di metanazione opera a 2 bar e 300 °C secondo la reazione di Sabatier:



Sotto queste condizioni operative e con un rapporto molare di alimentazione idrogeno/metano maggiore di 4 è riportata in letteratura una conversione di reazione di circa il 90% in reattori tradizionali che utilizzano catalizzatori a base di Ru [6]. Tale conversione può essere prossima al 100% nel caso si operi con reattori a membrana.

Nel processo studiato viene impiegato un separatore gas/liquido per sottrarre l'H<sub>2</sub>O ed un separatore gas/gas (ad esempio di tipo a membrana) per recuperare l'H<sub>2</sub> che può essere riciclato al reattore di metanazione. In questa maniera, nelle ipotesi di letteratura [6], il processo studiato produce una miscela al 90% di CH<sub>4</sub> con 10% di CO<sub>2</sub> che potrà essere immessa nella rete del metano oppure essere avviata ad una fase successiva per produrre energia elet-



Impianto di separazione di gas naturale

trica mediante celle a combustibile ad ossidi solidi o carbonati fusi.

Il processo è mostrato più in dettaglio in Fig. 2, dove a titolo di esempio è utilizzata una cella a combustibile a carbonati fusi ed un reattore di metanazione di tipo tradizionale con separazione e ricircolo dell'idrogeno non reagito.

In particolare, le celle a combustibile a carbonati fusi mostrano rendimenti reali superiori al 48% (arrivando al 60% nella soluzione ibrida) e si avvantaggiano di un maturo sviluppo tecnologico e conseguente larga diffusione. Esse operano a circa 650°C e a pressione atmosferica (in alternativa da 3 a 5 bar) con potenze adatte alle potenziali applicazioni di questo processo (~ 100 kW). Tali celle a combustibile sono da preferire a quelle ad ossidi solidi che operano a più alte temperature (~ 800°C) e sono caratterizzate da tagli di potenza inferiori (3÷5 kW).

Nel caso l'idrogeno non venga riciclato al reattore di metanazione, una miscela di idrometano e CO<sub>2</sub> è direttamente immessa in rete o avviata alla cella a combustibile, vedi Fig. 3.

Infine, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione del caso generale l'utilizzo di un reattore a membrana per la reazione di metanazione permette il raggiungimento di conversioni di reazione di circa il 100%.

In questo caso il processo risulta semplificato: infatti, vengono eliminate le fasi di separazione e ricircolo dell'idrogeno.

## Produzione di metano: analisi dei costi

Una preliminare valutazione dei costi del metano prodotto è stata condotta considerando lo schema generale di Fig. 2 ed ipotizzando la produzione di metano alla pressione di 10 atm e l'utilizzo di CO<sub>2</sub> al 20% molare all'ingresso del reattore di metanazione. In questa analisi il costo dell'energia elettrica è stato considerato nell'intervallo 5-15 c€/kWh; inoltre, è stata

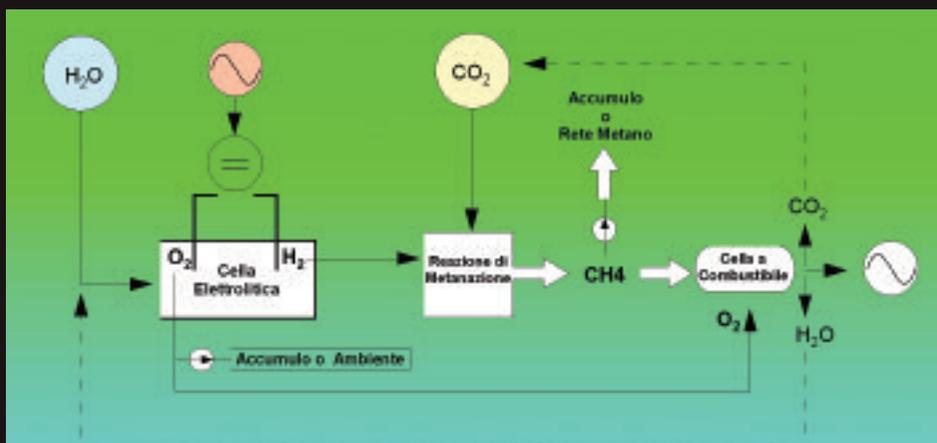


Fig. 1. Schema concettuale del sistema Prometeo

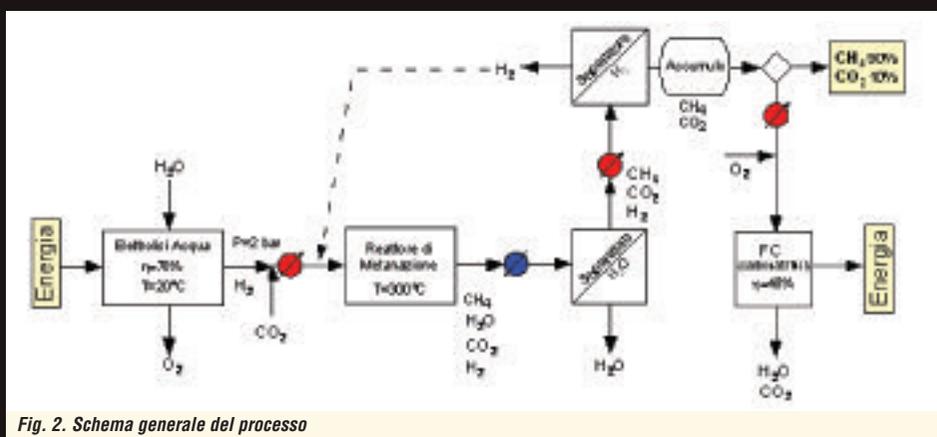


Fig. 2. Schema generale del processo

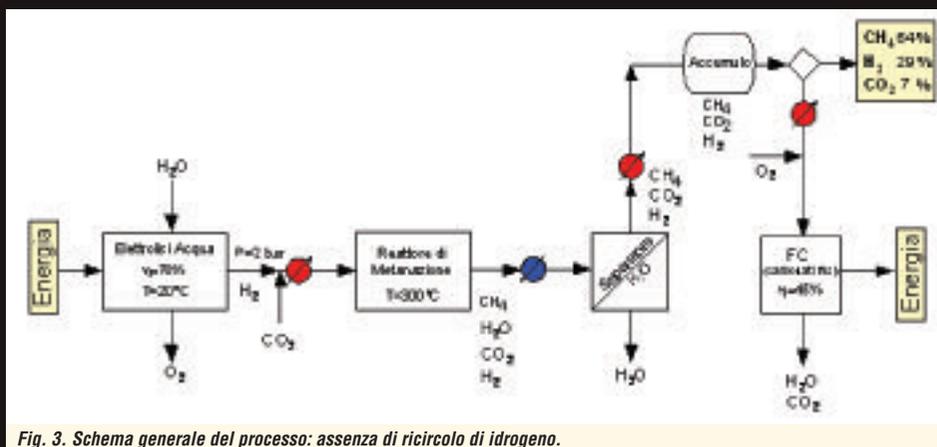


Fig. 3. Schema generale del processo: assenza di ricircolo di idrogeno.

Costo energia elettrica, c€/kWh	2,4	5	15
Costo metano prodotto, c€/kWh	3,98	8,29	24,88
Costo metano prodotto <sup>1</sup> , c€/kWh	3,87	8,18	24,77
Costo metano prodotto <sup>2</sup> , c€/kWh	3,30	7,61	24,20

Tabella 1, costo del metano prodotto al variare del costo dell'energia elettrica utilizzata per l'elettrolisi (caso 1: vengono considerati i costi evitati per il trasporto e la segregazione della CO<sub>2</sub>, caso 2: vengono considerati sia i costi evitati per il trasporto e la segregazione della CO<sub>2</sub> sia l'utile proveniente dalla vendita dell'ossigeno prodotto dalla elettrolisi).



**Il Centro Ricerche ENEA di Frascati è uno dei maggiori centri di ricerca a livello nazionale ed internazionale dedicato alle attività di ricerca e sviluppo su: fusione nucleare, in particolare: fisica e tecnologie della fusione a confinamento magnetico e inerziale; tecnologie specifiche derivanti dalle ricerche sulla fusione quali la superconduttività, l'interazione neutroni-materia, i materiali, la manutenzione automatizzata; tecnologie fisiche avanzate relative a: sorgenti laser (a gas, a stato solido, a elettroni liberi) e applicazioni laser nel campo della diagnostica (ambientale, industriale e medicale), dei nano e micro sistemi, della metrologia e della visione laser; acceleratori di elettroni e protoni per applicazioni scientifiche, medicali e industriali; protezione dell'ambiente e pianificazione territoriale.**

valutata l'influenza sul costo del metano prodotto della eventuale rimozione della  $CO_2$  e della vendita dell'ossigeno prodotto dalla elettrolisi. In particolare, il costo evitato relativo al trasporto ed alla segregazione della  $CO_2$  è stato stimato in 6 € per tonnellata in accordo ad un recente studio [7], mentre si è ipotizzato di vendere l'ossigeno a 1 c€/kg. I risultati sono riportati in Tabella I: il costo del metano prodotto risulta praticamente proporzionale al costo della energia elettrica utilizzata dal processo, mentre i costi evitati per il trasporto e la segregazione della  $CO_2$  e l'utile per la vendita dell'ossigeno sono stimati in circa 0,11 e 0,57 c€/kWh.

Per quanto concerne il costo dell'energia elettrica, possiamo considerare come massimo il valore di circa 15 c€/kWh (prezzo comprensivo di imposte fissato in Italia dall'Authority per l'energia elettrica nel quarto trimestre del 2006); nell'ipotesi di utilizzo di energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili, il costo può essere significativamente ridotto per effetto dei cosiddetti "certificati verdi" o ancor più nel caso di energia elettrica prodotta in surplus rispetto alla capacità di utilizzo della rete. Considerando che il costo attuale del metano è di circa 3,6 c€/kWh [8], da questa analisi risulta che il metano può essere prodotto a costi di mercato disponendo di energia elettrica al costo di circa 2,4 c€/kWh.

## Conclusioni

Il processo proposto si inquadra nell'ambito di un più consistente e diffuso uso di qualsiasi forma di energia rinnovabile. L'utilizzazione della  $CO_2$  prodotta dagli impianti termoelettrici ed il suo "immagazzinamento" in una forma di energia chimica come il metano rende il sistema proposto attuale e vantaggioso. Infatti, questo processo posizionato nelle vicinanze di una centrale termoelettrica convenzionale permette la conversione della  $CO_2$  in  $CH_4$  con una riduzione dell'impatto ambientale ed incremento della accettabilità sociale. Sostanzialmente, la capacità di accumulare e gestire l'energia elettrica derivante da qualsiasi fonte è la caratteristica fondamentale del processo stesso. Più in particolare, la fonte di energia elettrica da utilizzare per questo processo può essere sia di "tipo rinnovabile" sia derivante da impianti di base come nucleari ed a carbone, i.e. energia elettrica di basso costo disponibile nei periodi di bassa richiesta.

Una analisi preliminare dei costi ha evidenziato che il costo attuale di mercato del metano (circa 3,6 c€/kWh) viene raggiunto quando l'elettricità è pagata 2,5 c€/kWh. L'ipotesi di basso costo dell'energia elettrica diventa realistica nel caso di utilizzo di energia elettrica da fonti rinnovabili (per effetto dei "certificati verdi") o quando viene utilizzata energia elettrica nei momenti di bassa richiesta.

## Bibliografia

- [1] F.J. Martin and W.L. Kubic, Green Freedom - A concept for producing carbon-neutral synthetic fuels and chemicals, Los Alamos Report La-UR-07-7897, Nov. 2007
- [2] T. Nardo, A.M. Nardo, A. Basile, F. Gallucci, Impianto modulare per l'abbattimento degli inquinanti contenuti nei fumi industriali e costituenti il sistema AST-CNR/ITM ad emissione zero per il trattamento dei fumi, Dom. brevetto n. RM2007A000446
- [3] Wind Report 2005, E.ON Netz GmbH, Germany, <http://www.eon-netz.com/>
- [4] A. Capriccioli, S. Tosti, "Processo per l'utilizzazione di fonti energetiche rinnovabili mediante conversione di anidride carbonica in metano", Dom. brevetto n. RM2007A000433
- [5] <http://idrogen2.com/>
- [6] Haruhiko Ohya et al., Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis, J. of Membrane Science 131 (1997) 237-247
- [7] Castor Project, Scenario for large-scale implementation of CCS in Europe, CASTOR SP 1: Strategy for CO2 reduction, Workshop 22 January 2008, Lyon, [www.encapco2.org/CECD/castor\\_wildenborg.pdf](http://www.encapco2.org/CECD/castor_wildenborg.pdf)
- [8] Gas prices in the EU25 in January 2006, Eurostat News Release, 90/2006 - 6 July 2006