



## Ricerca di Sistema elettrico

# Approfondimenti preliminari su tecnologie e processi di sintesi di metano, metanolo e dimetiletere (DME) mediante idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub>

G. Cau, F. Dessì, S. Lai, A. Masili,  
M. Mureddu, A. Porcu, S. Sollai, A. Orsini, F. Ferrara

## APPROFONDIMENTI PRELIMINARI SU TECNOLOGIE E PROCESSI DI SINTESI DI METANO, METANOLO E DIMETILETERE (DME) MEDIANTE IDROGENAZIONE CATALITICA DELLA CO<sub>2</sub>

G. Cau, F. Dessì, S. Lai, A. Masili, M. Mureddu, A. Porcu, S. Sollai, A. Orsini, F. Ferrara (SOTACARBO)

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo 1: *Tecnologie*

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

Work package 3: Power to gas

Linea di attività: LA 3.16 approfondimenti preliminari su tecnologie e processi per la definizione delle specifiche di un impianto pilota

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Eugenio Giacomazzi ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "POWER-to-Gas/Liquid Utilizzo della CO<sub>2</sub>"

Responsabile scientifico ENEA: Paolo Deiana

Responsabile scientifico SOTACARBO: Marcella Fadda

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 TECNOLOGIE POWER TO GAS (PTG) E POWER TO LIQUID (PTL) .....	7
2.1 PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> DALL'ELETTROLISI DELL'ACQUA .....	8
2.1.1 <i>Produttori di H<sub>2</sub></i> .....	9
2.2 RIUTILIZZO DELLA CO <sub>2</sub> .....	11
2.2.1 <i>Carbon Capture and Utilization (CCU)</i> .....	11
2.2.2 <i>Conversione della CO<sub>2</sub></i> .....	12
3 METANO .....	16
3.1 IDROGENAZIONE CATALITICA DELLA CO <sub>2</sub> A METANO.....	16
3.2 CATALIZZATORI PER LA SINTESI DI METANO DA CO <sub>2</sub> .....	16
3.3 CATALIZZATORI COMMERCIALI PER LA SINTESI DI METANO DA CO <sub>2</sub> .....	18
3.4 EFFETTO DELLE CONDIZIONI OPERATIVE SULLA CONVERSIONE A METANO .....	18
3.4.1 <i>Termodinamica: effetto della temperatura e della pressione</i> .....	18
3.4.2 <i>Effetto della velocità spaziale</i> .....	19
3.4.3 <i>Effetto della concentrazione iniziale di CH<sub>4</sub></i> .....	20
3.5 ANALISI DELLE CONFIGURAZIONI REATTORISTICHE E DI PROCESSO .....	20
3.6 PROGETTI E IMPIANTI PER LA PRODUZIONE DI METANO DA CO <sub>2</sub> .....	24
4 METANOLO.....	40
4.1 IDROGENAZIONE CATALITICA DELLA CO <sub>2</sub> DEL METANOLO .....	40
4.2 CATALIZZATORI PER LA SINTESI DI METANOLO DA CO <sub>2</sub> .....	40
4.3 CATALIZZATORI COMMERCIALI PER LA SINTESI DI METANOLO DA CO <sub>2</sub> .....	41
4.4 ANALISI DELLE CONFIGURAZIONI REATTORISTICHE E DI PROCESSO .....	42
4.5 PROGETTI E IMPIANTI PER LA PRODUZIONE DI METANOLO DA CO <sub>2</sub> .....	45
5 DME .....	50
5.1 IDROGENAZIONE CATALITICA DELLA CO <sub>2</sub> A DME.....	50
5.2 CATALIZZATORI PER LA SINTESI DEL DME DA CO <sub>2</sub> .....	50
5.3 CATALIZZATORI COMMERCIALI PER SINTESI DEL DME DA CO <sub>2</sub> .....	54
5.4 IMPIANTI PER LA PRODUZIONE DI DME DA CO <sub>2</sub> .....	54
6 CONCLUSIONI .....	56
7 BIBLIOGRAFIA .....	58

## Sommario

Il presente rapporto riporta un approfondimento tecnico-scientifico sulle tecnologie Power-to-Gas e Power-to-Liquis (P2G/L), preliminare alla progettazione e realizzazione di un prototipo sperimentale per lo sviluppo delle stesse tecnologie.

La crescente attenzione per il clima e gli impegni internazionali per la riduzione delle emissioni di gas serra stanno portando ad un notevole sviluppo degli impianti di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili non programmabili, che tuttavia comportano squilibri della rete elettrica per il fatto che la produzione di elettricità non è collegata con la domanda. Per consentire una maggiore diffusione di tali tecnologie e, in parallelo, una riduzione del ricorso ai combustibili fossili, è necessario uno sviluppo dei sistemi di accumulo dell'energia che consentano una stabilizzazione della rete elettrica con un impatto ambientale minimo. In questo contesto, la conversione dell'energia elettrica rinnovabile in combustibili liquidi o gassosi rappresenta una soluzione potenzialmente ideale, che consente tra l'altro di riciclare la CO<sub>2</sub> prodotta da fonti fossili. I combustibili derivanti dall'eccesso di produzione di energia elettrica rinnovabile presentano l'ulteriore vantaggio di contribuire alla decarbonizzazione di settori nei quali l'utilizzo dei combustibili di derivazione petrolifera è ancora fortemente radicato (trasporti pesanti).

Il presente rapporto (relativo alle attività svolte nell'ambito della LA 3.16 del piano triennale di realizzazione 2019-2021) riporta il risultato dell'approfondimento sull'analisi degli impianti commerciali e dei progetti pilota e dimostrativi che utilizzano la CO<sub>2</sub> come materia prima per la produzione di metano, metanolo e dimetiletere (DME). Lo studio ha riguardato anche aspetti più tecnici, come i sistemi di produzione di idrogeno da energia elettrica rinnovabile e le configurazioni dei reattori. Altro aspetto studiato è quello dei catalizzatori utilizzati commercialmente, nonché un approfondimento sulla letteratura scientifica disponibile. Lo sviluppo delle tecnologie P2G/L vede l'Europa come protagonista, ospitando molti dei più importanti programmi di sviluppo tecnologico.

Relativamente alla metanazione di CO<sub>2</sub>, negli ultimi anni sono stati avviati numerosi progetti di ricerca e sviluppo, molti dei quali in Germania. In circa un terzo dei progetti, il gas naturale sintetico prodotto viene immesso o è previsto che sia immesso nella rete di distribuzione locale. Per la produzione di idrogeno, i progetti prevedono spesso l'impiego di elettrolizzatori commerciali, ma molti studi sono in corso su tecnologie avanzate. La CO<sub>2</sub> da convertire proviene da diverse fonti, quali impianti termoelettrici e processi industriali, impianti a biomassa, con recenti studi sulla separazione diretta della CO<sub>2</sub> dall'aria.

Le tecnologie di idrogenazione per la produzione di metanolo dalla CO<sub>2</sub> sono invece meno diffuse; esiste solo un impianto ("George Olah Renewable Methanol Plant", in Islanda) che commercialmente lo produce e lo distribuisce come combustibile. Gli altri impianti censiti sono ancora piccole realtà.

Sebbene la tecnologia di sintesi del DME a partire da syngas sia ampiamente diffusa, soprattutto in Asia, quella a partire da CO<sub>2</sub> presenta ancora alcuni limiti tecnologici. In particolare, al momento, non esistono catalizzatori commerciali bifunzionali in grado di catalizzare la conversione diretta. Gli impianti che generano DME a partire da metanolo rinnovabile sono solo due: Oberon Fuels (Stati Uniti) e KOGAS (Corea del Sud).

## 1 Introduzione

Il riscaldamento globale causato dalle emissioni di gas serra ha riscosso negli ultimi anni una maggiore rilevanza sia dal punto di vista ambientale che energetico e rappresenta una problematica di grande attualità a livello mondiale. Tra i gas ad effetto serra, l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) contribuisce per più del 60% al riscaldamento globale a causa delle enormi quantità emesse, pari a 37,9 Gt all'anno [1]. La concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera è attualmente superiore ai 410 ppm, molto più elevata rispetto ai 300 ppm dell'era pre-industriale [2] (fig. 1). Per mitigare il riscaldamento globale, il protocollo di Kyoto ha imposto per 37 nazioni industrializzate, comprese quelle dell'Unione Europea, una riduzione delle emissioni inquinanti, estesa poi dal 2012 al 2020 tramite l'accordo di Doha. Alla conferenza sul clima di Parigi (COP21) del dicembre 2015, 195 paesi hanno firmato il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sul clima mondiale. L'accordo definisce un piano d'azione inteso a limitare il riscaldamento globale ben al di sotto dei 2 °C. L'*International Energy Agency* (IEA) nel 2012 ha indicato che per l'ottenimento dell'obiettivo dei 2°C, corrispondente a una concentrazione stabile di CO<sub>2</sub> pari a 450 ppm (43 Gt CO<sub>2</sub>), bisognerebbe ridurre le emissioni a 14 miliardi di tonnellate. Al fine di raggiungere questo obiettivo, sono necessariamente richieste alcune tecnologie e strategie chiave, le quali includono miglioramenti nell'efficienza energetica (43%), nelle energie rinnovabili (28%) e nella cattura, nel riutilizzo e nel confinamento geologico della CO<sub>2</sub> (22%).

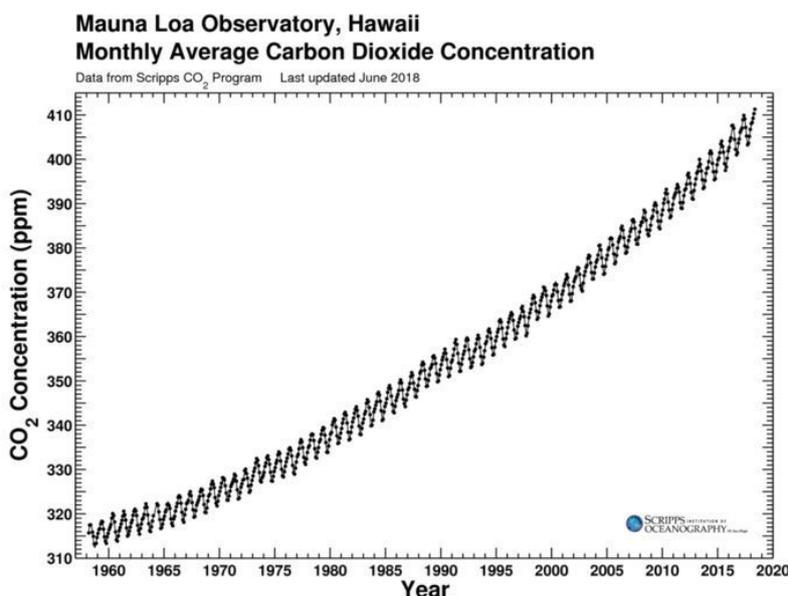


Figura 1. Concentrazione di CO<sub>2</sub> misurata presso l'osservatorio di Mauna Loa, Hawaii [2].

La domanda di energia globale è destinata a raddoppiare entro il 2050 e la maggior parte degli scenari prevede una continua dipendenza dagli idrocarburi di origine fossile e dai loro prodotti [3]. Nel settore dei trasporti, la crescita economica nei paesi in via di sviluppo come la Cina e l'India farà aumentare la domanda di carburanti di almeno il 40% entro il 2050, e tale richiesta, in base alle politiche attuali, verrà soddisfatta da un mix di carburanti fortemente dipendenti dai combustibili fossili, portando ad un aumento significativo delle emissioni di CO<sub>2</sub> [4].

La transizione verso un sistema energetico più sostenibile richiederà quindi il passaggio a tecnologie di approvvigionamento energetico a basse emissioni come le fonti ad energia rinnovabile (*Renewable Energy Sources*, RES). Negli ultimi anni, molte tecnologie RES hanno compiuto progressi significativi in campo tecnico ed economico con una notevole crescita della capacità installata [5].

L'ulteriore diffusione delle energie rinnovabili è uno dei principali obiettivi della strategia energetica a lungo termine programmata dai Paesi membri dell'Unione Europea [6] con:

- il "pacchetto Clima-Energia 2020", che ha come obiettivo il raggiungimento del 20% del fabbisogno energetico da fonti rinnovabili entro il 2020;

- il “quadro per le politiche dell'Energia e del Clima 2030” che incrementa la quota almeno al 32%.

Tuttavia, l'implementazione delle RES su larga scala implica una serie di vincoli o fattori limitanti. In particolare, a causa della loro naturale intermittenza, la produzione di energia è variabile e non del tutto prevedibile. Questo comportamento causa problemi nel bilanciamento del sistema elettrico e nella possibilità di un approvvigionamento energetico basato principalmente sulle RES. Al contrario, una produzione variabile può portare a periodi in cui la produzione di energia supera di gran lunga la domanda, riducendo così la flessibilità del sistema o causando una perdita economica laddove gli impianti vengano spenti. In questo contesto è necessario lo sviluppo di tecnologie che consentano l'accumulo dell'energia prodotta in eccesso e il suo riutilizzo.

Oltre ai sistemi di accumulo in forma meccanica, elettrochimica, termica ed elettromagnetica, è oggetto di numerosi progetti di ricerca [7] lo sviluppo di tecnologie di stoccaggio dell'energia in forma chimica. In questo contesto, i combustibili sintetici come metano ( $\text{CH}_4$ ), metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e dimetiletere ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , o per brevità DME) vengono considerati una promettente forma di accumulo chimico da fonti rinnovabili. Questa conversione nella forma più conveniente di vettori energetici liquidi e gassosi (*Power to Liquid* e *Power to Gas*, PtG e PtL) offre un modo per limitare l'intermittenza delle RES e mitigare uno dei principali vincoli della loro distribuzione su larga scala. Tutti i combustibili sintetici potrebbero inoltre essere integrati direttamente nelle infrastrutture esistenti (ad esempio stazioni di rifornimento, rete gas) senza incorrere in costi eccessivi, barriere tecniche o cambiamenti nelle abitudini. Il ricorso all'utilizzo di queste innovative forme energetiche porterebbero conseguenze positive non solo nel settore dei trasporti ma anche in molti altri in cui i combustibili sintetici potrebbero essere utilizzati come vettori finali di energia e materie prime: industria, produzione di elettricità, riscaldamento, materie prime chimiche, celle a combustibile.

L'apporto di carbonio richiesto per il processo di sintesi può essere ottenuto da  $\text{CO}_2$  riciclata, ad esempio catturata da grandi fonti puntuali come le centrali elettriche a combustibile fossile o dall'aria stessa [8, 9]. I processi di cattura e utilizzo della  $\text{CO}_2$  (*Carbon Capture and Utilisation*, CCU) valorizzano la  $\text{CO}_2$  considerandola non più uno scarto ma una risorsa [10, 11]. Questo approccio si basa sulla crescente competenza tecnologica nella cattura e sequestro della  $\text{CO}_2$  (*Carbon Capture and Sequestration*, CCS) [12], che evita le difficoltà tecniche e i problemi di sicurezza associati allo stoccaggio a lungo termine dell'anidride carbonica [13]. Pertanto, le tecnologie PtL e PtG, poiché derivanti dalla combinazione di input rinnovabili (energia da fonti rinnovabili e  $\text{CO}_2$  catturata), portano ad un ciclo di vita del combustibile potenzialmente *carbon neutral*, riducendo notevolmente le emissioni di  $\text{CO}_2$  [14, 15].

## 2 Tecnologie Power to Gas (PtG) e Power to Liquid (PtL)

Recentemente, sono stati compiuti notevoli progressi nello sviluppo delle tecnologie Power to Liquid (PtL) e Power-to-Gas (PtG) per l'utilizzo dell'energia rinnovabile in eccesso e la conversione della CO<sub>2</sub> in combustibili liquidi o in gas naturale sintetico (SNG) [16, 17, 18].

In generale, entrambe le tecnologie sono costituite da tre sezioni [19]:

- l'elettrolisi dell'acqua che utilizza l'energia rinnovabile per produrre H<sub>2</sub>;
- la cattura della CO<sub>2</sub> da processi industriali (industrie di cemento, acciaio e centrali elettriche);
- l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> per la produzione di combustibili sintetici (idrocarburi e alcoli, metano, metanolo e dimetiletere).

Nel caso di un processo PtL vengono generalmente prodotti idrocarburi a catena lunga, ovvero combustibili liquidi; al contrario nel processo PtG vengono sintetizzati combustibili gassosi, attraverso, per esempio, la reazione di metanazione della CO<sub>2</sub> (nota anche come reazione di *Sabatier*) per produrre gas naturale sintetico (SNG). Rispetto al SNG, si preferiscono i combustibili liquidi in quanto presentano numerosi vantaggi, come la maggiore densità di energia, il valore aggiunto e la facilità di stoccaggio e trasporto (fig. 2).

Molti ricercatori europei hanno cercato di analizzare la tecnologia PtL sia da un punto di vista dell'efficienza del processo che della fattibilità economica. Ad esempio, il gruppo di ricerca di König ha condotto la simulazione del PtL e l'analisi tecnico economica constatando che l'efficienza del processo è del 43,3%, stimando un costo netto di produzione compreso tra 12,41 e 21,35 \$/GGE (dollari per Gallone di Gasolio Equivalente) [20, 21]. Verdegaal et al. hanno proposto un processo PtL che produce petrolio sintetico da CO<sub>2</sub>, acqua e luce solare e la *Sunfire Company* ha commissionato un impianto su scala pilota per esaminare le prestazioni del processo [22]. Fasihi et al. hanno studiato un sistema energetico ibrido fotovoltaico/eolico stimando un costo di produzione dei combustibili liquidi (principalmente diesel) compreso tra 79 e 135 \$/bbl (dollari al barile) al variare delle ipotesi relative al costo capitale, alla vendita dell'ossigeno prodotto e ai costi di emissione della CO<sub>2</sub> [23].

Zhang et al. hanno effettuato la simulazione e l'analisi tecnico economica di un sistema PtL e di un sistema ibrido PtL/PtG basato sulla conversione diretta e contemporanea della CO<sub>2</sub> a combustibili liquidi e a SNG ad elevato contenuto energetico. È stato constatato che il processo ibrido è più efficiente ed economicamente competitivo in quanto presenta una maggiore efficienza energetica e riduzione netta della CO<sub>2</sub>, con minori costi netti di conversione [24].

Per queste tecnologie, lo sviluppo di un catalizzatore efficiente è uno degli obiettivi principali della ricerca. In questo contesto, anche Sotacarbo ha sviluppato un catalizzatore innovativo che presenta prestazioni superiori ai catalizzatori convenzionali [25].

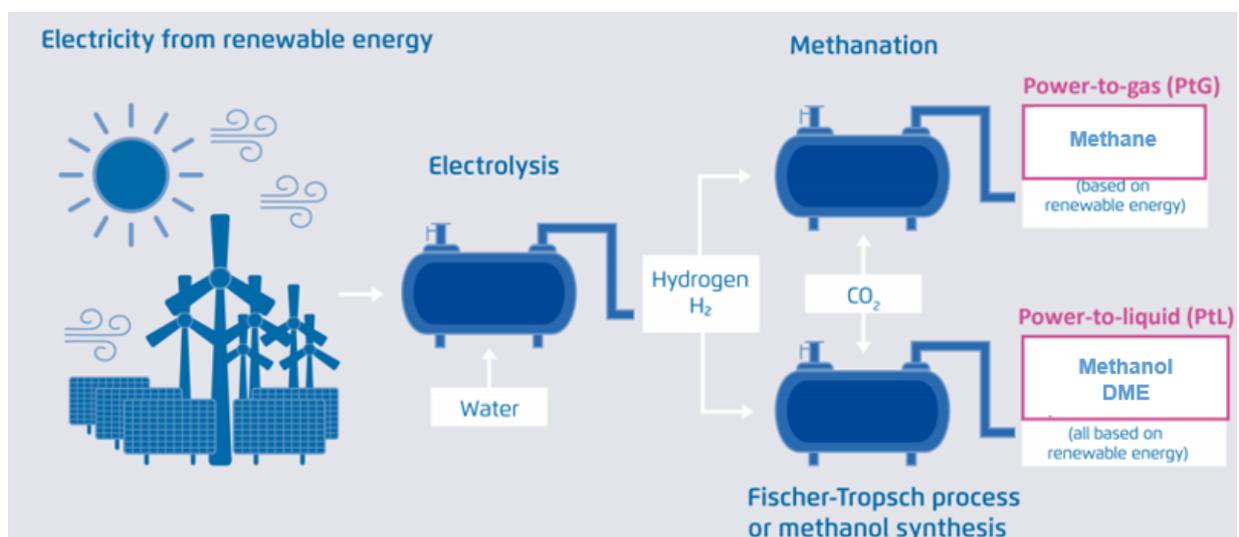


Figura 2. Principio di funzionamento delle tecnologie Power to Gas (PtG) e Power to Liquid (PtL) [26].

### 2.1 Produzione di H<sub>2</sub> dall'elettrolisi dell'acqua

L'interesse nella produzione di idrogeno è aumentata notevolmente solo a partire dal 1990, quando la comunità scientifica divenne cosciente del cambiamento climatico e dell'esaurimento dei combustibili fossili. Lo *steam reforming* del metano (SRM), con una quota di mercato del 48%, è attualmente il più comune processo impiegato per la produzione di idrogeno in quanto presenta un basso costo (tra 1 e 3 euro per Kg di idrogeno). Inoltre, risulta l'opzione meno inquinante per la produzione di idrogeno da combustibili fossili con un'efficienza del 70-80 % [27]. Nel contesto globale dell'economia dell'idrogeno, i metodi di produzione mediante elettrolisi dell'acqua sembrano essere più interessanti rispetto alle tecnologie tradizionali che sfruttano i combustibili fossili, visto che possono essere facilmente integrati con sorgenti di energia rinnovabile.

L'elettrolisi è tra le tecnologie più mature per la produzione di H<sub>2</sub>: tramite l'applicazione di una corrente elettrica diretta si ha la dissociazione dell'acqua in idrogeno e ossigeno. L'idrogeno ottenuto con questa tecnologia ha un'elevata purezza che può raggiungere il 99,999 vol% e pertanto può essere direttamente utilizzato in diversi processi chimici. Tra le tecniche di produzione di idrogeno per elettrolisi dell'acqua, quella che si basa su una cella elettrolitica alcalina (fig. 3.a) è la più matura e disponibile su larga scala. Tuttavia, essa necessita di un input costante di energia e pertanto risulta problematica laddove venga direttamente accoppiata a fonti di energia rinnovabile. Gli elettrolizzatori con membrana elettrolitica polimerica (PEM) (Figura 3.b) sono in fase dimostrativa e in grado di processare un input energetico fluttuante, ma presentano capacità produttive limitate, un tempo di vita breve ed elevati costi di investimento. Le celle elettrolitiche ad ossidi solidi (SOEC) (fig. 3.c), invece, rappresentano un concetto avanzato di elettrolisi dell'acqua che utilizza vapore ad alta temperatura (600 °C- 900 °C), con una maggiore efficienza rispetto alle celle alcaline o PEM.

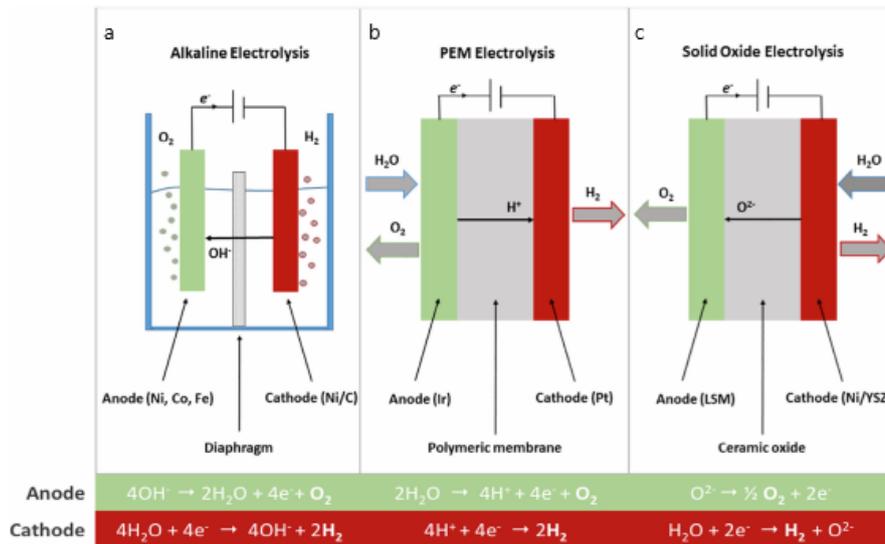


Figura 3. Principio di funzionamento dei tre tipi di elettrocatalizzatore: alcalino a), PEM b) e SOE c) [28].

Le SOE sono ancora in fase di ricerca e sviluppo ma possiedono vantaggi di natura termodinamica ed elettrocatalitica. Il vapore viene alimentato al catodo, dove l'acqua viene ridotta per produrre idrogeno. Gli anioni generati nel catodo passano attraverso l'elettrolita solido fino a raggiungere l'anodo, dove si ricombinano, formando ossigeno e chiudendo il circuito con gli elettroni rilasciati. Sulla base di considerazioni termodinamiche (fig. 4), infatti, la domanda energetica totale della reazione elettrochimica di scissione dell'acqua aumenta di poco al crescere della temperatura, mentre la domanda di energia elettrica diminuisce significativamente [29]. Pertanto, la percentuale dell'energia richiesta sotto forma di calore aumenta ma questa viene parzialmente prodotta dalle sovratensioni ohmiche della cella. È stato dimostrato che fonti rinnovabili come l'energia geotermica possono essere impiegate come sorgenti di calore per l'elettrolisi del vapore [30].

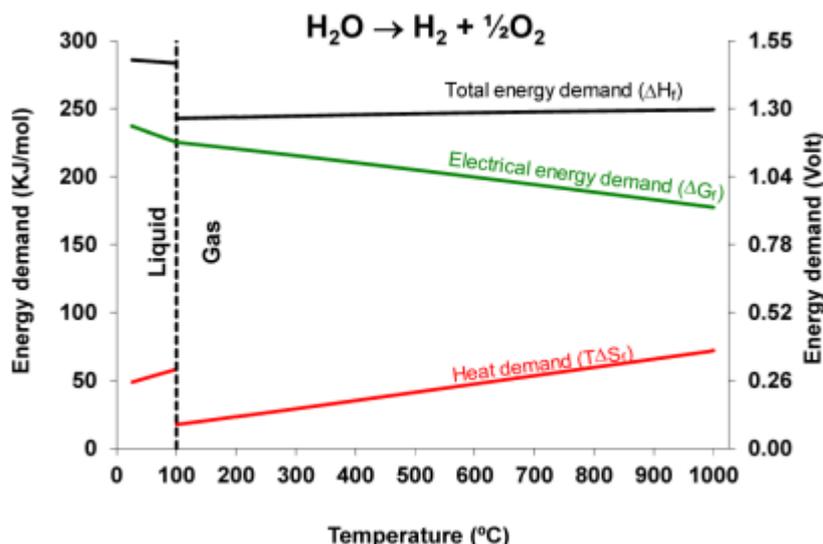


Figura 4. Energia richiesta per lo splitting dell'acqua in funzione della temperatura operativa [31].

Un'altra tecnologia per la produzione di idrogeno tuttora in via di sviluppo e testata solo su scala di laboratorio, è la fotoelettrolisi: i raggi solari attivano i semiconduttori, immersi in una soluzione, che agiscono da fotocatalizzatore.

I sistemi di produzione elettrolitica dell'idrogeno da energia rinnovabile (eolica, fotovoltaica) stanno suscitando un crescente interesse poiché sono gli unici che permettono di ottenere elevate quantità di idrogeno sostenibile senza l'emissione di gas inquinanti e consumo di risorse fossili o nucleari [32, 27].

Gli elettrolizzatori possono essere assemblati in serie, in parallelo o con collegamenti misti di moduli [33, 34]. In generale hanno diversi vantaggi come la manutenzione continua non necessaria (in quanto difficilmente presentano elementi mobili), la non rumorosità e l'elevato grado di mobilità. Necessitano comunque di diversi miglioramenti sui seguenti aspetti:

- riduzione dei costi di produzione, distribuzione e installazione;
- miglioramento dell'efficienza per ciò che riguarda i moduli di elettrolisi, la generazione elettrica, le periferiche e il controllo di sistema;
- operazioni con profili di fornitura di energia variabile;
- incremento della temperatura e della pressione operativa.

### 2.1.1 Produttori di H<sub>2</sub>

In fig. 5 è riportata una tabella in cui sono elencati i principali produttori mondiali di elettrolizzatori [35]. La maggior parte di essi sviluppa moduli bipolari, fatta eccezione per le compagnie *Avalence* e *Sagin*.

Manufacturer	Technology (configuration)	Rated production (Nm <sup>3</sup> /h) <sup>a</sup>	Rated power (kW) <sup>b</sup>	Specific energy consumption (kWh/Nm <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	Efficiency (%) <sup>d</sup>	Maximum pressure (bar)	Hydrogen purity (vol.%)	Location	Ref.
AccaGen	alkaline (bipolar)	1-100	6.7-487	6.7-4.87 <sup>e</sup>	52.8-72.7	10 (optional 30 and 200 <sup>f</sup> )	99.9 (99.999 <sup>g</sup> )	Switzerland	[57]
Avalence	alkaline (monopolar)	0.4-4.6 (139 <sup>f</sup> )	2-25 (750 <sup>f</sup> )	5.43-5 <sup>h</sup>	65.2-70.8	448	n.a.	USA	[58]
Claind	alkaline (bipolar)	0.5-30	n.a.	n.a.	n.a.	15	99.7 (99.999 <sup>g</sup> )	Italy	[59]
ELT	alkaline (bipolar)	3-330	13.8-1518	4.6-4.3 <sup>h</sup>	76.9-82.3	atmospheric	99.8-99.9	Germany	[60]
ELT	alkaline (bipolar)	100-760	465-3534	4.65-4.3 <sup>h</sup>	76.1-82.3	30	99.8-99.9	Germany	[60]
Erredue	alkaline (bipolar)	0.6-21.3	3.6-108	6-5.1 <sup>e</sup>	59-69.8	2.5-4	99.3-99.8 (99.999 <sup>g</sup> )	Italy	[61]
Giner	PEM (bipolar)	3.7	20	5.4 <sup>i</sup>	65.5	85	n.a.	USA	[82]
Hydrogen Technologies, division of Statoil	alkaline (bipolar)	10-500	43-2150	4.3 <sup>h</sup>	82.3	atmospheric	99.9 (99.999 <sup>g</sup> )	Norway	[62]
Hydrogenics	alkaline (bipolar)	10-60	54-312	5.4-5.2 <sup>e</sup>	65.5-68.1	10 (optional 25)	99.9 (99.998 <sup>g</sup> )	Canada	[52]
Hydrogenics	PEM (bipolar)	1	7.2	7.2 <sup>e</sup>	49.2	7.9	99.99	Canada	[52]
H2 Logic	alkaline (bipolar)	0.66-42.62	3.6-213	5.45-5 <sup>e</sup>	64.9-70.8	4 (optional 12)	99.3-99.8 (99.999 <sup>g</sup> )	Denmark	[63]
Idroenergy	alkaline (bipolar)	0.4-80	3-377	7.5-4.71 <sup>h</sup>	47.2-75.2	1.8-8	99.5	Italy	[64]
Industrie Haute Technologie	alkaline (bipolar)	110-760	511.5-3534	4.65-4.3 <sup>h</sup>	76.1-82.3	32	99.8-99.9	Switzerland	[65]
Linde	alkaline (bipolar)	5-250	n.a.	n.a.	n.a.	25	99.9 (99.998 <sup>g</sup> )	Germany	[66]
PIEL, division of I.L.T Technology	alkaline (bipolar)	0.4-16	2.8-80	7-5 <sup>e</sup>	50.6-70.8	1.8-18	99.5	Italy	[67]
Proton OnSite	PEM (bipolar)	0.265-30	1.8-174	7.3-5.8 <sup>h</sup>	48.5-61	13.8-15 (optional 30)	99.999	USA	[53]
Sagim	alkaline (monopolar) <sup>c</sup>	1-5	5-25	5 <sup>h</sup>	70.8	10 <sup>j</sup>	99.9	France	[68]
Teledyne Energy Systems	alkaline (bipolar)	2.8-56	n.a.	n.a.	n.a.	10	99.999	USA	[69]
Treadwell Corporation	PEM (bipolar)	1.2-10.2	n.a.	n.a.	n.a.	75.7	n.a.	USA	[83]

n.a.: not available.  
<sup>a</sup>Gas production rates are commonly given in normal cubic meters per hour (Nm<sup>3</sup>/h) and kilograms per hour (kg/h): 1 Nm<sup>3</sup>/h = 0.0899 kg/h.  
<sup>b</sup>Rated power has been obtained either directly from the manufacturers, when the data is available, or as the product of third and fifth columns (rated production and specific energy consumption, respectively).  
<sup>c</sup>Specific energy consumption has been obtained either directly from the manufacturers, when the data is available, or as the ratio between fourth and third columns (rated power and rated production, respectively).  
<sup>d</sup>Efficiency has been calculated as the ratio between the HHV of hydrogen (3.54 kWh/Nm<sup>3</sup>) and the specific energy consumption (fifth column).  
<sup>e</sup>Module configuration by series-connected monopolar cells.  
<sup>f</sup>In development.  
<sup>g</sup>The manufacturer indicates that the specific energy consumption refers to the global hydrogen production system.  
<sup>h</sup>The manufacturer does not indicate if the specific energy consumption is exclusively of the electrolysis process (module) or it refers to the global hydrogen production system.  
<sup>i</sup>The manufacturer indicates that the specific energy consumption refers only to the electrolysis process (module).  
<sup>j</sup>Pressurization with internal compressor, not by isothermal process inside the electrolysis module.  
<sup>k</sup>With an additional purification system (to remove oxygen and water vapor from the produced hydrogen gas).

Figura 5. Principali produttori di elettrolizzatori e performance [35]

Attualmente, le SOEC sono in fase di ricerca e sviluppo in diversi centri come la *Japan Atomic Energy Agency* (JAEA), il *Centro Nacional del Hidrógeno* (CNH2, Spagna), l'*Idaho National Laboratory* (INL, Stati Uniti d'America), l'Istituto europeo per la ricerca energetica (EIFER, *Karlsruhe*, Germania), e l'Istituto di Fisica Nucleare e nuove tecnologie energetiche (INET, Pechino, Cina). Anche diverse aziende come la *Westinghouse Electric Co.* (USA), *Dornier System GmbH* (Germania), *Lurgi GmbH* (Germania), *Toshiba Corporation* (Giappone), e *Ceramtec Inc.* (USA) sono attive in questo campo. Il principale ostacolo attualmente presente per un'applicazione SOEC su scala industriale è legato alla limitata stabilità a lungo termine dovuta al degrado della cella ad ossidi solidi, che risulta più veloce negli elettrolizzatori rispetto alle celle a combustibile [36]. Alcuni dei problemi identificati sono l'invecchiamento dell'elettrolita e la disattivazione rapida dell'elettrodo; pertanto la ricerca sperimentale è incentrata su queste problematiche.

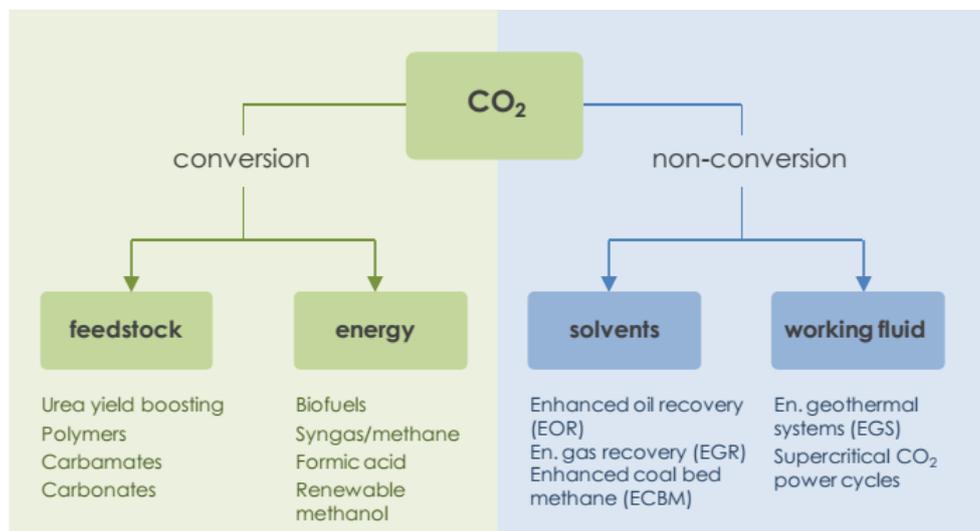
La *Sunfire* è un pioniere nel campo delle *fuel cell* ad alta temperatura e delle celle reversibili e ha proposto il più grande modulo commerciale mondiale di elettrolisi reversibile che permette lo stoccaggio a lungo termine di grandi quantità di energia. Il sistema è completamente integrato, basato sulla tecnologia RSOC (*Reversible Solid Oxide Cell*) e converte l'energia rinnovabile in eccesso, come quella eolica o solare fotovoltaica, in idrogeno che può successivamente essere stoccato ad alta pressione. Quando il sistema opera in modalità elettrolitica, produce 42 m<sup>3</sup>/h di idrogeno con un'efficienza del 85%, mentre in modalità *fuel cell* genera 50 kW di potenza elettrica fino ad un'efficienza del 60%. Il sistema RSOC ha avuto notevole importanza grazie alla collaborazione tra *Sunfire* e *Boeing*, iniziata nel novembre 2014. La *Sunfire* ha sviluppato il sistema RSOC presso la sua sede a Dresda (Germania), in collaborazione con gli ingegneri della *Boeing*. Nel 2014 a Dresda è stato inaugurato un impianto dimostrativo che utilizza la tecnologia PtL per produrre combustibili sintetici ad elevata purezza impiegando acqua e anidride carbonica e esclusivamente energia proveniente da fonti rinnovabili. Tale tecnologia è stata costruita attorno alle SOEC per la produzione di H<sub>2</sub>, sviluppate nell'ambito di un progetto di ricerca della *Sunfire*. Il principio di funzionamento dell'impianto si basa sulle reazioni di *reverse Water-Gas Shift* (rWGS) e sintesi *Fischer-Tropsch*, e prevede l'utilizzo di

idrogeno ( $H_2$ ), generato tramite elettrolisi di vapore. Il calore rilasciato durante la sintesi assicura un elevato grado di efficienza del sistema (70%). La capacità di riutilizzo della  $CO_2$  è pari a 3,2 tonnellate di combustibile, e si prospetta la produzione fino a un barile di carburante al giorno [37].

## 2.2 Riutilizzo della $CO_2$

### 2.2.1 Carbon Capture and Utilization (CCU)

Negli ultimi anni si è assistito ad un crescente interesse verso le tecnologie di cattura e stoccaggio geologico dell'anidride carbonica (CCS) che possono giocare un ruolo fondamentale nella riduzione delle emissioni di centrali elettriche e sorgenti industriali di  $CO_2$ . Minore attenzione è stata posta sul ruolo del riutilizzo della  $CO_2$  catturata, conosciuta come *Carbon Capture and Utilization* (CCU), e sui suoi benefici legati al contenimento dei cambiamenti climatici. Ultimamente l'interesse è cresciuto grazie alle potenzialità nel ridurre le emissioni in atmosfera e con lo scopo di compensare parte dei costi richiesti nelle tecnologie CCS (nelle operazioni di cattura, trasporto, iniezione e confinamento della  $CO_2$ ). Il termine CCU è relativo ad un ampio *range* di applicazioni che possono utilizzare la  $CO_2$  in processi di conversione, come per esempio nella fabbricazione o sintesi di nuovi prodotti, o in processi di non-conversione, dove la  $CO_2$  agisce come solvente o fluido di lavoro. Si riportano in fig. 6 le diverse tipologie di applicazioni delle tecnologie CCU.



**Figura 6. Tipologia di applicazione delle tecnologie CCU.**

Una classificazione semplificata delle diverse tecnologie comprendenti il riutilizzo della  $CO_2$  è riportata di seguito:

- *CO<sub>2</sub> a carburanti*: produzione di nuovi tipi di vettori energetici che coinvolgono processi commercialmente in uso uniti a quelli di nuova concezione (per esempio il *renewable methanol*), o ancora allo stato embrionale come quelli che coinvolgono la produzione di *biofuel* da alghe.
- *incremento della produzione di materie prime*: utilizzo di  $CO_2$  per la produzione di determinati beni o come sostituto in tecnologie già esistenti (per il vapore in cicli di potenza).
- *incremento della produzione di idrocarburi*: uso della  $CO_2$  come fluido di lavoro per aumentare il recupero di idrocarburi dal sottosuolo (*CO<sub>2</sub>-Enhanced Oil Recovery*).
- *mineralizzazione della CO<sub>2</sub>*: uso della  $CO_2$  per una più veloce degradazione chimica di certi minerali. Può essere utilizzata in diverse applicazioni che tipicamente includono materiali da costruzione (solidificazione del calcestruzzo).
- *produzione di reattivi chimici*:  $CO_2$  per la sintesi di intermedi dell'industria chimica e farmaceutica. I metodi di conversione richiedono l'uso di catalizzatori, calore e/o pressione per rompere la stabile struttura della  $CO_2$ .

La sostenibilità ambientale sull'utilizzo della  $CO_2$  come materia prima chimica è un tema frequente e dibattuto dal punto di vista scientifico e politico. La discussione è centrata principalmente sulla richiesta

energetica necessaria per la cattura, la compressione e il trasporto dell'anidride carbonica, che producono indirettamente emissioni del gas ad effetto serra. Tuttavia, le emissioni evitate dalla cattura sono solitamente minori della quantità di CO<sub>2</sub> catturata e dipendono da diversi fattori, come la sostituzione di altre materie prime o un aumento dell'efficienza energetica dei processi. Gli impatti sull'ambiente sono diversi e quindi, una valutazione ambientale non può essere limitata ad un bilancio sulla CO<sub>2</sub>. Un'approfondita analisi sul ciclo di vita, *Life Cycle Assessment (LCA)*, può aggiungere informazioni preziose sugli impatti ambientali dei processi di cattura e utilizzo. Tuttavia, è necessaria una valutazione più completa che tenga conto anche degli aspetti economici e sociali che il LCA non prende in considerazione [38].

### 2.2.2 Conversione della CO<sub>2</sub>

I processi di utilizzo della CO<sub>2</sub> come fonte di carbonio per la sintesi di idrocarburi da convertire in combustibili e prodotti chimici ad alto valore di mercato stanno suscitando un crescente interesse sia in ambito accademico che in quello industriale come testimoniano le recenti pubblicazioni [39, 40, 41]. Tecnologie di cattura e riutilizzo per la produzione di combustibili liquidi e gassosi hanno già raggiunto una maturità tecnologica tale da renderle disponibili come realtà industriali in alcune parti del mondo. Il requisito fondamentale affinché la CO<sub>2</sub> possa essere considerata una risorsa è che per la sua conversione l'energia utilizzata sia rinnovabile o derivante da una sorgente di carbonio neutrale, come quella nucleare: solo in questo modo il gas serra ridotto sarà maggiore di quello prodotto.

Il riutilizzo della CO<sub>2</sub> permette di affrontare anche i problemi relativi alla crisi energetica dovuta all'esaurimento dei combustibili fossili, al riscaldamento globale e allo stoccaggio di energia sotto forma di combustibili liquidi organici come metanolo (CH<sub>3</sub>OH) ed etanolo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), che rappresentano una risorsa a lungo termine [39]. Nel medio termine questi processi potrebbero rappresentare un'interessante possibilità insieme alle tecnologie di cattura e stoccaggio convenzionali. Le due tecnologie si possono affiancare per limitare i costi totali, in presenza di sorgenti di emissione distanti da quelle di stoccaggio, oppure laddove i volumi in gioco non risultino compatibili con il sito di stoccaggio [42].

Nella fig. 7 sono riportati i possibili percorsi per riciclare la CO<sub>2</sub> in combustibili attraverso tre stadi: cattura della CO<sub>2</sub>, dissociazione della CO<sub>2</sub> e dell'H<sub>2</sub>O e sintesi attraverso l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> [43].

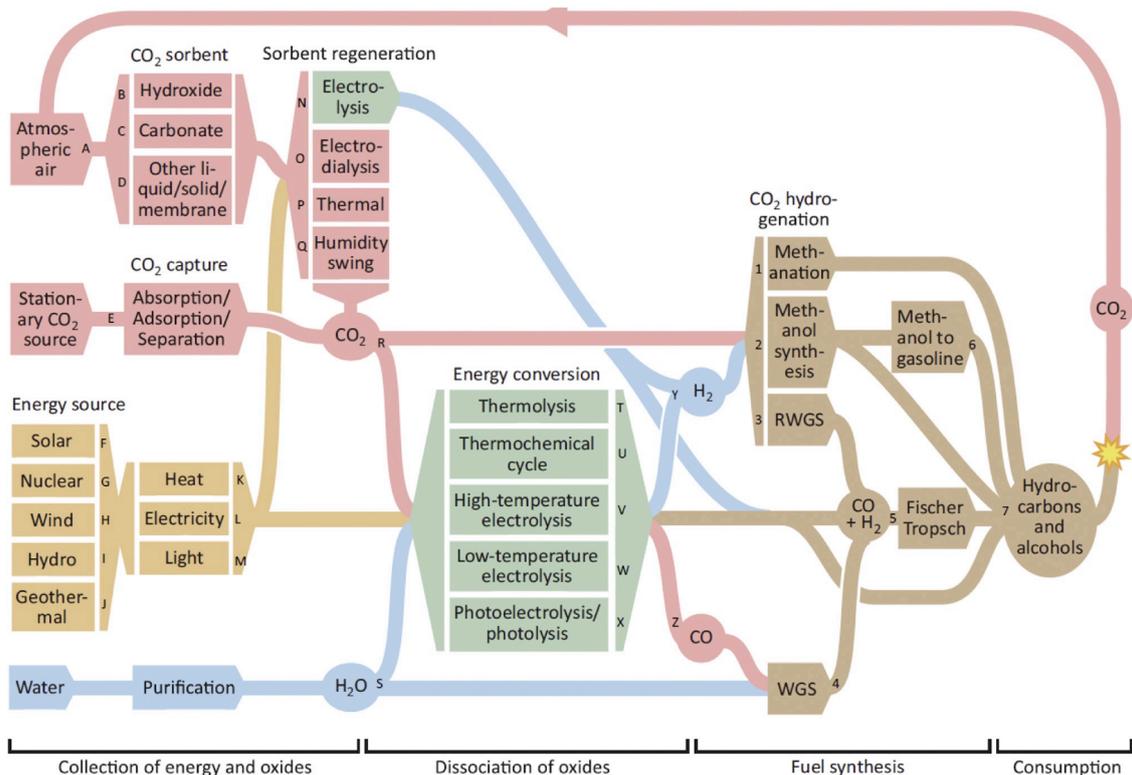


Figura 7. Mappa dei possibili percorsi di conversione della CO<sub>2</sub> dell'acqua a combustibili (idrocarburi, alcoli e metanolo) [43].

Si riporta che le varie tecnologie di riutilizzo della CO<sub>2</sub> potrebbero ridurre le emissioni di almeno 3,7 Gt/anno (circa il 10% delle emissioni totali di CO<sub>2</sub> attualmente prodotte) con notevoli margini di miglioramento [39]. La valorizzazione dell'anidride carbonica può essere anche una parte importante della strategia aziendale per spingere le aziende chimiche ed energetiche ad un uso più sostenibile delle risorse. È stato stimato che circa il 5-10% delle emissioni totali della CO<sub>2</sub> può essere impiegato per la produzione di combustibili e prodotti chimici, un ordine di grandezza superiore all'attuale uso in industria [44]. Attualmente la CO<sub>2</sub> viene usata principalmente come materia prima per la sintesi di urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), acido salicilico (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)COOH) e policarbonati. Se dalla conversione della CO<sub>2</sub> si producessero principalmente combustibili, si ridurrebbero significativamente le emissioni con notevoli vantaggi economici.

La conversione dell'anidride carbonica può essere effettuata secondo diverse opzioni. Le aree più investigate riguardano l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> a forme ossidate e/o idrocarburiche come il CH<sub>3</sub>OH [39, 45]. Un'alternativa riguarda la produzione di dimetiletere (DME), un combustibile che potrebbe sostituire l'attuale *diesel* [46].

Il metanolo, l'etanolo e l'acido formico (HCOOH) possono essere usati come alimentazione nelle celle a combustibile [47, 48]. Il processo di idrogenazione per la produzione di idrocarburi consuma un'elevata quantità di idrogeno (H<sub>2</sub>) per unità di prodotto e pertanto risulta sostenibile solo quando l'idrogeno viene prodotto da fonti rinnovabili e non fossili. Gli studi relativi alla conversione della CO<sub>2</sub> in combustibili hanno avuto inizio nel 1900. In particolare, il processo *Sabatier* consente la conversione della CO<sub>2</sub> in metano (CH<sub>4</sub>), mediante l'utilizzo di un catalizzatore a base di nichel, ad alte temperature e pressioni [49]. Inoltre, la produzione di combustibili dall'idrogenazione della CO<sub>2</sub> può essere considerata una variante della sintesi *Fischer-Tropsch*, in cui si utilizza la CO<sub>2</sub> in alternativa al CO [50, 51, 52]. I catalizzatori utilizzati per questo processo sono analoghi a quelli della sintesi *Fischer-Tropsch* classica, opportunamente modificati per massimizzare la produzione di idrocarburi. Questi processi si dividono essenzialmente in due categorie: reazioni *methanol-mediated* e *non-methanol-mediated* [53]. Nel primo caso CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> reagiscono, in presenza di catalizzatori a base di Cu-Zn per produrre CH<sub>3</sub>OH, che successivamente viene trasformato in altri idrocarburi [54, 55]. Nonostante i notevoli sforzi nello sviluppo di catalizzatori compositi, questo approccio porta principalmente alla formazione di alcani leggeri, a causa dell'ulteriore idrogenazione catalitica degli alcheni. Nel secondo approccio il processo prevede due stadi: la reazione rWGS e la sintesi *Fischer-Tropsch* (F-T) [56]. Sebbene queste tecnologie rivestano ancora oggi particolare importanza altre, ancora in fase di sviluppo, si sono dimostrate particolarmente interessanti.

I processi di tipo elettrochimico, fotochimico e fotoelettrochimico, risultano molto promettenti in vista di un'applicazione su scala industriale [57]. Nel processo fotochimico si verifica un utilizzo diretto dell'energia solare, mentre nell'ambito della fotoelettrochimica tale energia genera gli elettroni che portano alla riduzione della CO<sub>2</sub>. Nel processo elettrochimico, invece, si ha un approccio a due *step* ossia l'energia elettrica, prodotta da fonti rinnovabili, alimenta una cella elettrochimica in cui avviene la conversione dell'anidride carbonica. L'impiego di combustibili non fossili è fondamentale in quanto la quantità di CO<sub>2</sub> legata all'utilizzo dell'elettricità non deve essere superiore alla quantità consumata dalla reazione. Nonostante il crescente interesse da parte dei ricercatori, non è stato ancora definito l'approccio migliore, così come non è stata individuata la tipologia di catalizzatori più efficienti per la conversione della CO<sub>2</sub> in combustibili. La maggior parte degli elettrocatalizzatori e fotocatalizzatori conosciuti mostrano attività per la conversione di CO<sub>2</sub> in semplici prodotti di stoccaggio di energia, come CO e HCOOH, e richiedono l'uso di agenti riducenti sacrificali.

La conversione biologica della CO<sub>2</sub>, e in particolare l'uso delle microalghe per produrre combustibili e composti chimici [58], rappresenta un altro attrattivo percorso sebbene il processo non risulti ad oggi economicamente conveniente. In questo processo sono sintetizzati composti organici da CO<sub>2</sub> e acqua alimentati dall'energia derivata dalla luce solare. La biomassa risultante può essere utilizzata per la produzione di energia elettrica o come materia prima per la produzione di carburanti per il trasporto, prodotti chimici a base biologica e materiali. Inoltre, è stata proposta la conversione termochimica della CO<sub>2</sub> usando l'energia termale dei forni solari o dei reattori nucleari.

Uno tra i più importanti processi di conversione chimica della CO<sub>2</sub> è l'idrogenazione catalitica, in forte sviluppo negli ultimi anni.

L'utilizzo della CO<sub>2</sub> come materia prima per la produzione di reagenti chimici e combustibili non solo contribuisce a mitigare i cambiamenti climatici causati dall'aumento delle emissioni, ma rappresenta anche una grande sfida e opportunità per lo sviluppo dell'industria catalitica.

Impiegare l'anidride carbonica come materia prima per sintesi organiche, può a prima vista apparire un controsenso data l'elevata energia necessaria per rompere il legame C-O che rende la molecola molto stabile. Tra le molecole attivatrici della CO<sub>2</sub>, l'idrogeno sembra essere uno dei reagenti più utili per attivare e trasformare la CO<sub>2</sub> in prodotti con un alto valore aggiunto. Questa reazione è nota come idrogenazione e necessita di catalizzatori con proprietà idrogenanti per ottenere come principali prodotti combustibili e reagenti chimici. Molti prodotti che vanno da molecole contenenti un solo atomo di carbonio (CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH) ad alcoli, alcani e alcheni ad alto peso molecolare attraverso la formazione di legami C-C, possono essere generati dalla reazione di idrogenazione della CO<sub>2</sub>. Questa classe di reazioni comprende una svariata quantità di prodotti chimici tra cui metano, metanolo e dimetiletere oltre ad altri interessanti prodotti come gli acidi carbossilici (acido formico e acido acetico). La fig. 8 rappresenta i diversi prodotti di formazione che si possono ottenere dall'idrogenazione della CO<sub>2</sub>.

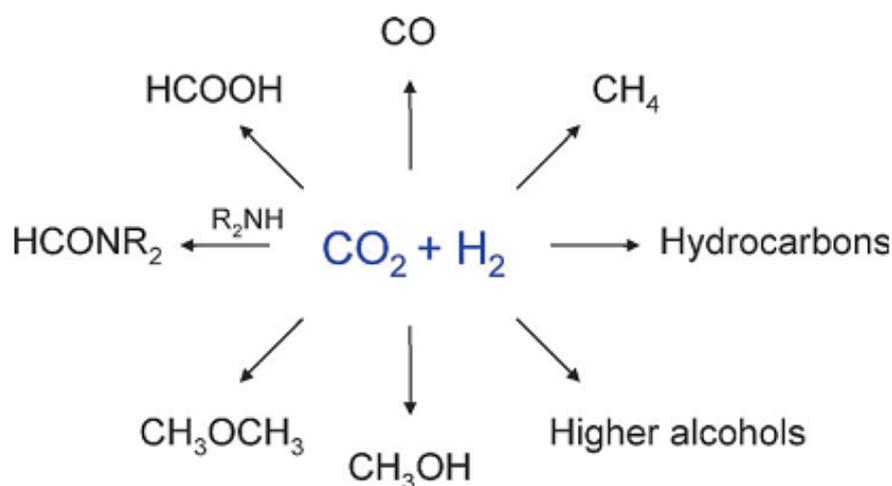


Figura 8. Prodotti di formazione derivanti dalla idrogenazione della CO<sub>2</sub>.

La Tabella 1 illustra i prodotti derivanti dal riutilizzo della CO<sub>2</sub> e il *market-scale* risultante.

Tabella 1. Prodotti di riciclo della CO<sub>2</sub> e market-scale [59]

Prodotti	Reazione	Potenziale di riduzione di CO <sub>2</sub> (t CO <sub>2</sub> /t prodotto)	Market scale (annuale)
Microalghe	-	1,8	Domanda mondiale: 1,35 MT Valore: 22,2 miliardi \$
Urea	2NH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> → NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	0,735-0,75	Produs mondiale: 198,4 MT Valore: 59,5 miliardi \$
Metanolo	CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	1,375	Produzione mondiale: 75 MT Valore: 369 miliardi \$
Dimetiletere	CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O 2CH <sub>3</sub> OH → CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → CO + H <sub>2</sub> O	1,913	Domanda mondiale: 6,3 MT Valore: 3,2 miliardi \$
Policarbonato	CO <sub>2</sub> + oss. di propilene → polieterecarbonato	0,5	Domanda mondiale: 3,6 MT Valore: 280 milioni \$

Dimetilcarbonato (DMC)	$2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R}_1\text{R}_2(\text{OMe})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{DMC} + \text{R}_1\text{OR}_2$	1,467	Domanda mondiale: 0,24 MT Valore: 22,2 miliardi \$
---------------------------	---	-------	---

Il ricavo generato dai prodotti derivanti dall'utilizzo della CO<sub>2</sub> come reagente può compensare in parte il costo di cattura. Comunque, l'utilizzo della CO<sub>2</sub> presenta ancora degli svantaggi dovuti alla sua inerzia chimica, bassa reattività, e bassa energia libera di Gibbs. Ogni potenziale conversione di CO<sub>2</sub> richiede un input energetico che deve essere determinato; perciò, deve essere considerata la valutazione del ciclo di vita del processo di utilizzo per assicurare una neutra o meglio ancora negativa emissione di carbonio.

La sintesi del metanolo da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> è meno esotermica di quella a partire da CO: 58,6 kJ, invece di 100,5 kJ. Se questo è un inconveniente dal punto di vista termico, ad esempio per una maggiore difficoltà di marcia in autoreazione dei forni di catalisi, è d'altra parte un vantaggio, perché il sistema diventa più stabile alle variazioni di temperatura e permette di impiegare pressioni più elevate senza pericolo che la reazione sfugga di mano. La variazione della costante di equilibrio in funzione della temperatura è infatti minore nel caso della sintesi da monossido di carbonio. In pratica, siccome i catalizzatori per la sintesi del metanolo sono anche attivi per la conversione del gas d'acqua, si ha sempre a che fare con le altre reazioni concatenate. I gas di circolazione degli impianti catalitici contengono CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub> in rapporti variabili a seconda dei casi, che tendono però a stabilizzarsi, qualora si mantengano costanti le condizioni di esercizio.

In vista della conversione termodinamica della CO<sub>2</sub>, molte reazioni mostrano una variazione positiva di entalpia e perciò sono endotermiche. In altre parole sono richieste per la conversione della CO<sub>2</sub> bassi input energetici, catalizzatori attivi, e condizioni di reazione efficienti. Un modo fattibile e termodinamicamente pratico è quello di usare la CO<sub>2</sub> come co-reagente con altre sostanze che possiedono una più elevata energia libera di Gibbs, per esempio idrogeno e metanolo. Alcuni ricercatori hanno rivisto le interazioni e i legami della CO<sub>2</sub> con i centri metallici nel catalizzatore [60]. L'uso di catalizzatori è richiesto per trasformare la CO<sub>2</sub> in prodotti organici. Numerose ricerche sulla conversione e prodotti chimici sono state condotte sia su catalizzatori omogenei, che eterogenei. Generalmente i catalizzatori eterogenei possiedono maggiore stabilità e durata, sono facili da separare, maneggiare e sono quindi preferiti per la conversione della CO<sub>2</sub> [61]. Sebbene il processo catalitico sia adatto per il riutilizzo della CO<sub>2</sub>, restano diverse sfide che ne limitano il progresso. L'utilizzo catalitico della CO<sub>2</sub> richiede un'enorme quantità di catalizzatori a condizioni di elevate temperature e pressioni, e lunghi tempi di reazione e perciò mantengono tale processo su scala di laboratorio con basse conversioni. Possono essere individuati due processi principali di idrogenazione:

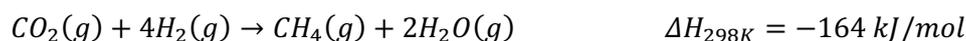
- *Idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> a due step*: un primo step di idrogenazione a formare CO e H<sub>2</sub>O (rWGS) seguito da un ulteriore step di conversione della miscela ottenuta a metanolo e idrocarburi;
- *Idrogenazione catalitica diretta della CO<sub>2</sub>*: un unico step di conversione della CO<sub>2</sub> ai prodotti chimici finali.

### 3 Metano

Il metano è un idrocarburo semplice formato da un atomo di carbonio e quattro di idrogeno, usato principalmente come carburante ecologico in forte sviluppo commerciale; la sua formula chimica è CH<sub>4</sub> e generalmente, si trova in natura nei giacimenti sotto forma di gas. La produzione di metano mediante idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> ha attirato l'attenzione sia del mondo accademico che dell'industria. Permette infatti di stoccare chimicamente l'energia su scala industriale, oltre che offrire un'alternativa valida allo stoccaggio geologico per ridurre i gas serra con il riutilizzo della CO<sub>2</sub> [62, 63, 64, 65].

#### 3.1 Idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> a metano

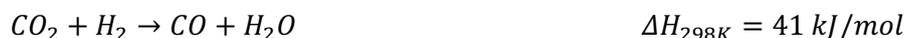
La metanazione della CO<sub>2</sub> è una reazione esotermica:



Durante la sintesi, la conversione a CH<sub>4</sub> comporta un passaggio verso composti con una maggiore densità di energia chimica. L'efficienza della conversione è pari all'83% in relazione al valore di riscaldamento inferiore alle condizioni standard, per cui il restante 17% viene rilasciato come calore. D'altra parte, la reazione della metanazione è esotermica con una riduzione del numero di moli, quindi la sintesi è termodinamicamente favorita verso prodotti a bassa temperatura e alta pressione [66].

Nonostante i numerosi studi pubblicati sull'argomento, il dibattito sul possibile meccanismo di reazione rimane ancora aperto, soprattutto sulla determinazione delle specie intermedie coinvolte nello stadio cineticamente determinante (RDS).

Un possibile meccanismo di reazione considera la conversione della CO<sub>2</sub> a CO, attraverso la reazione di rWGS, seguita dall'idrogenazione del CO a CH<sub>4</sub>, secondo lo stesso meccanismo implicato nella metanazione del CO. Il secondo meccanismo prevede un'idrogenazione diretta della CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, con la formazione di carbonati e formiati come intermedi.



Entrambi i meccanismi sono plausibili, e la via preferenziale dipende dalle proprietà del catalizzatore (composizione, struttura e morfologia) oltre che dalle condizioni operative (pressione e temperatura).

#### 3.2 Catalizzatori per la sintesi di metano da CO<sub>2</sub>

La riduzione del carbonio completamente ossidato (+4) in metano (-4) è una reazione a otto elettroni, che richiede catalizzatori attivi ed efficienti. Il catalizzatore deve fornire un'elevata stabilità termica e una buona resistenza alla formazione di coke.

Non solo il metallo attivo influenza l'attività dei catalizzatori di metanazione, ma anche i supporti, i promotori e le condizioni di preparazione sono importanti per ottenere un catalizzatore che garantisca elevata selettività e attività.

Supporti comuni per catalizzatori di metanazione sono ossidi metallici ad elevata area superficiale, per es. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (allumina), SiO<sub>2</sub> (silice) o TiO<sub>2</sub> (titania). Il sistema catalitico più utilizzato per la reazione di metanazione è Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ampiamente impiegato nei processi industriali grazie alle elevate prestazioni catalitiche e alla sua economicità [63, 67]. Gli studi più recenti focalizzano l'attenzione sul miglioramento della loro resistenza alla deposizione di carbonio, alla sinterizzazione del nichel e alla formazione della fase di spinello di alluminato di nichel con bassa riducibilità durante la reazione esotermica di metanazione di CO<sub>2</sub> [68, 69].

Secondo quanto riportato in letteratura, il favorevole effetto sinergico delle specie MnO<sub>x</sub> con le particelle di nichel e l'incremento dell'adsorbimento di CO<sub>2</sub> nei catalizzatori Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promossi da Mn ha consentito di risolvere il problema della soppressione della deposizione di coke con un'efficace attività catalitica. Alcuni ricercatori hanno sintetizzato i catalizzatori con la tecnica di impregnazione dimostrando che l'aggiunta di una quantità appropriata di manganese al catalizzatore Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comporta un efficace miglioramento

dell'attività catalitica e della stabilità [70]. È stata inoltre studiata l'influenza di Co, Fe, Ce e La come promotori sull'attività di metanazione di CO e CO<sub>2</sub> e la selettività in CH<sub>4</sub> del catalizzatore Ni supportato su argille modificate con zirconia [71]. L'aggiunta di questo tipo di promotori comporta un miglioramento della dispersione del catalizzatore e della stabilità termica, ottimizzando le prestazioni catalitiche. Il catalizzatore promosso dal ferro ha mostrato un'elevata attività di metanazione di CO<sub>2</sub> e selettività in CH<sub>4</sub>. Il Co come promotore è in grado di migliorare la dispersione del Ni, la stabilità catalitica e la resistenza alla disattivazione. L'utilizzo del catalizzatore a base di  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come precursore per l'idrogenazione di CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O in condizioni di pressione atmosferica ha portato ad una resa del 60% a 400°C [72].

In generale, l'aggiunta di metalli di transizione come promotori nel catalizzatore Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porta ad una maggiore attività catalitica a temperatura più bassa nella metanazione di CO<sub>2</sub>.

Alcuni catalizzatori usati per la conversione della CO<sub>2</sub> a metano sono a base di metalli nobili, come Ru, Rh e Pd. Questi hanno alte prestazioni, ma sono di scarso interesse industriale dato il loro costo elevato, nonostante siano ampiamente studiati per questa reazione.

Il Ru conferisce al catalizzatore alta attività, selettività a CH<sub>4</sub> (anche a basse temperature) e alta resistenza alle atmosfere ossidanti. I supporti utilizzati in questo tipo di catalizzatori sono generalmente ossidi, come Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> [73].

La titania è uno dei più attivi per la reazione, ma l'alto costo del metallo ne impedisce l'utilizzo diffuso su scala industriale. Si ritiene che un'attività così elevata sia attribuita a un'interazione metallo-supporto che facilita la rottura del legame C=O, con conseguente aumento dell'attività catalitica [74].

Il Pd è il metallo nobile meno appropriato per la metanazione, nonostante siano state ottenute anche per esso buone prestazioni catalitiche. Infatti, è in grado di dissociare l'idrogeno molecolare in atomi rendendoli disponibili per il successivo trasferimento e reazione con i siti attivi a cui sono legati gli intermedi carbonato. Questi ultimi si formano dalla reazione di CO<sub>2</sub> su un ossido contenente Mg, con l'obiettivo di ridurre al minimo la formazione di CO.

Come accennato in precedenza, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è il supporto più utilizzato grazie alla sua capacità di disperdere finemente le specie metalliche e il suo prezzo relativamente basso. Recentemente, l'ossido binario a base di Ce – Zr è stato indicato come uno dei più promettenti supporti per catalizzatori di metanazione. Tra i vantaggi annoverati vanno ricordati la proprietà redox unica, l'eccellente stabilità termica e la buona resistenza alla sinterizzazione.

Oltre ai catalizzatori supportati, esistono anche tipi di catalizzatori di metanazione non supportati, come Raney-Nickel [75], ma richiedono ampie superfici per raggiungere una sufficiente attività nella metanazione. MoS<sub>2</sub> è usato come catalizzatore di metanazione in forma supportata [76] e non supportata [77]. Negli ultimi anni sono stati pubblicati alcuni risultati ottenuti per nuovi tipi di supporti, quali ad esempio zeoliti [78, 79], schiume [80] o biochar [81].

Fondamentalmente tutti i metalli situati nei gruppi 8-10 della tavola periodica sono adatti per catalizzare la reazione di metanazione. Considerando la combinazione ottimale tra costo, attività e selettività, tuttavia, i catalizzatori al nichel sono quelli che trovano una maggiore applicazione negli impianti di metanazione commerciale.

Nella Tabella 2 di seguito si riportano i principali catalizzatori utilizzati in processi di metanazione, trovati in letteratura.

**Tabella 2. Catalizzatori utilizzati, tipologia di reattore, conversione CO<sub>2</sub> e selettività a metano.**

Catalizzatore	Reattore	Alimentazione	T (°C)	X <sub>CO2</sub>	S <sub>CH4</sub>	GHSV mL(g <sub>cat</sub> h) <sup>-1</sup>	Rif. Bibl.
12Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Letto fisso	(CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> ): 20:80:40:0 mL/min	350	40,9	98,5	56000	[64]
12Ni <sub>0.5</sub> Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				54,8	98,8		
20Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				71	99,8		
20Ni <sub>0.5</sub> Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				81,5	100		
10%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Letto impaccato	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	350	56	95	133000	[82]
20%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			325	90	100	120000	

10%Ni-10%Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			350	61,5	95	133000	
10%Ni/CeO <sub>2</sub>	Letto fisso tubolare in quarzo e flusso continuo	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	340	91,1	100	22000	[83]
Ni-CeO <sub>2</sub>	Letto fisso tubolare in quarzo e flusso continuo	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	325	95	100	30000	[84]
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			300	90	100		
Ni-ZrO <sub>2</sub>			300	90	n.d.		
Mn-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Letto fisso in quarzo	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	350	78	99	9000	[63]
10%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OMA	Letto fisso tubolare in quarzo e flusso continuo	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	400	68	97,5	15000	[85]
10%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OMA			400	80	97,5		
10%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Letto fisso tubolare in quarzo	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	350	25	94	10000	[86]
10%Ni3%Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			350	78	99		
10%Ni/CeO <sub>2</sub>	Letto fisso tubolare in quarzo	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	220	100	100	60000	[87]

### 3.3 Catalizzatori commerciali per la sintesi di metano da CO<sub>2</sub>

Dalla ricerca bibliografica è emerso che nella maggior parte dei progetti europei sulla metanazione della CO<sub>2</sub> vengono utilizzati catalizzatori appositamente sviluppati. In commercio si trovano solo i catalizzatori riportati in Tabella 3, sui quali non è stato possibile reperire maggiori dettagli.

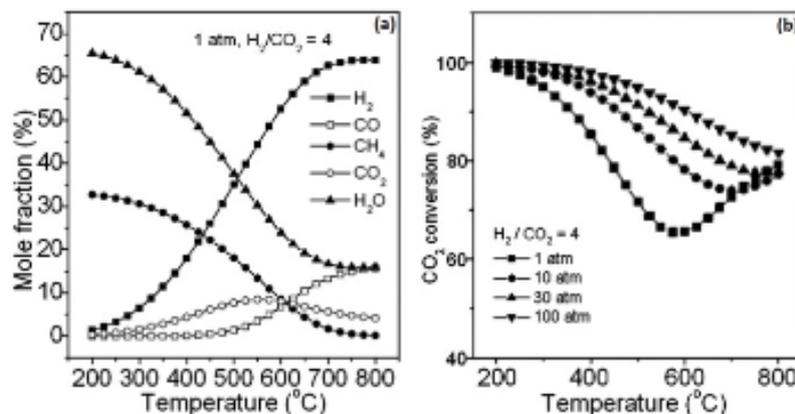
**Tabella 3. Catalizzatori commerciali per la produzione di metano da CO<sub>2</sub>.**

Ditta	Nome commerciale	Alimentazione	Componenti	Rif. Bibl.
Johnson Matthey	CRG <sup>TM</sup>	CO + H <sub>2</sub>	Ni	[88]
BASF	Syngas Catalyst	syngas	n.d.	[89]
HALDOR-TOPSOE	MCR-2 and PK-7R, MCR-2X and MCR-8	n.d.	n.d.	[90]

### 3.4 Effetto delle condizioni operative sulla conversione a metano

#### 3.4.1 Termodinamica: effetto della temperatura e della pressione

Teoricamente la condizione operativa ottimale per la metanazione della CO<sub>2</sub> è a bassa temperatura, dove la conversione della CO<sub>2</sub> e la selettività del CH<sub>4</sub> possono raggiungere il 100% [91]. Tuttavia, la velocità di reazione incrementa con la temperatura. L'aumento della temperatura al di sopra dei 500°C favorisce la rGWS e tuttavia la reazione non è stata investigata tra 500-600 °C, come si può osservare dalla fig. 9a. In aggiunta, le alte temperature richiedono una maggior stabilità del catalizzatore e possono causare la deposizione del carbonio (coke) [92]. In accordo con il principio di Le Chatelier, la metanazione della CO<sub>2</sub> è favorita ad elevate pressioni. L'effetto della pressione sulla conversione di equilibrio della CO<sub>2</sub> è stato determinato ed è mostrato in Figura 9b. Come è possibile notare, nel range tipico di temperatura di 200-500 °C, l'aumento della pressione è efficace fino a un certo valore e un ulteriore incremento non porta ad alcun miglioramento [91]. Lavorare in condizioni di pressione comprese tra 10 e 30 atm evita i problemi relativi alla sinterizzazione del catalizzatore.



**Figura 9. (a) Frazione di prodotti all'equilibrio per la metanazione della CO<sub>2</sub> calcolata a 1 atm; (b) effetto della pressione sulla conversione della CO<sub>2</sub> a differenti temperature [91].**

La valutazione del catalizzatore viene principalmente condotta a pressione atmosferica, sebbene la pressione abbia una grande importanza in termini di ottimizzazione del processo. Inoltre, il controllo della temperatura è vitale poiché la reazione di metanazione esotermica comporterà un aumento apparente della temperatura in operazioni su larga scala [92].

### 3.4.2 Effetto della velocità spaziale

La velocità spaziale GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*) viene definita dal rapporto tra la portata volumetrica dei reagenti in condizioni standard (25 °C e 1 atm) e il volume totale del catalizzatore.

$$GHSV = \frac{F_{V,G,in}}{V_R}$$

- $F_{V,G,in}$  è la portata volumetrica dell'alimentazione gassosa priva di gas inerti, considerando un determinato rapporto stechiometrico H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.
- $V_R$  è il volume del reattore: se il sistema è costituito da reattori in serie viene utilizzata la somma dei volumi di ciascuna unità operativa.

Se le quantità dei catalizzatori e dei reagenti hanno le stesse unità di misura, GHSV viene solitamente espressa in h<sup>-1</sup>. Per un catalizzatore granulare, GHSV è solitamente espressa in SmL•(g<sub>cat</sub>•h)<sup>-1</sup>. Una più elevata GHSV implica un tempo di contatto inferiore tra i reagenti e il catalizzatore. Abate et al. [93], hanno studiato l'effetto della GHSV su un catalizzatore Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> al variare della temperatura da 250 a 400 °C, su una miscela H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, in rapporto pari a 4, diluito in azoto (87,5%). La GHSV è stata variata a 20000, 25000 e 30000 h<sup>-1</sup> (fig. 10). A temperature al di sopra dei 350 °C la conversione della CO<sub>2</sub> e la resa di CH<sub>4</sub> (calcolate utilizzando le portate volumetriche di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) sono risultate quasi identiche e vicine all'equilibrio, che è apparentemente limitato dalla termodinamica. Tuttavia, un più alto valore della conversione di CO<sub>2</sub> e della resa di metano è stato osservato a temperature al di sotto dei 350°C, in particolare al diminuire della GHSV. I dati della selettività del CO in funzione della temperatura sono abbastanza simili a differenti GHSV.

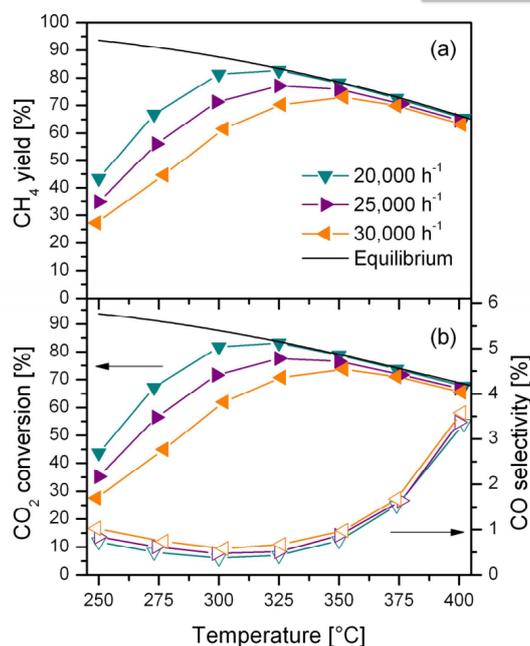


Figura 10. Performance catalitiche a differenti velocità spaziali (a) resa di CH<sub>4</sub>, (b) conversione di CO<sub>2</sub> (simboli pieni) e selettività di CO (simboli vuoti) [93]

### 3.4.3 Effetto della concentrazione iniziale di CH<sub>4</sub>

Il contenuto di CH<sub>4</sub> nella miscela di gas non influisce in modo significativo sulla conversione, ma si verifica un aumento della deposizione di carbonio a temperature superiori a 400 °C a causa della reazione di cracking del metano. L'influenza del CH<sub>4</sub> nell'alimentazione del biogas è stata studiata da Jürgensen et al. [92] mediante calcoli termodinamici. La conversione di CO<sub>2</sub> diminuisce dal 96% al 92% a 1 bar quando la frazione di CH<sub>4</sub> nell'alimentazione aumenta dallo 0% al 64%. Tuttavia, aumentando la pressione, questa influenza viene compensata rapidamente. Infatti, ad una pressione costante di 10 bar, la conversione si riduce dal 98%, per una frazione molare di CH<sub>4</sub> dello 0%, al 97% per una frazione di CH<sub>4</sub> del 64% nel flusso di alimentazione del biogas. Al di sopra di 8 bar la presenza del CH<sub>4</sub> nel flusso di alimentazione ha una influenza minima sulla conversione di CO<sub>2</sub>. I risultati indicano chiaramente che la rimozione di CH<sub>4</sub> prima della reazione di Sabatier non è necessaria se la pressione operativa è elevata. La reazione di cracking del CH<sub>4</sub> è stata nuovamente proposta come la principale causa di deposizione di carbonio.

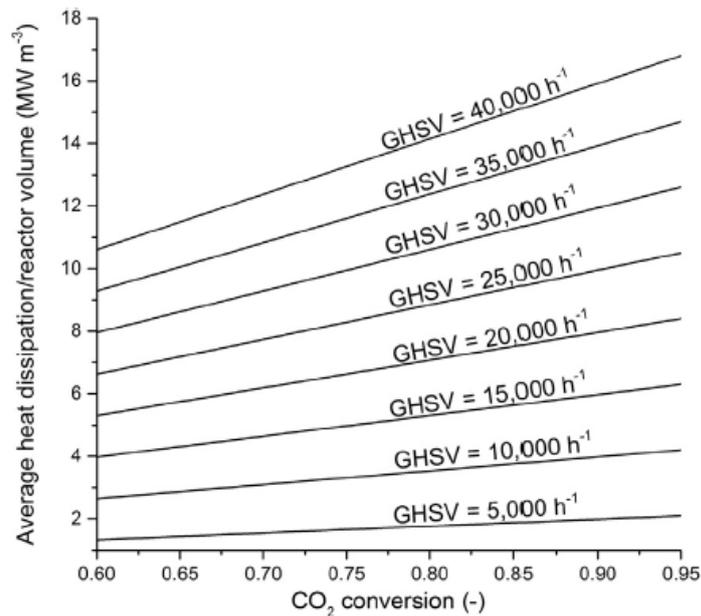
## 3.5 Analisi delle configurazioni reattoristiche e di processo

Il reattore di metanazione utilizzato in un impianto PtG deve essere altamente flessibile in modo da seguire il profilo di H<sub>2</sub> prodotto a monte e soddisfare al contempo i requisiti di qualità del SNG. Le proprietà del gas naturale sintetico nella catena PtG devono essere simili a quelle distribuite nella rete: tipicamente il gas naturale contiene più dell'80% di metano con la presenza di idrocarburi più pesanti come etano, propano e butano che incrementano il potere calorifico.

Per confrontare le tecnologie di metanazione solitamente si fa affidamento ai seguenti parametri [94]:

- qualità del gas prodotto;
- volume del reattore necessario per raggiungere la qualità del gas e il flusso volumetrico richiesto;
- complessità del *setup* di processo;
- velocità spaziale (GHSV).

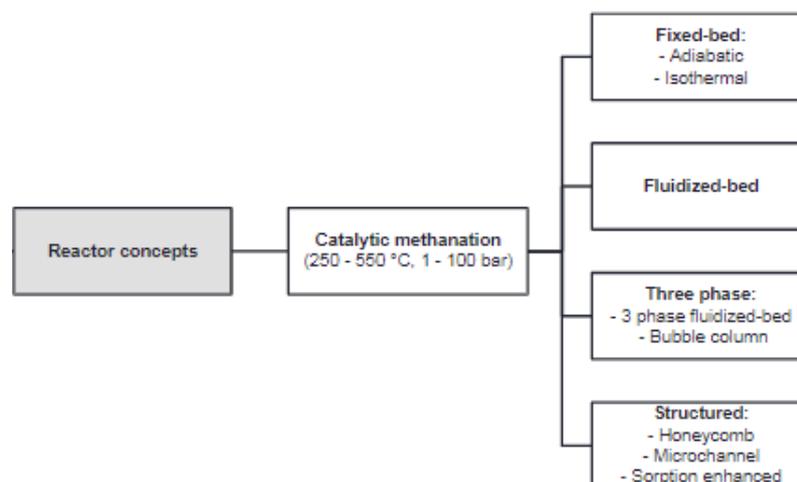
La metanazione è una reazione esotermica e la fig. 11 mostra il flusso di calore medio da dissipare rispetto al volume del reattore, in funzione della conversione di CO<sub>2</sub> a diverse GHSV e considerando una composizione molare iniziale dell'80% H<sub>2</sub> e 20% CO<sub>2</sub> a 300 °C.



**Figura 11. Flusso di calore medio rispetto al volume del reattore da dissipare nel processo di metanazione come funzione della conversione della CO<sub>2</sub> a differenti GHSV, composizione molare iniziale di 80% H<sub>2</sub> e 20% CO<sub>2</sub> e 300 °C. [66]**

All'interno dei reattori si formano gradienti di dissipazione del calore le cui variazioni dipendono dall'attività del catalizzatore, e pertanto nella progettazione del reattore risulta di fondamentale importanza la gestione del calore. D'altra parte, la metanazione è limitata da un punto di vista termodinamico e cinetico rispettivamente da elevate e basse temperature. Il processo di metanazione è stato investigato per decenni [95, 96] sviluppando diverse tipologie di reattore (principalmente a letto fisso) per impianti *coal to gas* su larga scala [97]. Tuttavia, la catena PtG necessita di nuovi tipi di reattori ottimizzati per impianti di piccola taglia e intermittenti, e per operazioni dinamiche.

I reattori di metanazione catalitica sono tipicamente operativi tra 200 e 550 °C e tra 1 e 100 bar. I catalizzatori usati sono costituiti da metalli come Ni, Ru, e Co [98]. Poiché la reazione di metanazione è esotermica, è necessario rimuovere grandi quantità di calore dal letto catalitico. Di conseguenza, un problema significativo nel reattore di metanazione è quello di realizzare un buon controllo della temperatura al fine di prevenire la limitazione termodinamica e la sinterizzazione del catalizzatore. Per raggiungere tale obiettivo, sono state sviluppate diverse tipologie di reattore allo stato stazionario [99], ovvero reattori a letto fisso, a letto fluido, trifasici e strutturati (fig. 12).



**Figura 12. Reattori utilizzati per processi PtG [94].**

I reattori a letto fisso e a letto fluidizzato sono tecnologie consolidate, mentre le altre tipologie risultano ancora in fase di sviluppo. Ciascun tipo di reattore offre un approccio differente per il superamento del problema relativo al carattere esotermico della reazione.

Per i reattori a letto fisso, l'approccio usuale si basa su una serie di reattori adiabatici, tipicamente 2-5, con raffreddamento intermedio e in alcuni casi con ricircolo del gas [100]. Lo scambiatore di calore a monte di ciascun reattore permette di raffreddare il gas di processo alla temperatura di ingresso desiderata al fine di ottenere un'elevata conversione di CO<sub>2</sub>. A causa della modalità di funzionamento adiabatica, il catalizzatore deve essere in grado di resistere ad un ampio range di temperatura (250-700 °C) e contrastare le principali problematiche.

In alternativa, è possibile utilizzare reattori a letto fisso raffreddati (isotermi) in cui solitamente il raffreddamento viene effettuato tramite fasci tubieri o con l'utilizzo di piastre [97]. In questo caso il *setup* del processo risulta più semplice di quello dei reattori adiabatici, ma tuttavia il reattore stesso è più complesso e costoso. Le principali problematiche dei reattori a letto fisso sono il controllo della temperatura e la qualità del SNG per la sua introduzione in rete. La ricerca attuale si concentra anche sulla flessibilità del processo, ossia sul funzionamento dinamico del reattore.

In Tabella 4 sono presenti le più importanti società che forniscono tecnologie commerciali a letto fisso su misura a partire dall'anidride carbonica.

**Tabella 4. Tecnologie di metanazione da CO<sub>2</sub> disponibili sul mercato**

Ditta	Tecnologia	Nome della tecnologia
Outotec	Serie di reattori a letto fisso con raffreddamento intermedio	Outotec methanation
Etogas	Reattore a letto fisso o a piatti con raffreddamento a vapore	Etogas methanation
MAN	Reattore isoterma a letto fisso con raffreddamento a sale fuso	MAN methanation

Nei reattori a letto fluidizzato la miscelazione di solidi fluidizzati porta a condizioni quasi isoterme facilitando il controllo del sistema. Offrire una rimozione del calore più efficace è il principale vantaggio di questa tipologia, che consente di utilizzare un singolo reattore con un *design* piuttosto semplificato [101]. Tuttavia, a causa dell'elevato carico meccanico derivante dalla fluidizzazione, si verificano processi di attrito tra il catalizzatore e la parete del reattore. Di conseguenza, il catalizzatore viene disattivato. Un ulteriore svantaggio è la conversione incompleta della CO<sub>2</sub> causata dal gorgogliamento. Inoltre, un reattore a letto fluidizzato è limitato dalla velocità del gas superficiale all'interno del reattore.

Un'altra tecnologia di processo si basa sull'utilizzo di reattori trifasici per la metanazione. Generalmente, si utilizza un reattore *slurry* che viene riempito con una fase liquida (ad es. oli per trasferimento di calore come il dibenzil-toluene), nella quale vengono sospese particelle di catalizzatore fini utilizzando un flusso di gas. La presenza della fase liquida con elevata capacità termica consente un controllo efficace e preciso della temperatura: il calore della reazione può essere completamente rimosso e il reattore può operare in modalità quasi isoterma, portando a una semplice progettazione del processo. Le problematiche legate all'utilizzo dei reattori *slurry* sono dovute alle elevate resistenze di trasferimento di materia gas-liquido e alla decomposizione ed evaporazione del liquido di sospensione [102].

I reattori strutturati, come quelli con struttura monolitica, sono stati sviluppati per affrontare gli svantaggi dei reattori adiabatici a letto fisso, ossia gli *hot spot* di temperatura e le perdite di carico elevate. Grazie alla struttura metallica interna, i reattori monolitici presentano un potenziamento del trasferimento di calore radiale di due o tre ordini di grandezza [103]. Tra questa tipologia di reattori ricadono quelli microstrutturati che risultano compatti e con un elevato rapporto superficie-volume [104]. Questi reattori combinano un elevato trasferimento di calore e una piccola perdita di pressione ma presentano alcuni svantaggi relativi alla disposizione del catalizzatore sulla struttura metallica, nonché alla difficoltà legata alla sostituzione del catalizzatore disattivato. Un ulteriore sviluppo dei reattori strutturati è relativo al proprio potenziamento in relazione all'assorbimento dell'acqua prodotta dalla reazione, rimossa in fase gassosa. La struttura in cui

viene alloggiato il catalizzatore mostra funzionalità adsorbente e pertanto si riduce la limitazione termodinamica della velocità di conversione. Per il successivo desorbimento dell'acqua è possibile applicare un processo di oscillazione della temperatura e/o della pressione.

Un'altra tipologia di reattore di concezione recente è quello a microcanali che presenta una migliore idrodinamica che sopprime la formazione di punti caldi, allungando la vita del catalizzatore [104]. Inoltre, l'intero reattore risulta relativamente piccolo. Lo svantaggio dell'uso di tali reattori è che sono costituiti da sistemi monouso: quando il catalizzatore viene disattivato irreversibilmente, l'intero reattore deve essere sostituito, poiché il catalizzatore viene fissato sulla superficie interna del reattore stesso.

Un altro modo di classificare le tecnologie di metanazione è in funzione del profilo di temperatura all'interno del reattore: adiabatico, isoterma e politropico (Tabella 5)[105].

**Tabella 5. Confronto tra le diverse tipologie di reattori di metanazione**

	<b>Reattori adiabatici LT*</b>	<b>Reattori raffreddati LT*</b>	<b>Micro-reattori</b>	<b>Reattori a letto fluidizzato</b>	<b>Reattori trifasici</b>
Modalità operativa	Adiabatico	Politropico	Politropico	Isoterma	Isoterma
N° reattori in serie	2-7	1-2	1-2	1-2	1-2
Ricircolo gas	Di solito	Qualche volta	No	Qualche volta	No
Intervallo di temperatura °C	250-700	250-500	250-500	300-400	300-350
Alloggiamento del cat*.	Impaccato	Impaccato	Rivestito	Fluidizzato o sospeso	Fluidizzato o sospeso
Dimensioni particelle di cat*.	Millemetri	Millimetri	≤200 μm	100-500 μm	≤100 μm
Stress meccanico del cat*.	Basso	Basso	Basso	Alto	Moderato
Stress termico del cat*.	Alto	Moderato	Moderato	Basso	Basso
Complessità del setup processuale	Alto	Basso	Basso	Basso	Basso
Costo del reattore	Medio	Alto	Molto alto	Basso	Basso-medio
GHSV (Gas Hourly Space Velocity)	Medio-alto	Alto	Alto	Medio-alto	Basso-medio
TRL (Technology readiness level)*	9	7	4-5	7	4-5

\*LT\* = letto fisso; cat\* = catalizzatore; TRL (Technology Readiness Level); per TRL si intende una scala di 9 livelli con cui è possibile misurare una tecnologia andando dalla ricerca di base (es. Principi base osservati -TRL 1) allo sviluppo sperimentale (es. dimostrazione nell'ambiente operativo -TRL 7) fino alla prima produzione.

La classificazione avviene in base al numero di *Semenov* ( $Se$ ), definito come il rapporto tra il flusso di calore generato durante la reazione e il flusso di calore rimosso:

- Reattori adiabatici ( $Se \rightarrow \infty$ )

I reattori a letto fisso senza raffreddamento esterno o integrato presentano in genere un profilo di temperatura quasi adiabatico con un punto caldo distinto nel letto e alte temperature di uscita dal reattore. Poiché i catalizzatori di metanazione non possono resistere a temperature superiori a 550 °C-700 °C, può essere necessario il ricircolo del gas o l'aggiunta di vapore. I principali vantaggi sono l'elevata velocità di reazione (che porta ad un'elevata GHSV) e la possibilità di produrre vapore ad alte temperature. Tuttavia, il *setup* del processo è relativamente complesso.

- Reattori isotermi ( $Se \rightarrow 0$ )

I reattori a letto fluido e i reattori trifasici sono idealmente reattori isotermi. Il processo si svolge a una temperatura che garantisce la conversione totale di CO<sub>2</sub>. Questo consente di utilizzare configurazione del processo e reattore semplificati con un basso carico termico che agisce sul catalizzatore. Le velocità di reazione limitate, causate dal funzionamento isoterma a temperature moderate, sono però il principale inconveniente di tali reattori. Un altro svantaggio, soprattutto per quanto riguarda i reattori a letto fluidizzato, è il significativo consumo di catalizzatore dovuto all'attrito. Reattori politropici ( $0 < Se < \infty$ )

I reattori raffreddati a letto fisso e strutturati (ad esempio a microcanale e a nido d'ape) di solito hanno un punto caldo vicino all'ingresso del reattore. Rispetto ai reattori adiabatici, tuttavia, la temperatura del punto caldo è significativamente più bassa e il gas prodotto lascia il reattore a temperature moderate (tipicamente circa 300 °C). Tali reattori politropici combinano i vantaggi dei reattori isotermi e adiabatici. Il punto caldo moderato porta a velocità di reazione maggiori, mentre la temperatura di uscita più bassa consente conversioni più elevate rispetto alle limitazioni termodinamiche. In generale, i reattori politropici sono i più costosi.

I reattori di metanazione possono operare secondo due strategie: condizioni stazionarie o dinamiche. Per il funzionamento in regime stazionario, è necessario avere a disposizione un'elevata capacità di H<sub>2</sub> stoccato che fornisca un flusso costante al reattore; tuttavia, ciò aumenta i costi delle strutture PtG. Il funzionamento dinamico invece modifica significativamente i requisiti del catalizzatore di metanazione e del reattore. Un altro aspetto da considerare è il funzionamento in *stand-by*. Il catalizzatore mostra una rapida ossidazione di *bulk* in atmosfera di CO<sub>2</sub> e pertanto per la propria stabilità, durante il funzionamento in *stand-by*, sarebbe più opportuno utilizzare un'atmosfera di H<sub>2</sub>.

Durante il funzionamento dinamico, la temperatura del reattore può cambiare notevolmente se non è possibile avere un rapido riscaldamento o raffreddamento del reattore. Questa forte variazione di temperatura può portare a rotture o sinterizzazioni del catalizzatore che ne riducono la durata. Un modo per superare questo problema è quello di sviluppare catalizzatori in grado di resistere a variazioni di temperatura elevate, oppure di adattare le tipologie del reattore di metanazione alla regolazione dinamica della temperatura. Se la produzione di H<sub>2</sub> dall'elettrolizzatore non è sufficiente, potrebbe essere necessario arrestare il reattore di metanazione. In questo caso, è conveniente usare un reattore con avvio e arresto rapidi.

### 3.6 Progetti e impianti per la produzione di metano da CO<sub>2</sub>

Il primo impianto PtG su scala di laboratorio, è stato realizzato in Giappone nel 1996, ma attualmente la *leadership* nel settore la detiene l'Europa grazie principalmente alle installazioni in Germania, Danimarca, Paesi Bassi e Svizzera. Negli ultimi anni sono stati avviati numerosi progetti di metanazione a partire dalla CO<sub>2</sub> anche se in letteratura si trovano ancora poche informazioni.

I progetti di metanazione di CO<sub>2</sub> sono sviluppati principalmente in Germania; ciò è dovuto alla trasformazione del sistema energetico tedesco in un sistema basato al 100% su energie rinnovabili, associato a una crescente domanda di accumulo di energia elettrica di tipo chimico e alla compensazione della fornitura intermittente di energia da eolico e solare. Infatti il *Power to Methane* è una tecnologia capace di assorbire e sfruttare il *surplus* di energia rinnovabile. Golling [106] ha presentato una tabella di marcia per la quale la realizzazione delle tecnologie PtG in Germania porterebbe una riduzione delle emissioni del gas ad effetto serra del 40% entro il 2020, del 55% entro il 2030 e tra l'80 e il 95% a lungo termine.

In circa un terzo dei progetti, il gas naturale sintetico prodotto viene immesso o è previsto che sia immesso nella rete di distribuzione locale. Per quanto riguarda la produzione di idrogeno, in questo tipo di impianti è quasi sempre presente un elettrolizzatore alcalino. L'anidride carbonica da convertire in SNG proviene da diversi fonti, quali impianti a biomassa, impianti di generazione elettrica, processi industriali e aria ambiente. Nella maggior parte degli impianti di grossa taglia è presente la metanazione catalitica [107, 108, 109, 94, 66].

In Tabella 6 sono elencati e descritti i progetti di ricerca nel settore *Power to Gas* con metanazione catalitica della CO<sub>2</sub> già conclusi e attualmente in corso.

**Tabella 6. Elenco progetti metanazione catalitica della CO<sub>2</sub>. Le dimensioni dell'impianto in kWe sono sempre riferite alla potenza elettrica assorbita dall'elettrolizzatore**

Progetto	Paese	Elettrolizzatore	Potenza (kWe)	Anno avvio	TRL	rete gas	reattore	alimentazione reattore	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	T (°C) reattore	p(bar)	Catallizzatore	CH <sub>4</sub> %	CH <sub>4</sub>
EE-Methan fromCO <sub>2</sub>	Austria	PEM	100	2013			a nido d'ape			>350	1-20			3 Nm <sup>3</sup> /h
EI-Opgraderet Biogas	Danimarca	SOEC	40	2013		si	2 reattori a letto fisso	H <sub>2</sub> ; biogas	4	280-290	>20	Nichel	97,7	
MeGa-stoRE 1 (Lemvig)	Danimarca	no (bombole)		2013			4 reattori raffreddati ad aria	H <sub>2</sub> ; biogas	4	270	8		97-99	1 Nm <sup>3</sup> /h
MeGa-stoRE 2 (Heden)	Danimarca		250	2015				H <sub>2</sub> ; biogas						9 Nm <sup>3</sup> /h
Synfuel	Danimarca	SOEC		2015	5			H <sub>2</sub> ;syngas da biomassa						
Audi e-gas	Germania	Alcalino	6.000	2013	7	si	letto fisso isotermico	H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>					>96	1000 t/anno
CO <sub>2</sub> -Methanation of flue gas	Germania	no (bombole)		2014			2 paralleli a letto fisso	H <sub>2</sub> ; fumi industriali		350	10	Nichel		200 Nm <sup>3</sup> /giorno
DemoSNG - Karlsruhe	Germania	PEM	6	2014		no	a nido d'ape	H <sub>2</sub> ;syngas da biomassa		<300		Nichel		
SEE	Germania	PEM	6	2011		si	- letto fisso - slurry	miscele di gas da bombole			20		70	
Exytron	Germania	Alcalino	21 / 63	2015	7	no		H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>						1-2,5 Nm <sup>3</sup> /h
HELMETH - Karlsruhe	Germania	SOEC	15	2017	5	si	- 2 isotermici - 1 adiabatico e 1 isotermico	H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>		300	30	Nichel	>97	5,4 Nm <sup>3</sup> /h
Methanation at Eichhof 2st	Germania	PEM	50	2018	6	si		H <sub>2</sub> ; biogas						
PtG 250	Germania	Alcalino	250	2012	6	no	1 reattore a fascio tubiero e 1 a piastre	H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>					>99	300 cm <sup>3</sup> /giorno
SolarFuel-Alpha 1st site Stuttgart	Germania	Alcalino	25	2009		no		H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>	4	>200				
SolarFuel-Alpha 2nd site Werlte	Germania		25	2010		no		H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>	4	>200			>96	
SolarFuel-Alpha 3rd site Morbach	Germania	Alcalino	25	2011	7	no		H <sub>2</sub> ; biogas						
SolarFuel-Alpha 4th site Bad Hersfeld	Germania		25	2012	6	no		H <sub>2</sub> ; biogas					>96	4 m <sup>3</sup> /h
Store&go-Falkenhagen	Germania		1.000	2018	7	si	- isotermico a nido d'ape - strutturati a parete	H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>						57 Nm <sup>3</sup> /h
Store&go-ingrid-Troia	Italia	Alcalino	200	2018	7	no	microreattori modulari	H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>	4	280	4	in polvere	>91	8 kg/h
ECN System for Methanation (ESME)	Olanda		scala laboratorio	2014			2 reattori in serie a letto fisso	H <sub>2</sub> ;syngas da biomassa		230-240	5,6	Nichel	40	
P2G Project Rozenburg	Olanda	PEM	8	2014	6	si	4 a letto fisso	H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>	3-5	150-700	8-15	Nichel	>90	
CO <sub>2</sub> -SNG - Tauron	Polonia			2015	6			H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>		300-350	<15		>97	4,4 Nm <sup>3</sup> /h
Renovagas	Spagna	Alcalino SPE	15	2016	6	si	multi canale	H <sub>2</sub> ; biogas	≥4	275-325	≥25	Rutenio	95,5-95,9	
CO <sub>2</sub> -Recycling via reaction with hydrogen - R	Stati Uniti	PEM		2009	5	si	letto fisso	H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>	2,4,6	300-350		Nichel	60	
Reneg2	Svizzera	PEM	100	2015			letto fluido raffreddato	H <sub>2</sub> ; biogas			1-12	Nichel		
Power to Methane HSR Rapperswil	Svizzera	Alcalino	25	2015	6	no	letto fisso	H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>			7	Nichel	>90	1 m <sup>3</sup> /h
CO <sub>2</sub> Conversion to Methane Project	Tailandia	Alcalino		2014			tubolari	H <sub>2</sub> ; CO <sub>2</sub>		200		Zirconio-Samarium con Nichel		1000 Nm <sup>3</sup> /h

- **Audi e-gas - Solar fuel (1-4) - PtG250**

Il progetto Audi e-gas (di cui si riporta lo schema funzionale e la foto dell'impianto in fig. 13) avviato nel 2013 a Werlte in Germania, è nato dalla collaborazione tra Audi AG, ETOGAS GmbH, il centro di ricerca tedesco per l'energia solare e l'idrogeno (ZSW, a Baden-Württemberg), l'Istituto Fraunhofer per l'energia eolica e Tecnologia dei sistemi energetici (IWES, a Fraunhofer) e EWE ngas GmbH & Co.KG.

Audi e-gas si basa sulla metanazione catalitica dell'idrogeno puro e della CO<sub>2</sub> in un singolo reattore isotermico a letto fisso raffreddato a sale fuso. L'idrogeno è prodotto da 3 elettrolizzatori alcalini da 2 MWe ciascuno, alimentati da energia elettrica prodotta principalmente da un impianto eolico *offshore* situato nel Mare del Nord. L'H<sub>2</sub> prima di essere immesso nel reattore di metanazione è stoccato in un serbatoio a 10 bar, consentendo un disaccoppiamento temporaneo tra elettrolizzatore e metanatore. L'anidride carbonica utilizzata è separata tramite ammine dal biogas grezzo proveniente da un vicino impianto di produzione di biometano da rifiuti organici. Il calore rilasciato dalla reazione di metanazione è riutilizzato per la rigenerazione delle ammine. L'impianto da 6 MWe in totale, è il più grande impianto PtG al mondo [107, 66, 94, 110].

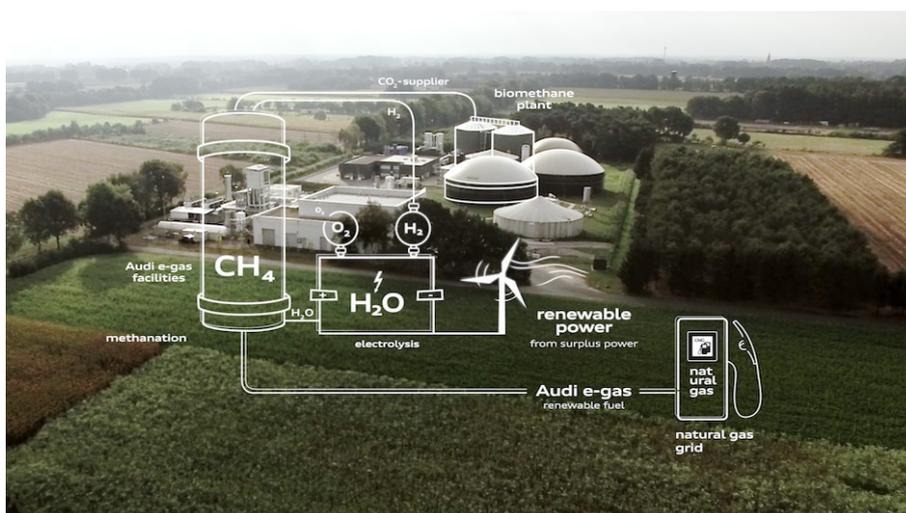


Figura 13. Schema funzionale dell'impianto a Werlte ([www.audi.com](http://www.audi.com)).

Il processo PtG Audi e-gas, ad esclusione del riutilizzo dell'energia termica prodotta, ha un'efficienza del 54%. Il SNG prodotto, circa 1000 t/anno, ha un contenuto energetico medio di 13,85 kWh/kg e un contenuto di metano maggiore del 96%. Il tempo di funzionamento dell'impianto è di 4000 h/anno. Il gas naturale sintetico è sia inviato alla rete del gas locale, sia stoccato per essere riutilizzato nelle auto di gamma g-tron Audi [111, 112].

Il progetto Audi e-gas è stato sviluppato dopo le esperienze di cinque progetti precedenti, infatti l'intero piano di ricerca è partito nel 2009 con il progetto SolarFuel-Alpha 1<sup>st</sup> site a Stoccarda. Tale progetto, generato dalla collaborazione tra ETOGAS e ZSW, è nato per dimostrare la fattibilità di base del processo *Power to Gas*. L'impianto è stato installato in un *container*, si tratta infatti di un laboratorio mobile costituito da un elettrolizzatore alcalino da 25 kWe accoppiato a un sistema di purificazione dell'aria, da cui è stata separata la CO<sub>2</sub> utilizzata nel processo, e da una stazione di rifornimento di CH<sub>4</sub> della capacità di 15 kg a 200 bar. La sperimentazione è stata condotta ad una temperatura maggiore di 200 °C e con un rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 4 (stechiometrico). L'efficienza del processo è del 40 % [107] [108] [110] [113].

Durante la seconda fase dell'intero piano di ricerca, chiamata SolarFuel-Alpha 2<sup>nd</sup> site, è stata realizzata l'unità di metanazione dell'anidride carbonica, catturata tramite tecnologia PSA (*Pressure Swing Adsorption*), proveniente dal vicino impianto di biogas EWE Biogas GmbH & Co.KG. La sperimentazione è stata portata avanti a Werlte (Germania), tra il 2010 e il 2011, nella stessa sede del più recente progetto Audi e-gas [107] [108] [114].

Il terzo progetto di ETOGAS e ZSW, chiamato SolarFuel-Alpha 3<sup>rd</sup> site, è stato condotto nel 2011 a Morbach, sempre in Germania, con la collaborazione dell'Istituto Fraunhofer IWES e la società Juwi AG.

In questa fase l'unità di metanazione ha elaborato direttamente il biogas grezzo, al posto della CO<sub>2</sub> pura, per dimostrarne la fattibilità. Gli impianti di biogas forniscono CO<sub>2</sub> in alta concentrazione (40-50 vol.%) dal momento che tipicamente il biogas grezzo è costituito quasi esclusivamente da metano e CO<sub>2</sub> [107] [108] [114].

Nella quarta fase, chiamata SolarFuel-Alpha 4<sup>th</sup> site o Methanation at Eichhof 1<sup>st</sup> (partecipanti: ETOGAS, ZSW, Fraunhofer IWES e il Centro di Ricerca sul biogas dell'Assia HBFZ con avvio nel 2012), l'impianto da 25 kWe di ETOGAS è stato integrato a Bad Hersfeld (Germania), nella sede del HBFZ. Alla fine del progetto è stato dimostrato che il processo può essere funzionante e operativo anche a lungo termine, nonostante le fluttuazioni della composizione e della qualità del biogas grezzo [107] [108] [115].

La quinta fase, chiamata Power to Gas 250 è stata avviata nel 2012, e si è conclusa nel 2014, a Stoccarda (Germania) grazie alla collaborazione tra ETOGAS, ZSW e Fraunhofer IWES.

L'impianto dimostrativo, rappresentato in fig. 14, è stato il più grande impianto del suo genere realizzato fino a quel momento, dieci volte superiore all'impianto di prova originale integrato nel *container*, è infatti costituito da un elettrolizzatore alcalino ad alta pressione da 250 kWe. L'obiettivo della ricerca è stato quello di testare il funzionamento dei reattori di metanazione, il primo a fascio tubiero raffreddato ad acqua, e il secondo a piastre raffreddato a sali fusi, con condensazione intermedia e riciclo del gas in uscita verso il primo metanatore [66]. Il contenuto di metano nel SNG ottenuto è stato di oltre il 99%, grazie anche all'utilizzo a valle della tecnologia a membrane, raggiungendo una qualità del gas migliore di quella richiesta per l'immissione in rete, con una produzione di 300 cm<sup>3</sup>/giorno. Tramite un'ottima tecnologia di controllo e regolazione, l'impianto è stato operativo in modo dinamico e intermittente, reagendo sia alle fluttuazioni della produzione di energia elettrica rinnovabile (da eolico e solare), sia a improvvise interruzioni [107, 112, 116].



**Figura 14. Impianto dimostrativo PtG 250 [66].**

- **Methanation at Eichhof 2<sup>nd</sup>**

Methanation at Eichhof 2<sup>nd</sup> è la continuazione del precedente progetto Methanation at Eichhof 1<sup>st</sup> (ovvero SolarFuel-Alpha 4<sup>th</sup> site) ed è finanziato dallo Stato dell'Assia, dallo Stato di Turingia e dal Fraunhofer IEE. Infatti dopo aver dimostrato la fattibilità del sistema da 25 kWe, in tale programma di ricerca avviato nel 2018, è prevista la sperimentazione per 15 mesi in un impianto dimostrativo PtG da 50 kWe (fig. 15), presso il centro agricolo Eichhof di Bad Hersfeld nel Centro di Ricerca sul biogas dell'Assia mostrato in fig. 16. Il sistema permette la metanazione diretta del biogas senza che venga utilizzata alcuna unità di trattamento [117, 118].



Figura 15. Impianto PtG, elettrolizzatore all'estrema sinistra, sala per la metanazione sulla sinistra e impianto di biogas sulla destra. Foto ©Bernd Krautkremer [117]



Figura 16. Centro agricolo Eichhof di Bad Hersfeld nel Centro di Ricerca sul biogas dell'Assia dove è installato il PtG da 50 kWe. Foto ©Tom Prall [117].

- **DemoSNG**

Il programma di ricerca è nato nel 2014, e l'ente che lo ha coordinato è l'Istituto di Tecnologia Karlsruhe KIT. Hanno partecipato al progetto DVGW-EBI, il Royal Institute of Technology KTH, Cortus Energy, Gas Natural Fenosa e KIC InnoEnergy lo ha sostenuto finanziariamente con 4,5 M€.

Nell'ambito del progetto DemoSNG è stato realizzato un impianto pilota del tipo *syngas upgrading*, installato in un container mobile, come mostrato in fig. 17, costituito dall'elettrolizzatore PEM da 6 kWe e dall'unità di metanazione nella quale è presente il reattore a nido d'ape. Il catalizzatore, a base di Nichel, è così intrappolato nella struttura monolitica metallica. Tale tipologia di reattore permette di semplificare il trasferimento di calore dal catalizzatore al fluido di raffreddamento, mantenendo la temperatura di processo a valori inferiori a 300 °C. La portata massima di *syngas* grezzo (composto principalmente da idrogeno, monossido e biossido di carbonio) elaborato è di 14 Nm<sup>3</sup>/h [107, 119, 120].



Figura 17. Impianto pilota di metanazione a Köping, Svezia. (Foto: Felix Ortloff) [119].

- **SEE**

Il progetto SEE (2011-2014) è stato guidato dal Centro di Ricerca dell'Associazione tecnica e scientifica tedesca per gas e acqua e l'Istituto Engler-Bunte DVGW-EBI, e portato avanti dalla collaborazione tra EnBW Energia, Fraunhofer Institut for Solar Energy Systems ISE, H-Tec, IoLiTec e Outotec.

Lo studio riguarda il confronto tra metanatori a letto fisso e *slurry* su scala di laboratorio, e l'analisi del funzionamento degli elettrolizzatori. Nello specifico è stato analizzato il comportamento dell'elettrolizzatore di tipo PEM da 6 kWe fornito da H-Tec.

Nell'ambito del progetto sono stati testati il funzionamento del reattore a letto fisso adiabatico (di 10 cm di diametro e 73 cm di altezza) e le prestazioni di diversi catalizzatori, variando la composizione del gas in ingresso attraverso bombole, quindi la temperatura di reazione e la velocità spaziale del gas. Durante le

sperimentazioni sono stati sempre mantenuti costanti l'altezza del letto catalitico pari a 10 cm, il rapporto molare tra idrogeno e anidride carbonica pari a quello stechiometrico, ossia 4, il contenuto di vapore acqueo nel gas di ingresso pari al 30 %, la temperatura del gas in ingresso di 250 °C e la pressione di esercizio pari a 20 barg.

I risultati dei test, della durata di circa 24 h ciascuno, hanno mostrato un tasso di conversione della CO<sub>2</sub> fino al 70 %. Si riporta in fig. 18 lo schema di flusso dell'impianto da banco di metanazione.

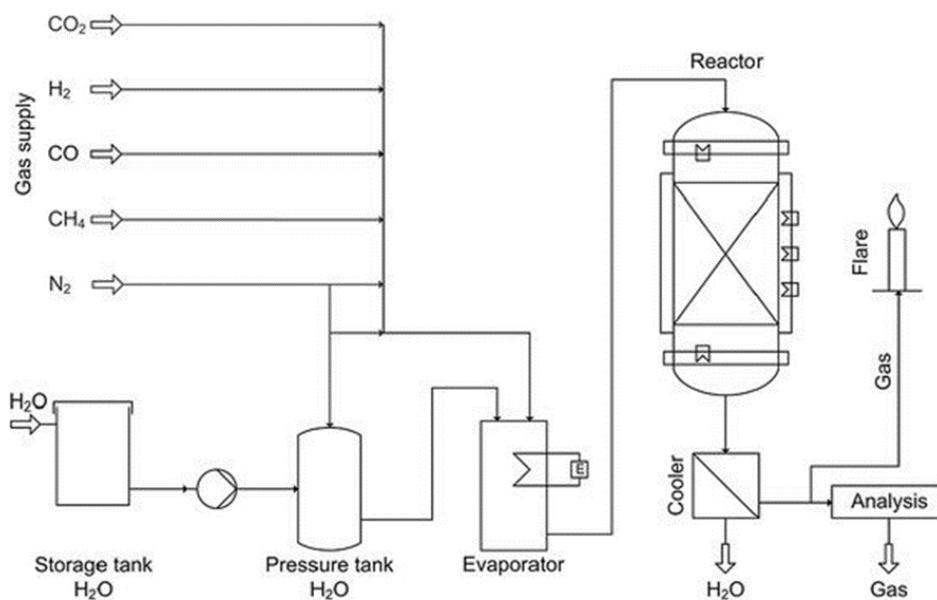


Figura 18. Schema di flusso dell'impianto di metanazione con reattore a letto fisso adiabatico [121].

Oltre alla sperimentazione con il reattore a letto fisso, DVGW-EBI ha sviluppato un reattore *slurry*. In questo caso il fluido dissipa efficacemente il calore di reazione permettendo quindi un controllo accurato della temperatura; è inoltre possibile sostituire il catalizzatore durante la fase operativa. I reattori *slurry* testati sono due, di diametro 24,6 e 54,5 mm e rapporto altezza/diametro rispettivamente di 26 [107, 121, 122].

- **Helmeth**

Il progetto Helmeth da 3,8 milioni di euro, di cui 2,5 finanziati dall'Unione Europea, avviato nel 2017 a Karlsruhe, in Germania, è nato dalla collaborazione tra l'Istituto di Tecnologia Karlsruhe (KIT, a capo del progetto), Sunfire GmbH, il Politecnico di Torino (PoliTo), l'Istituto europeo di ricerca di catalisi (ERIC), Turbo Service Torino spa, Ethos Energy Italia, l'Università tecnica nazionale di Atene (NTUA) e l'Associazione tedesca del gas e dell'acqua (DVGW).

Durante la sperimentazione sono state studiate due configurazioni di metanazione catalitica. La prima con due reattori isotermici in serie operanti a 300 °C, raffreddati ad acqua bollente e con condensazione intermedia (come mostrato in fig. 19), la seconda con un reattore adiabatico con ricircolo e un reattore isotermico. Il livello di pressione pianificato per l'unità di metanazione è di 30 bar, valore che risulta essere un ottimo compromesso tra fattibilità tecnica, efficienza del processo e integrazione nella rete del gas naturale esistente. L'idrogeno è prodotto nell'elettrolizzatore da 15 kWe ad alta temperatura ad ossido solido (SOEC), a 800 °C e 15 bar. L'impianto opera in modo dinamico: è infatti prevista la modulazione del carico dal 20 al 100%.

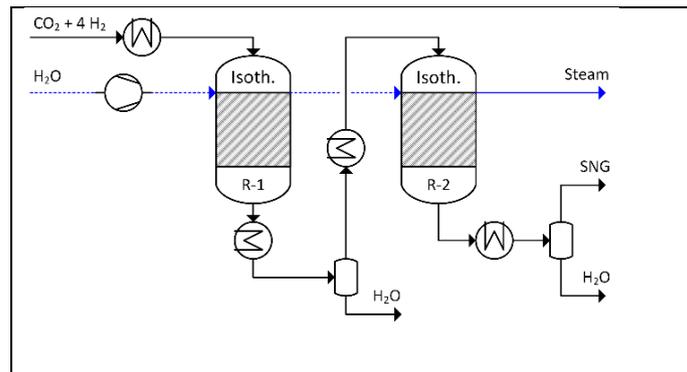


Figura 19. Modulo di metanazione con due reattori isotermici in serie e condensazione intermedia [122].

Per raggiungere elevate efficienze e mantenere un'elevata qualità del gas, è presente nell'impianto una sofisticata rete di scambiatori di calore per il recupero del calore di reazione. Il rendimento dell'intero processo PtG, grazie anche alla tecnologia di elettrolisi ad alta temperatura, è maggiore dell'85%. Per quanto riguarda il modulo di metanazione, si ha un'efficienza maggiore di 98,95% e produzione di metano nell'intervallo tra 2,7 e 5,4 Nm<sup>3</sup>/h (corrispondente a 30-60 kW<sub>CH<sub>4</sub></sub>). I catalizzatori usati sono a base di nichel e i primi risultati mostrano che aggiungendo ossidi composti al substrato  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si ha un miglioramento della conversione e della stabilità del processo [107, 123, 124].

- **CO<sub>2</sub>-Methanation of flue gas**

Methanation of flue gas è un progetto il cui capofila, l'Università di Tecnologia di Brandeburgo (BTU), ha testato la metanazione sui fumi industriali, oltre che studiarne l'influenza di contaminanti come CO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>. Gli altri partner che hanno aderito al programma sono Panta Rhei GmbH e Vattenfall Europe Generation AG, mentre la BMWi lo ha sostenuto finanziariamente con 565000 €.

L'impianto pilota PtG, testato per 3 mesi presso la centrale elettrica di Schwarze Pumpe in Germania, è costituito da due metanatori paralleli a letto fisso del diametro di 153 mm e altezza di 870 mm. Il volume totale dei reattori è di 30 dm<sup>3</sup>, contenente fino a 2 kg di catalizzatore (66% in peso di nichel su silice/allumina). L'unità di metanazione è in grado di processare 1200 Nm<sup>3</sup>/giorno di gas, a 300 °C e 10 bar, e produrre circa 200 Nm<sup>3</sup>/giorno di metano con un tasso di conversione maggiore dell'80%. Nella configurazione di questo impianto non è presente l'elettrolizzatore, infatti l'idrogeno è fornito da bombole [107].

- **Exytron**

Exytron è il primo impianto commerciale PtG residenziale. Si tratta di un sistema *Smart Energy e Zero Emission* brevettato, autosufficiente e completamente chiuso, che permette l'utilizzo decentralizzato della tecnologia *Power to Gas* ed è indipendente da fonti esterne di anidride carbonica. Infatti la CO<sub>2</sub> utilizzata nella metanazione è quella presente nei gas di scarico della combustione del metano per la generazione di energia elettrica e termica. Come mostrato dallo schema in fig. 20, l'energia elettrica rinnovabile alimenta il sistema di elettrolisi, oltre che le utenze elettriche residenziali, ed è generata da pannelli solari fotovoltaici e turbine eoliche [125, 126].

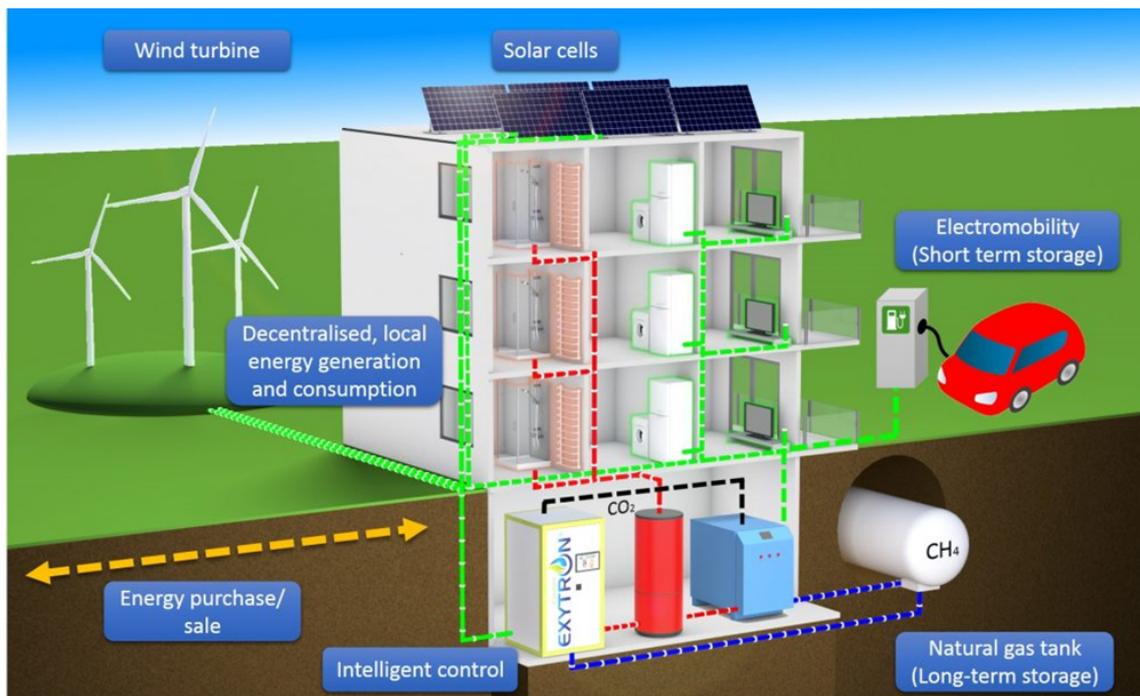


Figura 20. Schema semplificato di applicazione della tecnologia Exytron in ambito residenziale [125].

Nella realtà esistono varie applicazioni della tecnologia Exytron tra cui la prima a Rostock. L'impianto dimostrativo da 21 kWe, in funzione da marzo 2015, produce 4 Nm<sup>3</sup>/h di idrogeno e 1 Nm<sup>3</sup>/h di SNG [126]. La prima installazione su scala commerciale si trova a Augsburg in un edificio di 70 appartamenti del 1974 (progetto Klimafreundliches Wohnen in Augsburg). L'impianto da 62,5 kWe, produce 10 Nm<sup>3</sup>/h di idrogeno e 2,5 Nm<sup>3</sup>/h di SNG [127].

Attualmente la tecnologia Exytron è in fase di installazione presso il Bernsteinsee Hotel, che permetterà di ridurre 130 tonnellate di emissioni di CO<sub>2</sub> all'anno. L'impianto da 57 kWe, produrrà 10 Nm<sup>3</sup>/h di idrogeno e 2,5 Nm<sup>3</sup>/h di SNG [128].

Un nuovo progetto è in fase di realizzazione ad Alzey, in cui si sta ultimando un parco residenziale a zero emissioni. L'impianto Exytron da 62,5 kWe, produrrà 10 Nm<sup>3</sup>/h di idrogeno e 2,5 Nm<sup>3</sup>/h di SNG [129].

- **Store&go**

Store&go è un progetto di ricerca che ha come obiettivo principale quello di integrare la tecnologia *Power to Gas* all'interno dell'intero sistema elettrico europeo. Si tratta di un programma da 28 milioni di euro finanziato nell'ambito di Horizon2020, nato da un consorzio di 27 partner provenienti da sei paesi europei. Il progetto è partito a marzo 2018 con la realizzazione di tre impianti dimostrativi attualmente operanti:

- Falkenhagen, in Germania;
- Solothurn, in Svizzera;
- Troia, in Italia.

Il sito tedesco si trova nelle aree rurali nel Nord-Ovest della Germania, caratterizzate dall'elevata capacità di generazione eolica. L'impianto PtG, da 1 MW in riferimento alla potenza elettrica in ingresso, è stato inaugurato il 9 maggio 2018. L'idrogeno è prodotto dall'elettrolizzatore alcalino, mentre la CO<sub>2</sub> riutilizzata è prodotta in un impianto di bioetanolo. I reattori di metanazione testati sono del tipo a nido d'ape isotermici e strutturati a parete. Il calore generato durante il processo viene inviato ad un vicino impianto di impiallacciatura. L'impianto produce fino a 57 Nm<sup>3</sup>/h di SNG, che corrisponde a circa 14500 kWh al giorno in termini di energia, immesso nella rete del gas.

Il sito svizzero si trova nella zona Nord-Occidentale della Svizzera, caratterizzata dall'elevata capacità di generazione elettrica rinnovabile da solare fotovoltaico e da idrico. L'impianto PtG da 700 kW in riferimento alla potenza elettrica in ingresso, è costituito dall'elettrolizzatore di tipo PEM da cui si produce idrogeno,

mentre l'anidride carbonica da convertire proviene da un impianto di trattamento delle acque reflue. Per quanto riguarda la metanazione, il sito svizzero è l'unico dei tre che studia il processo di tipo biologico. Il sito italiano si trova nelle aree rurali del mediterraneo (in Puglia), caratterizzate dall'elevata capacità di generazione elettrica rinnovabile da solare fotovoltaico e da eolico. L'impianto PtG, da 200 kW in riferimento alla potenza elettrica in ingresso, è il primo impianto di metanazione in Italia ed è stato inaugurato il 27 settembre 2018. L'idrogeno è prodotto dall'elettrolizzatore alcalino, mentre la CO<sub>2</sub> utilizzata è catturata dall'atmosfera mediante assorbimento dal dispositivo Direct Air Capture dell'azienda Climeworks, mostrato in fig. 21. Il reattore di metanazione utilizzato nel processo è di tipo commerciale, ossia METHAMOD di ATMOSTAT. Si tratta di micro reattori modulari, resistenti fino a 10 bar, costituiti da un insieme di piastre reattive e di raffreddamento. Queste piastre consistono in un'alternanza di micro canali, riempiti con catalizzatore, e canali in cui invece circola il fluido termovettore. Il processo di conversione avviene a 4 bar, 280 °C e con un rapporto idrogeno/anidride carbonica pari a 4; il tasso di conversione della CO<sub>2</sub> è del 95%. L'impianto produce 7,2 kg/h di metano che viene liquefatto. Il progetto prevede infatti anche un'unità di liquefazione del gas su piccola scala in cui il gas viene raffreddato fino a -162 °C, convertendo il metano in gas rinnovabile liquefatto (LRG). Tale carburante ad emissioni zero può essere trasportato e distribuito ai clienti. L'LRG può sostituire il GNL fossile (gas naturale liquefatto) come combustibile verde per il trasporto di autocarri o navi pesanti [130, 131, 132].



Figura 21. Direct Air Capture dell'azienda Climeworks installato nel sito di Troia, Puglia [130]

- **MeGa-stoRE 1 e 2**

L'agenzia danese per l'energia ha stabilito che entro il 2050 tutti gli impianti di produzione di biogas devono essere migliorati tramite tecnologie di *up-grading* per essere in grado di sostituire nella rete, tutto il gas naturale fossile in gas naturale sintetico. Nasce così il progetto MeGa-stoRE1 (Methane Gas Storage of Renewable Energy) avviato nel 2013 (della durata di tre anni) con la realizzazione di un impianto pilota di metanazione catalitica del biogas. Il progetto, coordinato dall'Università di Aarhus, è nato dalla collaborazione tra Elplatek, GreenHydrogen, Lemvig Biogas, DTU-Mekanik e AU Herning.

L'impianto è costituito da due unità di trattamento del gas e un reattore di metanazione raffreddato ad aria, il tutto è situato in un container (fig. 22) nel più grande impianto di biogas della Danimarca, a Lemvig.



Figura 22. Impianto pilota del progetto MeGa-stoRe 1 a Lemvig [133].

Diversamente dalla maggior parte dei progetti, l'idrogeno è inviato al processo direttamente da pacco bombole. Sono stati effettuati vari test di sperimentazione di durata variabile tra le 15 e le 24 ore, dai quali

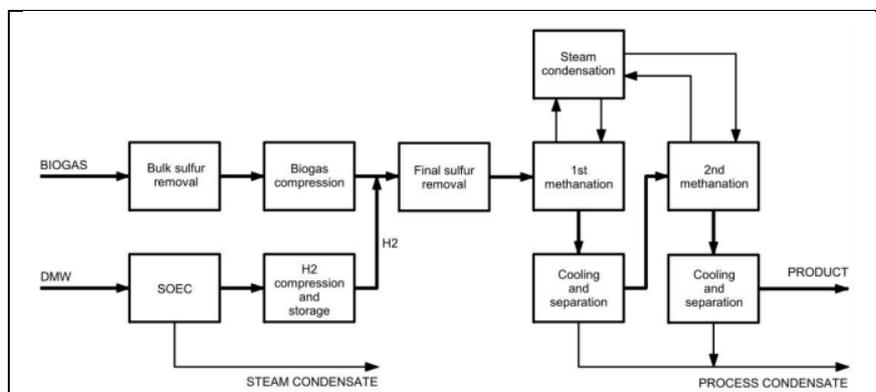
è emerso che l'ottimo di conversione della CO<sub>2</sub> si ottiene a 270 °C e 8 bar, mantenendo il rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 4. La portata di SNG prodotta è di circa 1 Nm<sup>3</sup>/h con un contenuto di metano compreso tra 97 e 99%. È stato dimostrato che il tasso di conversione non dipende dalla velocità spaziale del gas, tuttavia il processo diventa più instabile all'aumentare del flusso di gas, provocando la formazione di picchi di temperatura all'interno dei reattori anche di circa 400 °C. Il flusso di gas ottimale è inferiore a 1000 L/h e durante le sperimentazioni il flusso del biogas grezzo è stato mantenuto a 720 L/h. Durante il progetto di ricerca è stato sviluppato un catalizzatore molto efficace, in grado di eseguire il processo di conversione in un solo passaggio del gas. Questo aspetto minimizza la complessità dell'impianto e lo rende scalabile e più economico [107, 134, 135, 136].

L'Università DTU-Mekanik (in collaborazione con altri partner, quali: l'Università di Aarhus, NGF Nature Energy, Elplatek e GreenHydrogen) ha continuato la ricerca, promuovendo nel 2015 un secondo progetto di pre-commercializzazione chiamato MeGa-stoRE 2 Optimizing and Upscaling da 3,5 milioni di euro, finanziato in parte da ForskEL, con l'obiettivo di realizzare un impianto da 250 kWe e raggiungere produzioni di SNG di 10 Nm<sup>3</sup>/h [107, 135].

- **El-Opgraderet Biogas – Synfuel**

Il progetto El-Opgraderet Biogas, da 5,3 milioni di euro, di cui 3,5 finanziati attraverso il programma danese EUDP, è stato coordinato da Haldor Topsoe. Hanno inoltre collaborato: l'Università di Aarhus (AU), Energianalyse A/S (Ea), PlanEnergi.dk, HMN Naturgas I/S, Naturgas Fyn I/S (NGF), EnergiMidt, Danish Gas Technology Center (DGC), Cemtec e Xergi.

Nell'ambito del progetto, avviato nel 2013 e condotto per 3 anni, è stato realizzato un impianto pilota a Foulum (Danimarca) costituito principalmente da un elettrolizzatore SOEC da 40 kWe e da un modulo di metanazione catalitica del biogas, in cui sono presenti due reattori a letto fisso in serie, operanti a 290 °C, a pressioni maggiori di 20 bar e raffreddati ad acqua bollente, con condensazione intermedia, riempiti di catalizzatore a base di nichel. Di seguito, in fig. 23, è mostrato il diagramma a blocchi dell'impianto.



**Figura 23. Diagramma a blocchi dei processi principali dell'impianto pilota a Foulum [137].**

A monte del primo stadio di metanazione è presente l'unità di trattamento del biogas grezzo in particolare per l'eliminazione dei composti dello zolfo al fine di evitare l'avvelenamento e la disattivazione dei catalizzatori. I profili di temperatura dei reattori a inizio e fine progetto sono rimasti invariati, da ciò si evince che nonostante 1630 ore di sperimentazione non si è verificato un sostanziale invecchiamento del catalizzatore, dimostrando che la desolfurazione a monte ha funzionato in modo eccellente.

La qualità del gas prodotto è stata monitorata ogni tre minuti, tramite analisi al gas cromatografo in tre punti di campionamento: ingresso primo reattore, ingresso e uscita secondo reattore (come mostrato in fig. 24). Il contenuto di CH<sub>4</sub> è stato del 97,7%, (con rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> stechiometrico pari a 4) nel pieno rispetto delle specifiche della rete del gas [107, 137, 138].

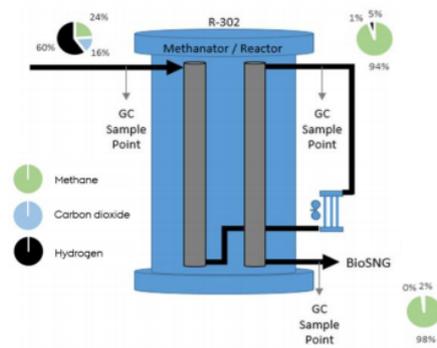


Figura 24. Metanatore e composizione SNG rispetto ai tre punti di campionamento [137].

Haldor Topsoe partecipa ad un nuovo progetto da 3,8 milioni di euro, avviato nel 2015, chiamato SYNFUEL. Gli altri enti che collaborano al progetto sono: l'Università tecnica della Danimarca (DTU), l'Università di Aalborg, Chalmers, DONG Energy, Energinet.dk, l'Istituto Nazionale di Scienze Applicate (INSA) di Rouen, l'Università tecnica di Berlino (TU), la Northwestern University (NU), l'Accademia cinese delle Scienze (CAS), l'Università del MIT e AVL GmbH.

L'obiettivo è quello di combinare l'elettrolisi con la gassificazione della biomassa e produrre diversi biocarburanti (tra cui anche metanolo) con la stessa quantità di biomassa [107, 139].

- **P2G Project in Rozenburg**

Il progetto, avviato nel 2014, nato dalla collaborazione tra DNV GL Group, TKI Gas, Stedin, Rotterdam Council e Ressorit Wonen, ha avuto come obiettivi principali quelli di realizzare il primo impianto *Power to Gas* nei Paesi Bassi, dimostrare la fattibilità di tale tecnologia e iniettare il SNG nella rete locale.

L'impianto è costituito da quattro pannelli solari fotovoltaici che forniscono l'energia elettrica all'elettrolizzatore PEM di tipo commerciale (modello Hogen S40 da 8,3 kWe), dall'unità di metanazione, da due serbatoi di stoccaggio di CO<sub>2</sub>. L'intero sistema è installato in tre *container* come mostrato in fig. 25.

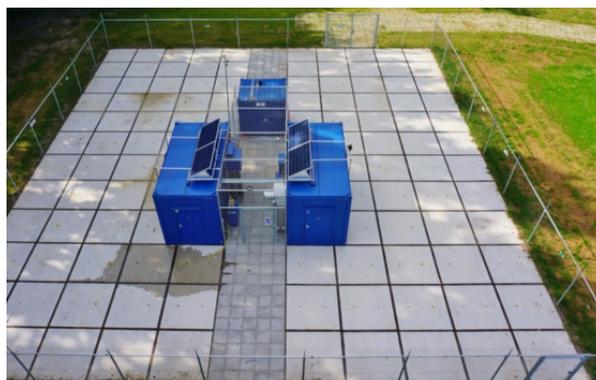


Figura 25. Sistema P2G in Rozenburg [140].

Il sistema di metanazione in fig. 26, comprende quattro reattori (fig. 27) realizzati in acciaio inossidabile 316L (materiale altamente resistente alle alte temperature e alla corrosione dell'acqua), ciascuno da 1,06 L di capacità. I primi due reattori sono riempiti da catalizzatori commerciali finemente macinati contenenti per l'11% in peso ossido di nichel, mentre il terzo e il quarto reattore hanno un contenuto di NiO in peso rispettivamente del 37% e del 54%. La presenza delle diverse tipologie di catalizzatori dipende dalla composizione del gas elaborato e in particolare dalle concentrazioni di idrogeno e anidride carbonica. Infatti, essendo la temperatura di reazione direttamente proporzionale alla concentrazione di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, affinché i reattori operino entro i limiti del materiale è necessario che nei primi, in cui viene generata la maggior parte del calore esotermico, il tasso di conversione non sia troppo alto. In generale tale configurazione permette

di operare a temperature comprese tra 150 e 700 °C e pressioni inferiori ai 15 bar, sebbene i risultati migliori si ottengono a 377 °C e meno di 8 bar [107, 141].



Figura 26. Sistema di metanazione P2G [141].



Figura 27. Quattro metanatori di P2G [141].

- **ECN System for MEthanation (ESME)**

Il progetto, da 1,3 milioni di euro, è nato nel 2014 dalla collaborazione tra il Centro di Ricerca Energetica dei Paesi Bassi (ECN), L'Università tecnica di Delft e l'Università di Scienze Applicate di Hanze, il cui obiettivo è stato quello di realizzare e testare un impianto PtG su scala da laboratorio.

ESME è del tipo *syngas upgrading*, infatti è successivo al progetto Advance Green Gas Technology Development, in cui non era previsto l'utilizzo di idrogeno da rinnovabili, ed è stato sviluppato appositamente per gas prodotto da gassificatori a letto fluido.

L'impianto è costituito da un *pre-reformer* operante a 340 °C e a 6 bar, che consente la conversione degli idrocarburi aromatici presenti nel *syngas* (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) e dal sistema di metanazione. Quest'ultimo comprende due reattori a letto fisso, operanti a 5,6 bar e rispettivamente a 230 e 240 °C con velocità spaziale del gas di 2000 h<sup>-1</sup>. Entrambi i metanatori sono riempiti con catalizzatore commerciale a base di Ni (4mm diametro x 5mm) con aggiunta di Zeolite 4A.

I risultati dopo circa 500 h di sperimentazione hanno dimostrato che il contenuto di metano è aumentato dal 12% (su base secca) presente nel *syngas* in uscita dal gassificatore, al 40% (su base secca) nel SNG in uscita dall'unità di metanazione [107, 142].

- **RENERG2**

La nuova strategia energetica svizzera vede un forte sviluppo della produzione di energia elettrica rinnovabile, in particolare da solare fotovoltaico. La capacità di accumulo di energia elettrica esistente in Svizzera risulta essere troppo piccola per immagazzinare l'eccesso di energia, visto anche il potenziamento del mercato fotovoltaico, già nel 2023. Pertanto è necessario realizzare nuovi sistemi di accumulo.

Il consorzio del progetto comprende il Paul Scherrer Institut (PSI), l'Istituto federale svizzero per la scienza e la tecnologia dei materiali (EMPA), il Politecnico federale di Zurigo (ETH Zurich), l'Università di Zurigo di Scienze Applicate (ZHAW) ed il Politecnico federale di Losanna (EPFL). Il budget ammonta a circa 240000 € ed è finanziato dal Centro di competenza per l'energia e la mobilità (CCEM).

RENERG2 è un progetto che focalizza la sua attenzione sullo stoccaggio chimico di energia elettrica rinnovabile in eccesso e sul riutilizzo nel settore della mobilità, senza trascurare altre tecnologie di accumulo come batterie, aria compressa, ecc. La costruzione dell'impianto pilota da 100 kWe (set up-GanyMeth) è iniziata nell'estate del 2015. Il progetto si è concluso il 30 settembre 2017 e può essere schematizzato in 5 blocchi di lavoro tra loro concatenati: elettrolisi, metanazione, fondamenti di combustione, test sul campo HCNG (miscela di idrogeno e di gas naturale/biogas), mercati e reti [107, 143, 144, 145].

In particolare lo scopo principale del blocco dell'elettrolisi è quello di valutare e sviluppare nuovi catalizzatori sia per l'elettrolisi PEMEL a basso contenuto di metalli nobili, sia per la riduzione elettrochimica della CO<sub>2</sub>.

Per quanto riguarda la metanazione, lo scopo principale è quello di aumentare le conoscenze sul processo mediante simulazione e tramite sperimentazione dinamica su scala pilota.

La modellazione ha dimostrato che è possibile raggiungere una conversione sufficientemente elevata a pressioni di circa 10 bar in modo da evitare la separazione della CO<sub>2</sub> a valle durante il raggiungimento delle specifiche per l'iniezione in rete del gas naturale sintetico. Le simulazioni indicano che nei reattori a letto fluido isotermici la bassa temperatura è molto favorevole alla conversione in condizioni di funzionamento intermittente (avvio e spegnimento frequenti).

La sperimentazione è stata condotta nell'impianto Cosyma (TRL5), collegato a uno stabilimento di produzione di biogas a Zurigo. Il reattore di metanazione che elabora il biogas (CH<sub>4</sub> 110 Nm<sup>3</sup>/h; CO<sub>2</sub> 90 Nm<sup>3</sup>/h) è del tipo a letto fluido, alto 2 m con diametro di 21 cm, resistente a pressioni fino a 12 bar, riempito con catalizzatori a base di nichel. Si è riscontrato che per migliorare la resa nel reattore principale è possibile ridurre significativamente l'aggiunta di acqua senza formazione di coke, riducendo anche i costi (CAPEX e OPEX). Inoltre è stato dimostrato che per migliorare il processo, in termini di solidità e flessibilità, è necessaria la separazione dell'idrogeno tramite tecnologia a membrana.

- **Power to Methane HSR**

L'Istituto per la tecnologia energetica dell'Università della tecnologia di Rapperswil (HSR-IET) ha realizzato e messo in funzione il primo impianto PtG svizzero. Oltre all'HSR-IET, il consorzio è formato da Audi, Climeworks, Erdgas Obersee, Erdgas Regio e dalla società elettrica EWJR. Tale progetto è la continuazione del SolarFuel-Alpha 1<sup>st</sup> site del 2009 di ETOGAS e ZSW.

L'impianto è costituito dall'elettrolizzatore alcalino da 25 kWe, la cui energia elettrica necessaria al funzionamento è prodotta da un impianto solare fotovoltaico di 50 m<sup>2</sup>, da un sistema di filtraggio dell'aria per la cattura della CO<sub>2</sub> dall'ambiente fino a 4 kg/giorno e dal reattore a letto fisso che opera a 300 °C. I test, della durata di 500 ore, hanno dimostrato un'efficienza dell'intero sistema PtG del 35% con una portata massima in uscita di metano prodotto di 1 Nm<sup>3</sup>/h [107]. Le Figure 28 e 29 mostrano rispettivamente l'impianto pilota PtG all'interno del container e l'unità di metanazione [107, 146].



**Figura 28. Sulla destra in blu l'elettrolizzatore, nel fondo l'unità di metanazione [146].**



**Figura 29. Reattore di metanazione e ausiliari [146].**

- **Renovagas**

Renovagas è un progetto avviato nel 2014 e concluso nel 2016 che ha avuto come principale obiettivo la realizzazione del primo impianto pilota PtG in Spagna. Gli enti partecipanti sono: Enagas S.A., l'Istituto di

Catalisi e Petrolchimica ICP-CSIC, il Centro Nazionale delle Tecnologie a Idrogeno e celle a combustibile della Spagna CNH2, FCC-Aqualia S.A., Gas Natural Fenosa, Tecnalia e Abengoa. Tale progetto da 2,6 M€ è finanziato dal Ministero dell'economia, dell'industria e Competitività spagnolo per 1,19 M€.

L'impianto (fig. 30) è costituito dall'elettrolizzatore alcalino a membrane a scambio anionico (AMWE), per la produzione di 2 Nm<sup>3</sup>/h di idrogeno con purezza del 99,94%, dal sistema di trattamento e pulizia del gas e dal reattore di metanazione multi canale modulare raffreddato ad olio. I parametri operativi di quest'ultimo sono: rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ≥4, velocità spaziale del gas tra 2000 e 20000 h<sup>-1</sup>, temperatura nell'intervallo tra 275-325 °C e pressione maggiore di 25 bar. I catalizzatori sono realizzati in Ni o Ru, supportati su allumina. I catalizzatori a base di rutenio hanno mostrato ottime prestazioni e stabilità, consentono infatti una elevata conversione dell'anidride carbonica, superiore a quella consentita dai catalizzatore a base di nichel alla stessa velocità spaziale del gas. La composizione del SNG in uscita dal metanatore durante le sperimentazioni è riportata in Tabella 7 [107, 147].

Sulla base dei risultati di tale progetto è prevista la realizzazione di un secondo impianto pilota da 250 kWe e successivamente un terzo impianto di taglia commerciale da 5 MWe [107].

**Tabella 7. Composizione SNG [147].**

N	Test	CH4 (%-mol)	N2 ppm	CO2 (%-mol)	H2 (%-mol)
1	80-100% nominal load	95,5	280	1,68	2,75
2	60% nominal load	95,5	690	2,96	1,41
3	100% nominal load	95,9	600	0,085	3,88



**Figura 30. Impianto Renovagas [147].**

- **CO<sub>2</sub>-SNG – Tauron**

Il progetto, avviato nel 2015, vede come proprio leader Taouron Group e come partecipanti la Commissione Francese per le energie alternative e l'energia atomica (CEA), Atmosstat, l'Università della Scienza e della Tecnologia di Cracovia AGH-UST, IChPW, Rafako, EXERGON, WT&T Polska, finanziato da KIC InnoEnergy e da EIT InnoEnergy.

Nell'ambito di tale progetto, è stato realizzato un impianto pilota PtG per la conversione della CO<sub>2</sub> catturata nell'impianto pilota CCP (Carbon Capture Plant) tramite composti amminici e prodotta dalla centrale elettrica a carbone di Laziska in Polonia. Nell'unità di metanazione è presente il reattore del tipo strutturato mostrato in fig. 31, raffreddato con olio termico, nel quale la reazione avviene in "canali di reazione" riempiti da un catalizzatore a grana fine. Il flusso massimo di gas elaborato nel reattore è 22,5 Nm<sup>3</sup>/h, temperatura e pressione di processo sono rispettivamente 300-350 °C e fino a 15 bar. L'obiettivo della ricerca è quello di riuscire a convertire 4,5 Nm<sup>3</sup>/h di CO<sub>2</sub> in SNG in funzionamento a carichi variabili nell'intervallo tra il 20 e il 100% della potenza nominale, con produzione di metano pari a 4,4 Nm<sup>3</sup>/h [107, 148, 149, 150].



Figura 31. Reattore di metanazione SKID [148].

- **Methane from CO<sub>2</sub>**

Tale progetto rientra tra i quattro progetti interconnessi tra loro, grazie ai quali è prevista la realizzazione di un intero sistema PtG in Austria, quali:

- Wind2Hydrogen (2014–2016), nell’ambito del quali è stato realizzato un impianto pilota costituito da 12 elettrolizzatori PEM da 100 kWe totali;
- EE. Methane from CO<sub>2</sub> (2013-2016), in cui è stato approfondito lo studio sulla metanazione catalitica;
- OptFuel (2013–2016), in cui è stato approfondito lo studio sulla metanazione biologica;
- Underground Sun Storage (2013–2016), in cui è stato approfondito lo studio sullo stoccaggio del SNG prodotto.

Il consorzio è formato dall’Università JKU Linz, l’Università di Leoben, l’Università della tecnologia di Vienna, Christof Group, Profactor, Associazione austriaca per il gas e l’acqua (ÖVGW) e la società FGW.

Nello specifico, nel EE. Methane from CO<sub>2</sub> (il cui budget ammonta a 780 k€), è previsto lo sviluppo di un catalizzatore ceramico a nido d’ape, più adatto ad elaborare l’anidride carbonica da fonti industriali. Infatti si stima che tale catalizzatore abbia una durata del 10% in più rispetto a quelli commerciali. La sperimentazione è stata condotta presso l’impianto pilota di metanazione nell’Università di Leoben in Austria, costituito da tre reattori in serie con raffreddamento intermedio. L’infrastruttura permette di operare a temperature di ingresso fino a 350 °C, pressione compresa tra 1 e 20 bar ed è in grado di elaborare una portata massima di 3 Nm<sup>3</sup>/h di gas [107].

- **CO<sub>2</sub> Conversion to Methane Project**

L’obiettivo del progetto, avviato nel 2012, è quello di realizzare e testare, il primo impianto PtG in Thailandia. I partecipanti a tale ricerca sono Hitachi Zosen Corporation, Daiki Ataka Engineering Co., filiale di Hitachi, e la società petrolifera thailandese PTT Exploration and Production Public Company Limited (PTTEP).

La configurazione dell’impianto prevede che l’idrogeno sia prodotto dall’elettrolizzatore alcalino alimentato con acqua di mare desalinizzata, e la CO<sub>2</sub> da convertire sia quella generata durante l’estrazione del metano da giacimenti naturali. L’unità di metanazione è costituita dal reattore tubolare (lunghezza 5 m) operante a 200 °C, riempito con catalizzatore ceramico zirconio-samarico e uno strato di nichel amorfo, già studiato durante progetti di ricerca precedenti. L’impianto PtG è progettato per produrre 1000 Nm<sup>3</sup> di metano all’ora [107, 151].

- **CO<sub>2</sub>-Recycling via reaction with hydrogen**

Nell’ambito di tale progetto, avviato nel 2009, portato avanti dal Desert Research Institute (DRI) e sostenuto finanziariamente da RCO2 AS, è stato testato un reattore a letto fisso per la metanazione catalitica su scala da laboratorio, installato in un container mobile (mostrato nelle Figure 32 e 33) a Reno, Stati Uniti. Il metanatore è realizzato in acciaio inossidabile 304L, alto 16,5 cm, con un diametro esterno di 88,9 mm e

spessore 4,6 mm. Al suo interno, per 10,9 cm (ovvero 0,55 L), è stato utilizzato il catalizzatore commerciale Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PK-7R Haldor Topsoe, e sono inoltre presenti due termocoppie. L'unità di metanazione è anche costituita da due riscaldatori elettrici da 400 W.

Pannelli solari fotovoltaici e turbine eoliche hanno prodotto l'energia elettrica all'elettrolizzatore PEM da 5 kWe per la produzione di idrogeno di elevata purezza (99,999%) a 13,8 bar, che è stato successivamente stoccato in quattro bombole per un totale di 0,1 kg. L'anidride carbonica da convertire era presente al 2% nella miscela CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

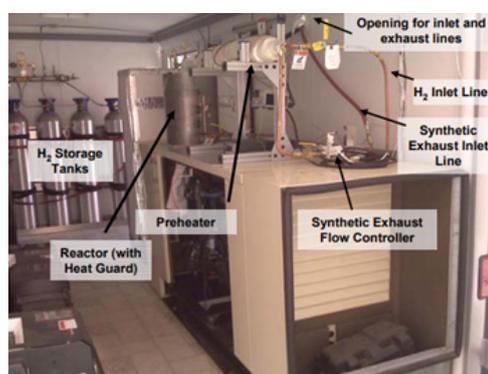
Le sperimentazioni sono state condotte variando le condizioni di funzionamento:

- rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 2, 4 (stechiometrico), 6;
- temperatura pari a 200, 250, 300 e 350 °C.

I risultati dei test hanno dimostrato un tasso di conversione massimo della CO<sub>2</sub> del 60% nell'intervallo di temperatura tra 300 e 350 °C, rapporto idrogeno/anidride carbonica minore di quello stechiometrico e velocità spaziale del gas di 10000 h<sup>-1</sup> [107] [152].



**Figura 32. Container mobile nel quale è installato l'impianto PtG [152].**



**Figura 33. Impianto PtG all'interno del container mobile [152].**

## 4 Metanolo

Il metanolo è un solvente comune, un combustibile alternativo e una materia prima nell'industria chimica. L'industria del metanolo consta di oltre 90 impianti sparsi per il mondo, con una capacità di produzione di circa 75 milioni di tonnellate che generano una vendita di circa 36 miliardi di dollari [153].

Secondo quanto riportato da Methanex, il maggior produttore di metanolo al mondo, la richiesta globale di metanolo ha raggiunto le 48 milioni di tonnellate nel 2012 e gli ultimi dati disponibili confermano un mercato in forte ascesa con una produzione di 9,5 milioni di tonnellate l'anno [154].

### 4.1 Idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> del metanolo

La sostituzione della CO<sub>2</sub> al CO è considerato un modo efficace per il suo riutilizzo nella produzione del metanolo:



La sintesi del metanolo da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> è meno esotermica di quella a partire da CO. Se questo è un inconveniente dal punto di vista termico, può rappresentare un vantaggio perché il sistema diventa più stabile alle variazioni di temperatura e permette di impiegare pressioni più elevate senza pericolo di perdere il controllo della reazione.

Le condizioni di reazione tipicamente applicate per il processo di conversione della CO<sub>2</sub> a metanolo richiedono elevate temperature (200-260 °C) e elevate pressioni (2-10 MPa).

Da un punto di vista termodinamico, una diminuzione della temperatura di reazione o un aumento della pressione potrebbe favorire la produzione di metanolo. Aumentando la temperatura oltre i 240 °C si favorisce l'attivazione della CO<sub>2</sub> e la seguente formazione di metanolo.

In presenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, oltre alla reazione di idrogenazione, può prendere parte anche la rWGS [155, 156].



La rWGS è una reazione catalizzata dagli stessi catalizzatori utilizzati nella reazione di idrogenazione della CO<sub>2</sub> e la selettività verso CO e H<sub>2</sub>O, assolutamente indesiderati, aumenta con la temperatura e diminuisce con l'aumentare della velocità spaziale.

A seconda delle caratteristiche acido-base del catalizzatore si possono formare anche altri sottoprodotti come idrocarburi e alcoli con peso molecolare maggiore rispetto al metanolo.

### 4.2 Catalizzatori per la sintesi di metanolo da CO<sub>2</sub>

Per evitare la formazione dei prodotti indesiderati suddetti e per massimizzare la conversione della CO<sub>2</sub>, è necessario che il catalizzatore presenti buone prestazioni e sia altamente selettivo verso il metanolo. L'attività catalitica nella conversione della CO<sub>2</sub> a metanolo, come nella maggior parte dei processi di catalisi, dipende da diversi aspetti tra cui:

- la struttura del metallo e del catalizzatore;
- l'uniformità nella dimensione delle particelle;
- la distribuzione del metallo sul supporto;
- la tendenza alla sinterizzazione delle particelle di metallo durante l'uso;
- l'area superficiale del catalizzatore, inclusa quella metallica;
- i siti attivi del catalizzatore;
- la stabilità e la tendenza alla disattivazione del catalizzatore;
- la tipologia dei promotori e dei supporti;
- le caratteristiche acido-base.

I catalizzatori sviluppati per la sintesi del metanolo a partire da syngas sono anche attivi nell'idrogenazione della CO<sub>2</sub> a metanolo. Sulla base di queste considerazioni, in letteratura sono riportati e ampiamente studiati catalizzatori Cu/ZnO e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparati con il metodo di co-precipitazione [157]. Il rame è utilizzato per la

sua ampia disponibilità associata al basso costo, se confrontato con quello dei metalli preziosi (Pd, Pt, Au, e Ag). Le specie  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$  costituiscono i siti cataliticamente attivi e forniscono al catalizzatore una elevata attività e selettività. Il rame da solo non è sufficiente per la conversione della  $\text{CO}_2$ , la presenza dell' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , che agisce come ossido refrattario e promotore strutturale, aumenta l'area superficiale totale del catalizzatore, migliorando la distribuzione del Cu superficiale, la stabilità meccanica del composito Cu/ZnO e ritardando la sinterizzazione delle particelle di rame [158, 159]. D'altro canto, una formulazione così come quella descritta, con una natura idrofila dovuta alla presenza dell'allumina, subisce un effetto negativo causato dall'acqua prodotta durante la reazione di rWGS. Un supporto appropriato può produrre effetti considerevoli sulla formazione e sulla stabilizzazione della fase attiva del catalizzatore.

Tra i promotori, gli ossidi metallici sono i più comunemente utilizzati. L'ossido di zinco, che agisce da spaziatore fisico fra le particelle di rame, favorisce la dispersione con un rapporto ottimale Cu/Zn di 70/30 [160]. Alcuni ricercatori affermano che l'ossido di zinco potrebbe addirittura influenzare le proprietà adsorbenti del catalizzatore e contenere idrogeno interstiziale sino a tre monolayer di profondità [161]; altri, invece, riportano che l'ossido di zinco trasferisce atomi di ossigeno, probabilmente gruppi OH, alle particelle di rame durante la sintesi [162]. La sinergia tra il componente metallico ed il promotore sembra quindi migliorare le prestazioni catalitiche del catalizzatore Cu/ZnO. Nella Tabella 8 si riportano i catalizzatori più utilizzati nella conversione della  $\text{CO}_2$  a metanolo, le relative condizioni di esercizio e le prestazioni catalitiche ottenute in termini di conversione di  $\text{CO}_2$  e selettività a metanolo.

**Tabella 8. Catalizzatori, tipologia di reattore, conversione  $\text{CO}_2$  e selettività a metanolo. Ripresa da [155].**

Catalizzatore	Tipo di Reattore	Temperatura (°C)	Pressione (MPa)	Conversione $\text{CO}_2$ (%)	Selettività Metanolo (%)
Cu/Zn/Ga/SiO <sub>2</sub>	FB	270	2	5,6	99,5
Cu/Ga/ZnO	FB	270	2	6	88
Cu/ZrO <sub>2</sub>	FB	240	7,6	6,3	48,8
Cu/Ga/ZrO <sub>2</sub>	FB	250	2	13,7	75,5
Cu/B/ZrO <sub>2</sub>	FB	250	2	15,8	67,2
Cu/B/Cr, Zr, Th/ZrO <sub>2</sub>	FB	170	5	25,9	72,9
Cu/Zn/Ga/ZrO <sub>2</sub>	FB	250	4-8	n/a	75
Ag/Zn/ZrO <sub>2</sub>	FB	220	8	2	97
Au/Zn/ZrO <sub>2</sub>	FB	220	8	1,5	100
Cu/Zn/ZrO <sub>2</sub>	FB	220	2	12	71,1
Cu/Zn/Al/ZrO <sub>2</sub>	FB	240	2	18,7	47,2
Pd/Zn/CNTs	FB	250	2	6,3	99,6
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pd/SiO <sub>2</sub>	FB	250	3	n/a	70
LaCr <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>	FB	250	2	10,4	90,8

\*FB: Fixed bed

### 4.3 Catalizzatori commerciali per la sintesi di metanolo da $\text{CO}_2$

Per la produzione di metanolo sono presenti sul mercato diverse ditte che producono catalizzatori, in particolare per alimentazioni costituite da syngas. Tuttavia, come accennato nel paragrafo precedente, gli stessi catalizzatori possono essere utilizzati per alimentazioni composte dalla miscela  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ .

La Tabella 9 riassume alcune delle principali tipologie di catalizzatori commerciali.

Si sottolinea che alcune ditte propongono catalizzatori diversi a seconda del reattore impiegato nel processo (multicanale, *slurry*, letto fisso). Per procedere all'indagine esplorativa informale, si è ritenuto opportuno in questa fase fare riferimento ai reattori a letto fisso.

**Tabella 9. Catalizzatori commerciali per la produzione di metanolo da CO<sub>2</sub>.**

Ditta	Nome commerciale	Alimentazione	Componenti	Dimensioni pellet	Rif. Bibl.
Johnson Matthey	KATALCO 51 series and KATALCOAPICO 51-100CRG™	CO + H <sub>2</sub>	Cu- Zn	n.d.	[163]
Clariant	MegaMax	CuO/ZnO		n.d.	[164]
Alfa-Aesar	Cu-based methanol catalyst	n.d.	n.d.	Pellets, 5,4mm x 3,6mm	[165]
BASF	Prereforming catalyst	n.d.	n.d.	n.d.	[166]
HALDOR-TOPSOE	MK-121, MK-151 FENCE™	n.d.	n.d.	MK-121: Size (mm): Ø6 x 4; Typical loading density (kg/m <sup>3</sup> ): 1200–1300	[167]

#### 4.4 Analisi delle configurazioni reattoristiche e di processo

La componente più rilevante nel processo di sintesi del metanolo è il reattore. Il suo design è fondamentale per preservare la vita del catalizzatore, per il raggiungimento di una produzione accettabile e di qualità. A causa della forte esotermicità della reazione, la rimozione del calore e il controllo della temperatura sono aspetti particolarmente importanti.

I reattori utilizzati per la sintesi di metanolo dal syngas sono generalmente limitati ai *Boiling Water Reactors* (BWRs) per l'alto profilo di calore tipico della reazione. In alternativa, si ricorre a reattori adiabatici o *coldshot Reactors* (a raffreddamento rapido), meno costosi dei reattori BWRs ma più inefficienti, poiché richiedono l'utilizzo di più reattori per raggiungere livelli di conversione accettabili. Al contrario, la sintesi del metanolo da CO<sub>2</sub> pura può avvenire in un reattore modificato per una minore esotermicità rispetto alla reazione da *syngas*. Vista la minore esotermicità, è sufficiente un singolo reattore a tubo raffreddato, piuttosto che reattori adiabatici, multipli in serie, poiché necessitano di temperature di reazione inferiori. In un reattore a tubo raffreddato, tubi multipli contenenti il catalizzatore sono aggiunti per migliorare la distribuzione del calore all'interno. L'uso di questo tipo di reattori è vantaggioso rispetto alle configurazioni esistenti in termini di costi, di una maggiore efficienza e di una relativa semplicità nel funzionamento. Inoltre, un miglioramento nella distribuzione del calore previene la sinterizzazione del catalizzatore. Infatti, la sinterizzazione riduce la durata effettiva del catalizzatore, con un conseguente aumento dei costi dovuti all'interruzione della marcia dell'impianto per la sua sostituzione o rigenerazione. In alternativa possono essere installati sistemi di reattori interscambiabili [168].

Nella Tabella 10 sono riportati i reattori utilizzati per la produzione di metanolo.

**Tabella 10. Tipologie di reattori utilizzate nella produzione di metanolo.**

Reattore	T	P	Capacità Produttiva	Dettagli	Vantaggi/Svantaggi	Descrizione	Processo
	°C	bar	t/d				
Adiabatico a bassa pressione	270	50-100	sino a 3000	letto singolo	difficoltà nell'adattare le performance; scarsa efficacia nel recupero del calore; bassa conversione	Il gas di raffreddamento è iniettato sul letto attraverso dei distributori	Johnson Matthey
Serie di reattori adiabatici				letto fisso singolo	Bassi costi di produzione, trasporto e installazione; basse cadute di pressione e bassi costi di investimento e operativi	forma sferica; il catalizzatore è caricato tra la parete esterna e quella interna: reattori disposti in serie	Kellog, Brown e Root
Adiabatico con quench-cooled converter				letto catalitico separato da piatti	Aumento della conversione a metanolo sino al 20%	il raffreddamento avviene tra i letti catalitici	Casale, Advance Reactor Concept
Adiabatico con conventional quench converter				letto catalitico multiplo, separato da supporti verticali	Aumento della conversione dei reagenti, Controllo della temperatura con effetti positivi sulla vita del catalizzatore.	Include diversi letti catalitici separati da supporti verticali. Il gas viene alimentato dal basso e fluisce radialmente attraverso il primo letto catalitico	Haldor-Topsoe
Reattore raffreddato multistadio a flusso radiale				Letto catalitico multiplo	Riduzione del volume del catalizzatore, aumento della produzione sino a 5000-6000 t/d; Riduzione della temperatura di reazione, con conseguente aumento della vita del catalizzatore	Il calore è rimosso attraverso dei tubi raffreddati e il catalizzatore è caricato in letti concentrici. La temperatura di reazione è mantenuta vicino al massimo valore possibile	Toyo, MRF-Z
<b>Isotermico</b>	230-265	50-100	4000	letto fisso singolo	uno dei più utilizzati. Convertitore di calore a due stadi consente elevate capacità di produzione	il catalizzatore viene caricato all'interno del tubo mentre il fluido freddo attraversa il guscio esterno del tubo	Lurgi (Air Liquide)

				<p>letto catalitico multiplo tra parete interna ed esterna del tubo</p>	<p>Il catalizzatore caricato all'interno delle pareti del tubo consente di ottenere elevate conversioni; elevata stabilità meccanica del reattore</p>	<p>il catalizzatore è caricato tra la parete interna ed esterna del tubo. Il gas è alimentato dal basso e flussa verso l'altro. Raggiunta l'estremità, il gas attraversa l'intercapedine dove è situato il catalizzatore</p>	<p>Mitsubishi Gas Chemicals (MGC) and Mitsubishi Heavy Industries (MHI)</p>
					<p>Lunga vita del catalizzatore grazie ad un controllo accurato della temperatura; Recupero del calore per la produzione di vapore</p>	<p>La superficie dello scambiatore di calore è costituita da piatti, circondati dal catalizzatore. Un fluido di raffreddamento (anche dei reagenti), passa attraverso i piatti</p>	<p>Casale (Isothermal Methanol Converter)</p>
				<p>letto catalitico all'interno di tubi</p>		<p>Prevede un tubo con un'intercapedine nella quale passa il fluido che raffredda. Il catalizzatore è caricato nei tubi e il gas fluisce dall'alto verso il basso</p>	<p>Davy Process Technology</p>

#### 4.5 Progetti e impianti per la produzione di metanolo da CO<sub>2</sub>

Dall'inizio degli anni '90, la valorizzazione chimica della CO<sub>2</sub> mediante idrogenazione a metanolo è stata oggetto di numerosi studi scientifici. Tuttavia, dopo aver esplorato la fattibilità generale, incluso l'efficienza dei catalizzatori e del processo [146-148], l'approccio non ha suscitato l'interesse commerciale. Il gruppo di Joo è tra i primi ad aver studiato il processo di idrogenazione della CO<sub>2</sub> a metanolo, sviluppando il processo CAMERE (idrogenazione del diossido di carbonio a metanolo via reverse water gas shift) [169]. Il processo avviene in due reattori, posti in serie. Nel primo ha luogo la reazione di rWGS su un catalizzatore ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sopra i 600 °C; nel secondo i gas prodotti vengono convertiti in metanolo su un catalizzatore Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5:3:1:1) a 300 °C e 27,6 bar [170, 171].

Attualmente, grazie alla crescente consapevolezza di ridurre la quantità di CO<sub>2</sub> emessa e alle politiche attuate dai governi, come l'introduzione della tassa sulle emissioni di carbonio (rif. Interni [169]), questo processo ha riaperto l'interesse delle industrie (rif. Interni [169]). In quest'ottica, sono stati sviluppati vari progetti che hanno l'obiettivo di utilizzare la CO<sub>2</sub>, passo essenziale verso un mondo industriale più sostenibile (rif. Interni [169]). La seguente Tabella 11 riporta quelli ad oggi esistenti.

**Tabella 11. Impianti e progetti di produzione di metanolo da CO<sub>2</sub>.**

Compagnia/Fornitore Tecnologia	progetto	sede impianto	taglia	metanolo prodotto	Origine CO <sub>2</sub>	Reagenti	H <sub>2</sub>	reattore
CRI (Carbon Recycling International)	CirclEnergy		scala industriale			CO <sub>2</sub>	elettrolisi o sottoprodotti dell'industria	
	FreSMe	Swerea MEFOS facility in Luleå, Svezia	pilota; TRL6	430 t/anno	Separazione dai gas di un'acciaieria	CO <sub>2</sub>	da elettrolisi, da WGS dei gas esausti	Packed-bed type cooled
	MefCO <sub>2</sub>	Niederaussem; Germania	pilota	365 t/anno	Separazione ammine	CO <sub>2</sub>	PEM	tubolare
	George Olah Plant	Grindavik, Islanda	commerciale	4000 t/anno	Emissioni Geotermali	CO <sub>2</sub>	Elettrolisi alcalina mediante elettricità da energia rinnovabile	Cooled Tubular Reactor
Thyssenkrupp Industrial Solutions	Carbon2Chem	Duisburg, Germania			CO <sub>2</sub> recuperata dagli scarichi delle acciaierie	CO <sub>2</sub>	Energia rinnovabile in eccesso	
Mitsubishi Heavy Industries, Ltd	Qatar Fuel Additives Co., Ltd. (QAFAC)	Doha, Qatar	integrazione di un impianto commerciale	3000 metric t/d	aumento della produzione di metanolo da CO <sub>2</sub> emessa dalla produzione di metanolo proveniente da un altro impianto	CO <sub>2</sub>		
BioMNC	Nouryon (formerly AkzoNobel Specialty Chemicals) and Gasunie	Chemical Park Delfzijl, The Netherlands	integrazione impianto commerciale	3 million metric tons per year.	in fase di definizione intero progetto	CO <sub>2</sub>	green H <sub>2</sub>	
Haldor Topsoe	eSMR Methanol™ project	Aarhus University's research facility in Foulum (Denmark)	impianto dimostrativo	10 kg/h of methanol.	The technology exploits the full carbon potential of biogas by utilizing even the 40% CO <sub>2</sub> content which is routinely separated and vented today.	biogas con contenuto del 40% di CO <sub>2</sub>		electrified compact reactor of Haldor Topsoe
Innogy/CRI		Essen, North Rhine-Westphalia, Germania	impianto pilota	5 L / day	CO <sub>2</sub> captured from ambient air	CO <sub>2</sub>		

- **Carbon Recycling International (CRI)**

Carbon Recycling International (CRI), compagnia islandese, è leader mondiale nella tecnologia di produzione del metanolo da CO<sub>2</sub> e idrogeno [172]. La collaborazione con partners internazionali ha come obiettivo il miglioramento dell'efficienza nell'utilizzo delle risorse per la sintesi di prodotti ad alto valore aggiunto. La progettazione e realizzazione degli impianti di produzione di metanolo si basano sulla tecnologia Emission-to-Liquids (EtL). L'impianto George Olah situato in Islanda a Grindavík, produce 5 milioni di litri di metanolo rinnovabile all'anno, soddisfacendo il 2,5% del mercato totale di benzina in Islanda. La CO<sub>2</sub> viene recuperata da un centrale geotermica che a sua volta sfrutta la corrente per la produzione di H<sub>2</sub>. Attualmente la maggior parte del metanolo prodotto viene miscelato con la benzina sino al 3 %.

Il progetto CirclEnergy, finanziato dal Programma europeo H2020, mira a promuovere un'economia circolare più sostenibile [172]. L'obiettivo è quello di diffondere in tutta Europa le tecnologie CRI di trasformazione dell'energia prodotta in eccesso da fonti rinnovabili in un combustibile liquido carbon neutral che può essere stoccato e trasportato utilizzando l'infrastruttura esistente.

L'impianto pilota FreSME (fig. 34) è finanziato dal programma Horizon 2020 [173]. Ubicato a Luleå, in Svezia, produce circa 400 tonnellate all'anno di metanolo. La CO<sub>2</sub> e l'idrogeno provengono da una unità di conversione del CO e del vapore, che a loro volta sono recuperati dai gas di scarico di una acciaieria.

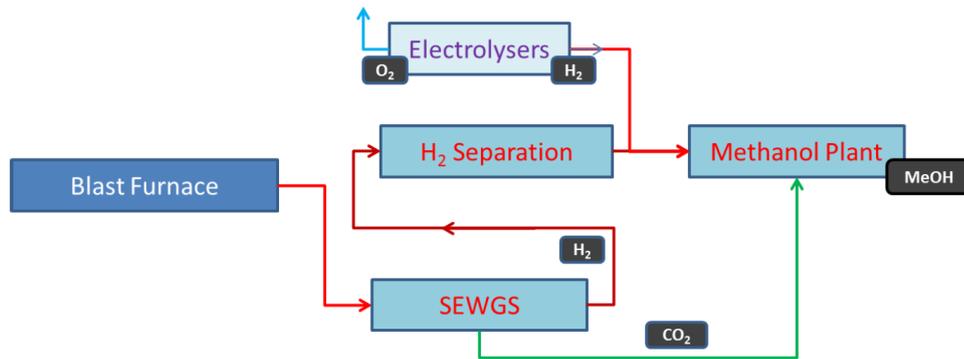


Figura 34. Schema impianto FreSME, Svezia [173].

Il progetto MefCO<sub>2</sub> riunisce 9 partner provenienti da 7 paesi europei tra i quali le Università di Dusseldorf e Genova e importanti compagnie come Mitsubishi e Hydrogenics. L'impianto pilota, schematizzato in fig. 35, è stato costruito in Germania, a Niederaussem, e produce circa 370 tonnellate all'anno di metanolo. La CO<sub>2</sub>, utilizzata come materia prima, proviene dai gas di scarico di impianti di produzione di energia da combustibili fossili. L'idrogeno proviene dall'idrolisi dell'acqua e sfrutta l'energia in eccesso prodotta da fonti rinnovabili. Il metanolo prodotto da MefCO<sub>2</sub> soddisfa i requisiti stabiliti dalle vigenti direttive in materia di carburanti e può pertanto essere utilizzato per il trasporto [174].

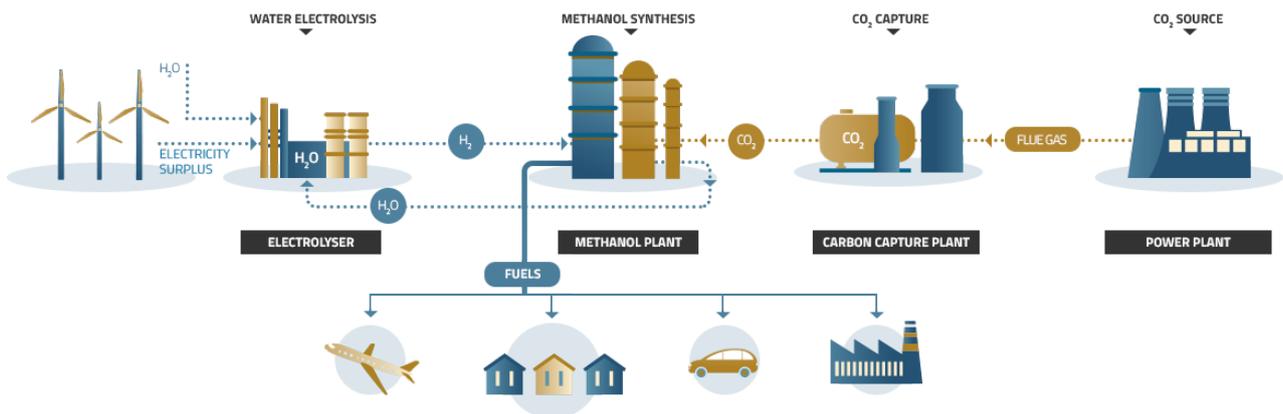


Figura 35. Schema impianto MefCO<sub>2</sub> [174].

- **Thyssenkrupp**

Nel 2018 Thyssenkrupp ha iniziato ufficialmente a produrre metanolo da CO<sub>2</sub> recuperata da gas metallurgici presso l'impianto pilota di Duisburg, nell'ambito del progetto Carbon2Chem (fig. 36). Per coordinare questo importante progetto, Thyssenkrupp ha lavorato a stretto contatto con gli istituti della Fraunhofer Society e della Max Planck Society, nonché con altri 15 partner della ricerca e dell'industria. A Carbon2Chem si utilizza deliberatamente l'elettricità prodotta in eccesso da energie rinnovabili. Non solo converte la CO<sub>2</sub> dalle ciminiere dell'acciaieria, ma si riesce anche a risparmiare anche quella precedentemente utilizzata per la

produzione di gas di sintesi. Questa è la prima applicazione al mondo nella quale i gas di scarico provenienti dalla produzione di acciaio, che contengono CO<sub>2</sub>, vengono convertiti chimicamente in questo modo. Dato l'elevato potenziale di Carbon2Chem, il Ministero federale dell'educazione e della ricerca ha sostenuto la costruzione con 60 milioni di euro e la stessa Thyssenkrupp ha investito quasi 34 milioni di euro nell'impianto pilota [175].



**Figura 36. Il sito Carbon2Chem, situato proprio nei locali dell'enorme sede siderurgica Duisburg di Thyssenkrupp [175].**

- **QAFAC**

Il Qatar Fuel Additives Company Limited (QAFAC) in collaborazione con Mitsubishi Heavy Industries (MHI), ha costruito, all'interno dell'impianto di produzione di metanolo di Doha, in Qatar, un impianto di recupero dell'anidride carbonica (CDR) dai gas di scarico della combustione emessi nel processo di produzione del metanolo (fig. 37) [176]. La CO<sub>2</sub>, separata e recuperata, costituisce la materia prima per incrementare la produzione di metanolo. La tecnologia di recupero di CO<sub>2</sub> di MHI è nota come KM CDR Process® e utilizza il solvente KS-1 sviluppato congiuntamente da MHI e Kansai Electric Power Co., Inc. e di proprietà di MHI. Questo è più grande impianto del suo genere costruito da MHI e il primo a recuperare CO<sub>2</sub> dal processo di produzione di metanolo e riciclarla nell'impianto stesso. Diventando autosufficiente nella generazione di CO<sub>2</sub> da utilizzare come materia prima, QAFAC ha potuto aumentare la produzione di metanolo di 250 milioni di tonnellate al giorno [177].

- **BioMCN**

A seguito dell'accordo tra Nouryon (ex AkzoNobel Specialty Chemicals) e Gasunie di ampliare l'unità di idrogeno verde da costruire a Delfzijl nei Paesi Bassi, BioMCN, una tra i maggiori produttori di metanolo in Europa, ha prospettato l'intenzione di combinare l'idrogeno verde con CO<sub>2</sub> proveniente da altri processi per produrre metanolo rinnovabile [178]. L'impianto BioMCN di Delfzijl (fig. 38), grazie alla fornitura di idrogeno verde, potrà rimpiazzare il gas naturale come materia prima riciclando, e quindi riducendo le emissioni di CO<sub>2</sub> fino a 27000 tonnellate all'anno, aiutando i Paesi Bassi a raggiungere i suoi obiettivi di riduzione del carbonio.

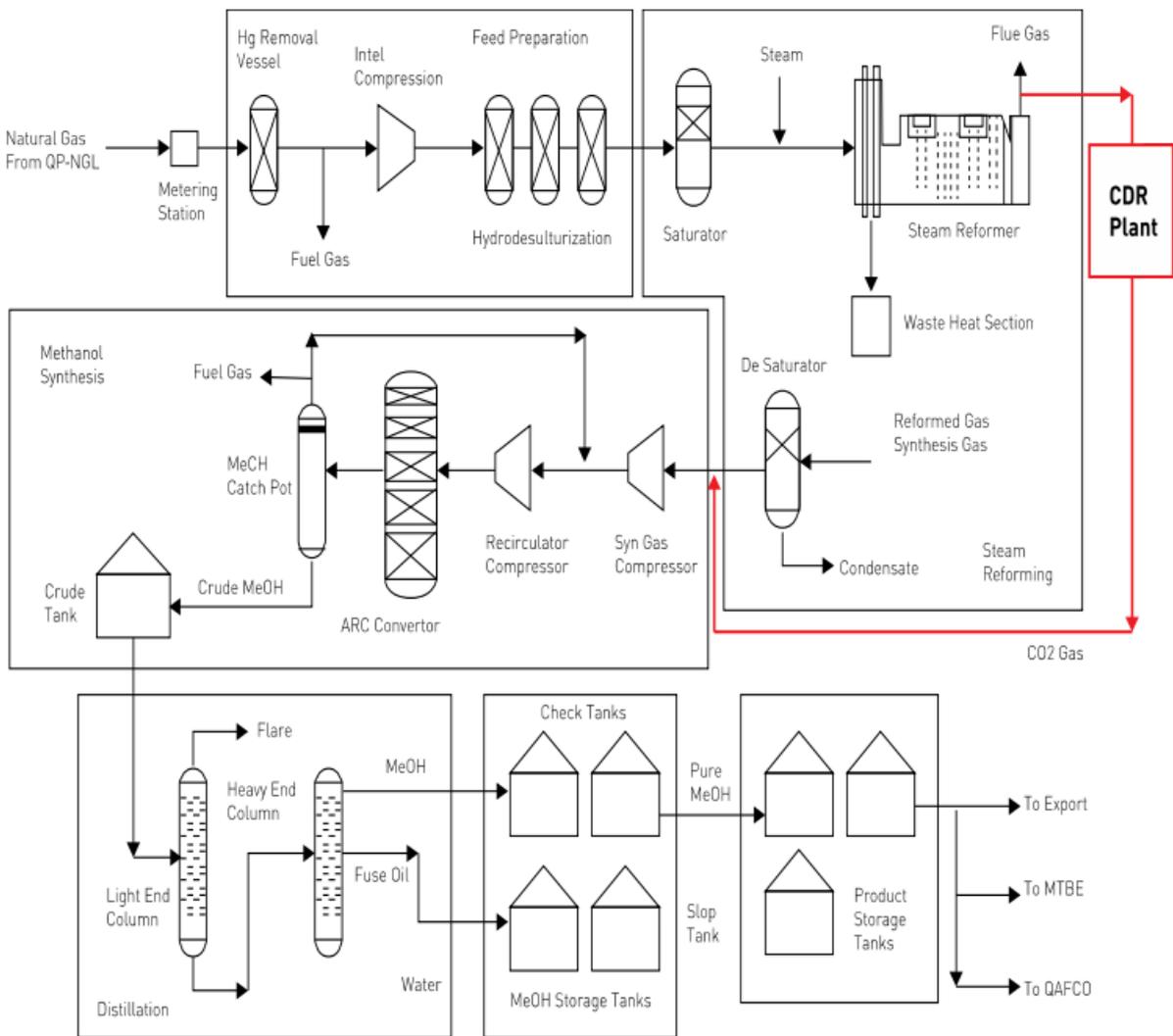


Figura 37. Schema di impianto QAFAC di produzione di metanolo integrato con il CDR di Doha, Qatar [177].



Figura 38. Impianto BioMCN in Delfzijl, Paesi Bassi [178].

- **Haldor Topsoe**

Haldor Topsoe ha dichiarato che realizzerà un impianto di metanolo da 10 kg/ora per applicare la propria tecnologia, eSMR Methanol™, per una produzione economicamente competitiva di metanolo sostenibile da biogas. Tale tecnologia, elettrificata ed estremamente compatta, è in grado di sfruttare il pieno potenziale di carbonio del biogas utilizzando un contenuto di CO<sub>2</sub> del 40%. Il processo usa elettricità verde proveniente da turbine eoliche o pannelli solari anziché gas naturale. L'impianto dimostrativo, che dovrebbe essere pienamente operativo all'inizio del 2022, sarà situato presso la struttura di ricerca dell'Università di Aarhus a Foulum, in Danimarca e verrà finanziato dall'EUDP - Programma di sviluppo e dimostrazione di tecnologie energetiche. L'obiettivo di questo progetto è quello di dimostrare che la produzione sostenibile di metanolo da biogas può competere con la produzione tradizionale basata su combustibili fossili [179].

- **InnogySE**

La compagnia tedesca Innogy SE, dopo il lancio nel 2017 del primo traghetto passeggeri alimentato da una cella a combustibile a metanolo, ha inaugurato un impianto pilota CO<sub>2</sub>-metanolo di tecnologia CRI. L'unità containerizzata è situata sulle rive del lago di Baldeney, vicino ad Essen ed è aperta alle visite del pubblico. La capacità produttiva è di 5 litri di metanolo al giorno utilizzando l'energia rinnovabile fornita dalla centrale idroelettrica del lago e la CO<sub>2</sub> catturata dall'aria ambiente. Il progetto CO<sub>2</sub>-metanolo di Innogy è stato inserito nell'ambito delle iniziative ispirate al ruolo di Essen come Capitale verde europea 2017 [180].

## 5 DME

Il DME (dimetiletere) è un carburante a combustione pulita, non tossico, potenzialmente rinnovabile. Il suo alto valore di cetano (55-60) e la combustione silenziosa, così come il suo sistema di alimentazione economico, lo rendono un'alternativa al diesel eccellente ed economica in grado di soddisfare i severi standard sulle emissioni.

A pressione e temperatura ambiente, il DME è allo stato gassoso. Tuttavia, può essere immagazzinato come liquido a pressione moderata, eliminando la necessità di serbatoi ad alta pressione utilizzati per metano o criogenici, come nel caso del GNL. L'infrastruttura e il rifornimento sono relativamente semplici ed economici grazie alla facilità con cui può essere maneggiato.

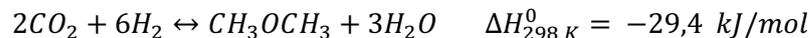
### 5.1 Idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> a DME

Per la sintesi diretta del DME da CO<sub>2</sub>, la funzionalità idrogenante è fornita da un catalizzatore a base di Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, come quello descritto precedentemente. La funzione acida, responsabile della disidratazione del metanolo a DME è espletata da materiali porosi di diversa natura con proprietà acide quali γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, allumino-silicati, eteropoliacidi, zeoliti e resine a scambio ionico.

Quando si utilizzano come reagenti CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, la sintesi diretta del DME prevede, prima la reazione di formazione del metanolo, e successivamente, la sua disidratazione.



La reazione globale è la seguente:



La presenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> dà luogo anche alla rWGS, reazione endotermica, che porta alla formazione di H<sub>2</sub>O e CO, composti indesiderati che sottraggono i reagenti alla reazione di produzione di DME. Da un punto di vista termodinamico, una diminuzione della temperatura di reazione o un aumento della pressione favoriscono la sintesi del DME. Da un punto di vista cinetico, solo un aumento della temperatura intorno a 220°C promuove l'attivazione di CO<sub>2</sub>; la formazione del DME avviene parallelamente e in modo competitivo alla formazione del metanolo e del CO.

### 5.2 Catalizzatori per la sintesi del DME da CO<sub>2</sub>

La γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per il suo costo contenuto, per l'elevata area superficiale e per le sue comprovate proprietà meccaniche e termiche, ha trovato largo impiego nella reazione di disidratazione del metanolo. Nonostante la sua elevata selettività verso il DME, manifesta una forte tendenza ad assorbire l'acqua prodotta durante la reazione, causando la disattivazione del catalizzatore. Per queste ragioni è stata progressivamente abbandonata nel corso del tempo.

Tra i materiali più recenti, si trovano in letteratura gli eteropoliacidi (HPAs), rappresentati dalla formula H<sub>8-n</sub>[X<sup>n+</sup>nM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] dove X è l'atomo centrale (P<sup>5+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, etc.), n è il numero di ossidazione, M è lo ione metallico. Grazie ad una elevata disponibilità dei siti acidi di Brønsted, gli HPAs mostrano prestazioni migliori degli altri catalizzatori acidi come le zeoliti [181].

Altri materiali in fase di studio sono le resine a scambio ionico (IERS). Tra questi, il Nafion e il Nafion/silice sembrano essere particolarmente interessanti per la loro elevata attività anche a bassa temperatura (< 150 °C). Tuttavia, il loro utilizzo nella sintesi diretta da CO<sub>2</sub> a DME è ostacolato dalla bassa stabilità termica nelle tipiche condizioni di temperatura impiegate (circa 250 °C).

Anche le zeoliti, silico-alluminati con un arrangiamento periodico delle cavità e dei canali, hanno trovato applicazione nella conversione del metanolo a DME. Nelle condizioni di temperatura e pressione della reazione di disidratazione del metanolo, grazie alle loro proprietà tessiturali e superficiali, sono in grado di

garantire una soddisfacente attività catalitica se confrontata con altri tipi di catalizzatori acidi. Sebbene il loro utilizzo nella disidratazione del metanolo sia favorito da elevate superfici di contatto, garantite da un'elevata area superficiale, talvolta le ridotte dimensioni dei pori e dei canali impediscono al DME di diffondere verso l'esterno, causando una perdita nell'attività catalitica. La difficoltà del DME a lasciare i pori della zeolite può essere anche causa della formazione e della deposizione di composti ad elevato contenuto di carbonio (coke) all'interno dei pori.

Per sopperire a questo svantaggio la ricerca si è diretta verso lo studio di sistemi a base di materiali compositi. Il materiale ZSM-5/MCM41 (Zolite Socony Mobile 5, e Mobil Composition of Matter) esibisce una elevata attività, selettività e stabilità nella disidratazione del metanolo a DME grazie alla mesoporosità della MCM-41 e all'elevata acidità della zeolite ZSM-5 [182].

La possibilità di intervenire in fase di design e progettazione sulle caratteristiche tessiturali, oltre alla possibilità di modificarne l'acidità variando il rapporto Si/Al, rende questi materiali ottimi candidati per la reazione di disidratazione del metanolo. L'attività del catalizzatore può essere modificata significativamente variando l'acidità del materiale utilizzato: elevate prestazioni sono state ottenute diminuendo la forza acida dei siti in seguito a modifiche superficiali della zeolite o in seguito a diminuzione dell'acidità totale sulla zeolite FER (ferrierite) [183].

Negli ultimi anni, la comunità scientifica ha rivolto particolare attenzione alla formulazione di catalizzatori ibridi bifunzionali capaci di catalizzare la sintesi diretta di CO<sub>2</sub> a DME. Questa tipologia di catalizzatori è generalmente formata da un materiale acido usato come supporto (come la zeolite) sul quale, attraverso tecniche di deposizione, sono confinati i metalli responsabili della funzione idrogenante. L'attività catalitica deve essere tale da favorire sia la reazione da CO<sub>2</sub> a metanolo che la sua disidratazione; nel contempo, deve minimizzare la resa in CO derivante dalla reazione di WGS inversa (rWGS) e ridurre gli idrocarburi derivanti dalla conversione del metanolo.

Per ottenere un catalizzatore efficiente è necessario quindi, utilizzare un materiale che sia stabile in presenza di acqua e che possieda siti acidi ben distribuiti e di forza moderata. In tal senso, le zeoliti offrono un'ampia versatilità sia in termini di numero che di forza dei siti acidi, una buona resistenza all'acqua e una buona selettività nella forma (shape selectivity) verso i composti desiderati.

Nella Tabella 12 è riportato l'esito della ricerca bibliografica che include le condizioni operative e i risultati della conversione della CO<sub>2</sub>, nonché ulteriori dettagli.

Come si può osservare le condizioni operative applicate ritrovate in letteratura sono molto diverse tra loro e risulta spesso difficile il confronto fra i diversi materiali utilizzati.

Ciò che emerge da un confronto tra i lavori riportati è che l'utilizzo della  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stato progressivamente abbandonato a favore delle zeoliti ZSM-5, FER, MOR.

**Tabella 12. Elenco della bibliografia raccolta per la sintesi diretta del DME da CO<sub>2</sub>.**

Tipo Miscela	Ctz. Redox	Ctz. Acido	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HYD: Acid (wt:wt)	T (°C)	P (Mpa)	GHSV (mL/g <sub>ct</sub> *h)	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>	Reattore	X % CO <sub>2</sub>	S % DME	S % CO	Rif. Bibl.
Meccanica	Cu-Fe-Ce	H-ZSM-5	300	1:1	260	3	1500	4:1	FB	17,2	51,3	30,3	[184]
	Cu-Fe-La									18,1	52,2	25,4	
Meccanica	Cu-Fe-Zr (ZrO <sub>2</sub> 1%)	H-ZSM-5	300	1:1	240-260-280	2-3,5	1500-3000	5:1	FB	28,4	64,5	7,8	[185]
Fisica	CZZ	MFI	15, 25,50, 100	1:1	180-240	3-9	10000 h <sup>-1</sup>	3	FB	11,8	37,6	40	[186]
										3-10	10000 h <sup>-1</sup>	15,9	
	CZZ	MFI	15, 25,50, 100	1:9	240	3	2500	19,3	44,6	44,9			
								5	23,6	49,3	24,5		
Meccanica	ZZ-D	H-ZSM-5	30	1:1	170-290	3	9000	3	FB				[187]
	ZZ-G									23	20%	69	
	ZZ-M										≈0		
Fisica	ZZ-C												
Meccanica	CZA	H-ZSM-5	Si/Al=60	60:40	260	5	3000	3	FB	29	65	33	[188]
		S	19	53	42								
	CZA	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		60:40	260	5	3000	3	FB	15	3	82	
	S								S	7	4	58	
Gel-Oxalate CP	CZZ	FER	20	1:1	220-260	5	8800	3	FB	24	40	46	[189]
				1:2						21	35	47	
				2:1						23,6	45	39	
				1:2						14	40	48	
				2:1						7	50	28	
Gel-Oxalate CP	CZZ	FER	20	2:1	220-260	5	8800	3	FB	21,3	36,5	49,1	[190]
										CZA	FER	21,1	
Gel-Oxalate CP	CZZ	FER (hm)	25	2:1	200-280	5	10000	3	FB	30	15,5	5,5	[191]
		MOR (hm)	17							< 30	12,5	7	
Gel-Oxalate CP	CZZ	FER	Si/Al=7	2:1	200-260	5	8800	3	FB	26	55,7	31,5	[192]
		MOR	Si/Al=25							23,2	50,8	38,1	
		MFI	Si/Al=38							21,3	40,5	46,6	
Gel-Oxalate CP	ZZ-CC	ZSM-5	30	1:1 (SiC: 1:1)	180-240	3	10000 h <sup>-1</sup>	3	FB	< 15	≈0	55	[193]
	ZZ-NC									14,8	33	58	
	ZZ-OC									9	43	45	
	ZZ-UH									14	28	64	
Fisica	CZZH-300	H-ZMS-5	38	10:1	250	3	3600	3	FB	22,2	67,6	23,8	[194]
	CZZH-400									21,3	63,4	27,7	
	CZZH-500									20,9	63,3	27,7	
	CZZH-600									19,6	59,1	32,2	
Fisica	Cu-Ti25-Zr-75	H-ZMS-5	38	1:2	250	3	1500 WHSV h <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	≈3	FB	12,9	48,1	37,1	[195]

	Cu-Ti50-Zr50									15,6	47,5	39,2	
Meccanica	Cu-Fe-Ce CeO <sub>2</sub> 3% wt	H-ZSM-5	300	1:1	240- <b>260</b> -280	3	<b>1500</b> -3500	4	FB	20,9	63,1	24,8	[196]
Fisica	Cu-Zn-Zr	H-ZSM-5	30	1:1	260	3	10000	3	FB	16,1	33,9	54,3	[197]

**CP:** Co-Precipitazione; **WI:** Wet Impregnation; **HM:** home made; **HYD:** catalizzatore con la funzione idrogenante; **Acid:** Catalizzatore con la funzione Acida; **P:** Pressione; **T:** Temperatura; **GHSV:** Gas Hourly Space Velocity; **FB:** Fixed Bed Reactor; **S:** Slurry Reactor; **WHSV:** Weight Hourly Space Velocity; **X:** Conversione; **S:** Selettività.

Le conversioni e le selettività sono riportate per le condizioni di temperatura, pressione, rapporto SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e GHSV evidenziate in grassetto.

### 5.3 Catalizzatori commerciali per sintesi del DME da CO<sub>2</sub>

La produzione di DME da CO<sub>2</sub> in impianti di scala industriale non è ancora una tecnologia diffusa e pertanto non sono presenti nel mercato catalizzatori bifunzionali. Per ovviare a questa mancanza, si può ricorrere all'utilizzo di miscele fisiche di due catalizzatori, uno redox, per la produzione del metanolo, e l'altro contenente i siti acidi per la disidratazione a DME.

La ricerca di un catalizzatore commerciale per la produzione di DME dalla disidratazione del metanolo ha prodotto l'unico riferimento riportato in tabella 13.

**Tabella 13. Catalizzatori commerciali per la sintesi indiretta del DME.**

Ditta	Nome commerciale	Alimentazione	Componenti	
HALDOR-TOPSOE	DME-99-ECO™	CH <sub>3</sub> OH sintesi indiretta	Allumina	[198]

### 5.4 Impianti per la produzione di DME da CO<sub>2</sub>

Attualmente la produzione mondiale di DME si attesta nell'ordine delle 5 milioni di tonnellate all'anno, principalmente ottenuta dalla disidratazione del metanolo [199]. Il DME è stato utilizzato per decenni come fonte di energia in Cina, Giappone, Corea, Egitto e Brasile. Nelle attuali applicazioni, si propone l'utilizzo del DME come integratore di propano in gas da cucina, propellente per bombolette spray, solvente e materie prime chimiche.

I mercati in via di sviluppo includono l'esplorazione del DME come combustibile per i trasporti per la generazione di energia elettrica. La capacità di produzione di DME è cresciuta molto rapidamente negli ultimi anni, così come i veicoli che lo utilizzano come combustibile. Infatti, i produttori di auto Shanghai Diesel Co, AB Volvo, Isuzu Trucks e Nissan Diesel stanno sviluppando attivamente veicoli pesanti alimentati a DME. I requisiti per le modifiche all'infrastruttura di distribuzione del carburante e alle parti del motore per adattarsi all'uso del DME influenzeranno l'introduzione sul mercato sia di mezzi pesanti come autobus e camion che autovetture diesel per passeggeri. Intanto il DME è stato approvato come combustibile rinnovabile ai sensi dello standard sui carburanti rinnovabili dell'Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti. *ASTM International* e *International Organization for Standardization (ISO)* ha definito le specifiche per il suo utilizzo come carburante.

L'utilizzo del DME potrebbe consentire la transizione verso un'energia sostenibile grazie alla sua combustione pulita, l'elevato livello di cetano, le emissioni ultra basse, il sistema di alimentazione a GPL economico e l'elevata densità di energia. Numerosi sono gli impianti di produzione di DME a partire da una varietà di materie prime, incluso il biogas da rifiuti organici, nonché da combustibili di origine fossile (carbone, gas naturale). Giappone, Corea e Brasile dispongono di moderni impianti e sono previsti o in costruzione nuovi ampliamenti in Egitto, India, Indonesia, Iran e Uzbekistan.

Ad oggi due sono quelli che generano DME tramite sintesi indiretta a partire da metanolo, a sua volta prodotto dall'idrogenazione della CO<sub>2</sub>.

La società Oberon Fuels ha sviluppato unità di produzione su piccola scala che convertono metano e anidride carbonica (fino al 50%) in DME a partire da materie prime, come biogas e gas naturale. Le unità Oberon hanno la capacità di produrre circa 5000 tonnellate all'anno di DME per soddisfare il fabbisogno dei mercati locali di carburanti. Oberon Fuels gestisce tutta la produzione e la consegna per i suoi partner. Inoltre, prevede la realizzazione di unità di produzione su piccola scala in ogni regione, così da creare un'infrastruttura nazionale a lungo raggio.

Le due unità di produzione di DME, modulari ad alta efficienza, utilizzano lo stesso processo di base, variando la materia prima (biogas o gas naturale e CO<sub>2</sub>) e possono essere configurate per produrre DME o metanolo. Lo stabilimento dimostrativo commerciale di Oberon Fuels a Brawley, in California (fig. 39), produce DME destinato ai trasporti del Nord America e viene attualmente utilizzato da Volvo Trucks nelle sue dimostrazioni

commerciali. Inoltre, nel settembre 2015, Oberon ha anche collaborato con Ford, FVV e varie istituzioni accademiche per testare e fabbricare la prima autovettura alimentata a DME al mondo [200].



**Figura 39. Impianto commerciale dimostrativo di Oberon Fuels in California [201].**

La società sud coreana Korea Gas Corporation (KOGAS) è una delle principali società energetiche che persegue lo sviluppo e la commercializzazione della produzione di DME. Il processo KOGAS DME, basato su gas naturale è costituito da quattro fasi principali: il reforming per produrre gas di sintesi, la rimozione di CO<sub>2</sub>, la sintesi e la purificazione di DME.

La sezione di reforming del gas naturale produce syngas, vapore, ossigeno e CO<sub>2</sub>. Il gas di sintesi, privo di CO<sub>2</sub>, viene inviato alla sezione di sintesi del DME, mentre la corrente arricchita in CO<sub>2</sub> viene inviata a uno stripper in cui la CO<sub>2</sub> viene rimossa e riciclata nella sezione di reforming.

Il reattore di sintesi DME KOGAS è un reattore di tipo multi-tubolare, che utilizza il catalizzatore bifunzionale di proprietà di KOGAS. Le reazioni complessive sono piuttosto esotermiche, quindi i tubi verticali contenenti il catalizzatore sono circondati da una camicia contenente acqua per rimuovere il calore.

La KOGAS ha incaricato Unitel Technologies, Inc. di preparare il pacchetto base di ingegneria e progettazione per un impianto che produrrà 300000 tonnellate di DME all'anno.

Il team del progetto DME di KOGAS è guidato dal Dr. Wonjun Cho, il quale rileva che il processo KOGAS in una fase include diversi sviluppi tecnologici esclusivi: un nuovo catalizzatore, un tri-reformer auto-termico per la produzione di gas di sintesi, reattori DME ad acqua bollente a letto fisso e un metodo speciale per la separazione criogenica dei prodotti di reazione.

Kogas ha gestito un'unità dimostrativa da 10 tonnellate al giorno di DME con il processo diretto. Nonostante i risultati incoraggianti, sono necessari ulteriori studi [202].

In Tabella 14 sono riassunti gli impianti sopra descritti.

**Tabella 14. Produzione di DME: capacità produttiva di alcuni impianti commerciali attivi.**

Compagnia	Stato	Capacità Produttiva (t/anno)	Materia prima	Reattore	Processo
Oberon Fuels	San Diego, USA	3650000	biogas/gas naturale +CO <sub>2</sub>		indiretto
Kogas	Incheon, Korea	300000	gas naturale +CO <sub>2</sub>	multi-tubolare	Indiretto/diretto

## 6 Conclusioni

Le attuali problematiche dovute al cambiamento climatico e la conseguente attuazione di stringenti politiche energetiche, come l'introduzione della tassa sulle emissioni di carbonio, ha determinato la necessità di sviluppare nuove tecnologie per il recupero e riutilizzo della CO<sub>2</sub>, come quelle PtG/L. La sostenibilità ambientale sull'utilizzo della CO<sub>2</sub> è un tema frequente e dibattuto, in quanto richiede grandi quantità di energia per la cattura, la compressione e il trasporto. Di conseguenza, considerando il processo nel suo insieme, l'energia richiesta deve provenire da fonti rinnovabili affinché risulti economicamente vantaggioso. In questo contesto, i combustibili sintetici come metano, metanolo e dimetiletere, vengono considerati una promettente forma di accumulo chimico di energia da fonti rinnovabili. Questa conversione, nella forma più conveniente di vettori energetici liquidi e gassosi, offre un modo per limitare l'intermittenza delle RES e mitigare uno dei principali vincoli della loro distribuzione su larga scala.

Mentre l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> a metano è una tecnologia più sviluppata, come dimostrano i numerosi progetti descritti in questo lavoro, quella che porta alla produzione di metanolo e DME necessita ancora di ulteriori approfondimenti.

Esistono numerosi studi incentrati sul miglioramento delle proprietà catalitiche con il fine di ottenere catalizzatori più performanti per la reazione di idrogenazione a metano, metanolo e DME. La ricerca di catalizzatori commerciali per i processi di idrogenazione della CO<sub>2</sub> a metano e metanolo ha evidenziato la presenza sul mercato di catalizzatori utilizzati in processi industriali a partire soprattutto da syngas. Nonostante l'applicazione specifica, questi catalizzatori sono attivi anche nella reazione di idrogenazione della CO<sub>2</sub>.

Mentre per metano e metanolo sono stati ottenuti catalizzatori con prestazioni tali da consentire la loro applicazione a livello industriale, per quanto riguarda la conversione catalitica diretta della CO<sub>2</sub> a DME, l'applicazione su larga scala è ancora lontana. Al momento non esistono catalizzatori commerciali bifunzionali in grado di catalizzare la conversione diretta della CO<sub>2</sub> a DME. L'unico catalizzatore considerato come commerciale è la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che però catalizza solo la reazione di disidratazione del metanolo e presenta una forte tendenza alla disattivazione causata dall'acqua presente nel sistema. Per ovviare alla scarsa resistenza all'acqua della  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si possono considerare altri catalizzatori acidi come le zeoliti (per esempio la H-ZSM5), ancora non utilizzati commercialmente per questo processo, ma oggetto di numerosi studi scientifici ritrovati nella letteratura più recente.

Visto l'elevato grado di esotermicità della reazione di metanazione è necessario rimuovere il calore sviluppato, e pertanto utilizzare dei reattori che siano progettati per dissiparlo, preservando così la vita del catalizzatore. Tra le diverse configurazioni reattoristiche riscontrate tra i progetti, le più frequenti e consolidate sono quelle a letto fisso isotermici, a letto fisso adiabatici e a letto fluidizzato.

Nonostante l'esotermicità ridotta, anche per l'idrogenazione a metanolo, è importante tenere sotto controllo la temperatura ricorrendo a un'opportuna configurazione dei reattori.

Sullo sviluppo delle tecnologie di produzione di combustibili dalla CO<sub>2</sub> l'Europa è senz'altro all'avanguardia a livello mondiale.

Per quanto riguarda il processo di metanazione a partire dalla CO<sub>2</sub>, in circa un terzo dei progetti il gas naturale sintetico prodotto viene immesso o è previsto che sia immesso nella rete di distribuzione locale. La produzione di idrogeno è generalmente basata su elettrolizzatori (i più utilizzati sono quelli alcalini). L'anidride carbonica da convertire proviene da diverse fonti, quali impianti a biomassa, impianti di generazione elettrica, processi industriali e aria ambiente. Tra i vari progetti esistenti, Audi e-gas ha realizzato il più grande impianto PtG al mondo da 6 MWe. Si basa sulla metanazione catalitica della CO<sub>2</sub> e dell'idrogeno puro, prodotto da elettrolizzatori alcalini alimentati da energia eolica.

Store&go è un progetto di ricerca che ha come obiettivo principale quello di integrare la tecnologia Power to Gas all'interno dell'intero sistema elettrico europeo. Si basa sulla realizzazione di tre impianti dimostrativi in Germania, Svizzera e Italia. Nell'impianto del sito tedesco (1MW) l'idrogeno è prodotto dall'elettrolizzatore alcalino alimentato da energia eolica, mentre la CO<sub>2</sub> riutilizzata è prodotta in un impianto di bioetanolo.

Nel sito pugliese è presente il primo impianto di metanazione italiano (200 kW). L'idrogeno è prodotto dall'elettrolizzatore alcalino alimentato da energia solare fotovoltaica e eolica, mentre la CO<sub>2</sub> è catturata dall'atmosfera mediante assorbimento dal dispositivo Direct Air Capture.

Tra gli impianti di idrogenazione a metanolo, l'impianto George Olah (taglia commerciale) sfrutta la tecnologia Carbon Recycling International (CRI). La CO<sub>2</sub> viene recuperata da un centrale geotermica che a sua volta sfrutta la corrente per la produzione di H<sub>2</sub>. Gli altri progetti che utilizzano la stessa tecnologia, leader del settore, sono CirclEnergy, FreSME e MefCO<sub>2</sub>.

Attualmente esistono due impianti che generano DME tramite sintesi indiretta a partire da metanolo, a sua volta prodotto dall'idrogenazione della CO<sub>2</sub>: Oberon Fuels (California), di taglia dimostrativa, e KOGAS DME (Corea del Sud).

## 7 Bibliografia

- [1] «<https://edgar.jrc.ec.europa.eu/overview.php?v=booklet2019>,» [Online].
- [2] «As CO2 Approaches Symbolic Milestone, Scripps Launches Daily Keeling Curve Update.,» Scripps Institution of Oceanography, 2013.
- [3] W. E. O. 2012, «[iea.org](http://www.iea.org),» 2012. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2012>.
- [4] «World Energy Council,» 2011. [Online]. Available: [http://www.wec-france.org/DocumentsPDF/Etudes\\_CME/wec\\_transport\\_scenarios\\_2050.pdf](http://www.wec-france.org/DocumentsPDF/Etudes_CME/wec_transport_scenarios_2050.pdf).
- [5] «[ipcc](http://www.ipcc.ch),» 2014. [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>.
- [6] «European Commission,» [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies_en).
- [7] M. Conte, «QualEnergia,» 2015. [Online]. Available: <https://www.qualenergia.it/articoli/20150604-accumulo-di-energia-per-le-nuove-reti-elettriche/>.
- [8] K. Lackner, «Capture of carbon dioxide from ambient air,» *Eur. Phys. J Spec Top*, vol. 176, p. 93–106, 2009.
- [9] F. Zeman e D. Keith, «Carbon neutral hydrocarbons,» *Philos Trans RSoc, Math Phys Eng Sci*, vol. 366, p. 3901–3918, 2018.
- [10] M. Aresta, Carbon dioxide as chemical feedstocks, Germany: Wiley, 2010.
- [11] G. Centi, S. Perathoner, R. Passalacqua e C. Ampelli, «Carbon-neutral fuels and energy carriers,» in *Solar Production of Fuels from Water and CO2*, NZ, Muradov, TN, Veziroglu, 2012, pp. 291-323.
- [12] D. Leung, G. Caramanna e M. Maroto-Valer, «An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies,» *Renewable Sustainable Energy Rev*, vol. 39, p. 426–443, 2014.
- [13] M. Jentsch, T. Trost e M. Sterner, «Optimal use of power-to-gas energy storage systems in an 85% renewable energy scenario,» *Energy Procedia*, vol. 46, p. 254–261, 2014.
- [14] M. Ferrari, A. Varone, S. Stuckrad e R. J. White, «[iass-potsdam](http://www.iass-potsdam.de),» 2014. [Online]. Available: [http://publications.iass-potsdam.de/pubman/item/escidoc:376924:5/component/escidoc:376925/IASS\\_Fact\\_Sheet\\_2014\\_1.pdf](http://publications.iass-potsdam.de/pubman/item/escidoc:376924:5/component/escidoc:376925/IASS_Fact_Sheet_2014_1.pdf).
- [15] N. Vonder Assen, P. Voli, M. Peters e A. Bardow, «Life cycle assessment of CO2 capture and utilization: a tutorial review,» *Chem Soc Rev* 2013, vol. 43, pp. 7982-7994.
- [16] A. Buttler e H. Spliethoff, «Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: a review,» *Sustain. Energy Rev*, vol. 82, pp. 2440-2454, 2018.
- [17] H. Blanco, W. Nijs, J. Ruf e A. Faaij, «Potential of power-to-methane in the EU energy transition to a low carbon system using cost optimization,» *Appl. Energy*, vol. 232, pp. 323-340, 2018.
- [18] H. Blanco, J. Nijs e A. Faaij, «Potential for hydrogen and power-to-liquid in a low-carbon EU energy system using cost optimization,» *Appl. Energy*, vol. 232, pp. 617-639, 2018.
- [19] S. Mesfun, D. L. Sanchez, S. Leduc, E. Wetterlund, J. Lundgren, M. Biberacher e F. Kraxner, «Power-to-gas and power-to-liquid for managing renewable electricity intermittency in the Alpine Region,» *Renew. Energy*, vol. 107, pp. 361-372, 2017.
- [20] D. König, M. Freiberg e R.-U. Dietrich, «Techno-economic study of the storage of fluctuating renewable energy in liquid hydrocarbons,» *Fuel*, vol. 159, pp. 289-297, 2015.
- [21] D. König, N. Baucks, R.-U. Dietrich e A. Wörner, «Simulation and evaluation of a process concept for the generation of synthetic fuel from CO2 and H2,» *Energy*, vol. 91, pp. 833-841, 2015.
- [22] W. M. Verdegaal, S. Becker e C. Olshausen, «Power-to-liquids: synthetisches rohöl aus CO2 Wasser und Sonne,» *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 87, pp. 340-346, 2015.
- [23] M. Fasihi, D. Bogdanov e C. Breyer, «Techno-economic assessment of power-to-liquids (PtL) fuels production and global trading based on hybrid PV-wind power plants,» *Energy Procedia*, vol. 99, pp. 243-268, 2016.

- [24] C. Zhang, R. Gao, K. W. Jun, S. K. Kim, S. M. Hwang, H. G. Park e G. Guan, «Direct conversion of carbon dioxide to liquid fuels and synthetic natural gas using renewable power: Techno-economic analysis,» *Journal of CO2 Utilization*, vol. 34, pp. 293-302, 2019.
- [25] M. Mureddu, F. Ferrara e A. Pettinau, «Highly efficient CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>@SBA-15 nanocatalysts for methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 258, p. 117941, 2019.
- [26] [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/01.d.02\\_mf31\\_presentation\\_agora\\_synthetic\\_cos\\_d\\_eutsch.pdf](https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/01.d.02_mf31_presentation_agora_synthetic_cos_d_eutsch.pdf).
- [27] M. Balat, «Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, p. 4013–4029, 2008.
- [28] F. M. Sapountzi, J. M. Gracia , C. J. Weststrate, H. O. A. Fredriksson e J. W. Niemantsverdriet, «Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 58, pp. 1-35, 2017.
- [29] M. Ni, M. K. Leung e D. Y. Leung, «Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC),» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 2337-2354, 2008.
- [30] T. W. Hand, «Hydrogen Production Using Geothermal Energy,» Utah State University, 2008.
- [31] S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, A. Hauch e M. B. Mogensen, «High Temperature Electrolysis in Alkaline Cells, Solid Proton Conducting Cells, and Solid Oxide Cells,» *Chem. Rev.*, vol. 114, p. 10697–10734, 2014.
- [32] M. Granovskii, I. Dincer e M. A. Rosen, «Exergetic life cycle assessment of hydrogen production from renewables,» *Journal of Power Sources*, vol. 167, pp. 461-471, 2007.
- [33] Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Volume 2: Electrochemical Processing. New York: Plenum Press, 1981 (book), New York : J O'M Bockris, B E Conway, E Yeager, 1980.
- [34] K. Andreassen, «Hydrogen production by electrolysis,» in *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions*, T O, Saetre, 1998, pp. 91-102.
- [35] A. Ursua, L. M. Gandia e P. Sanchis, «Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends,» *Environmental Science, Computer Science*, vol. 100, pp. 410 - 426, 2011.
- [36] C. Yang, A. Coffin e F. Chen, «High temperature solid oxide electrolysis cell employing porous structured (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3</sub> with enhanced oxygen electrode performance,» *Journal of Hydrogen energy*, vol. 35, pp. 3221-3226, 2010.
- [37] «Renewable Energy Focus,» [Online]. Available: <http://www.renewableenergyfocus.com/view/43827/sunfire-supplies-boeing-with-reversible-solid-oxide-electrolyser-fuel-cell-system/>.
- [38] P. Styring, E. A. Quadrelli EA e K. Armstrong, Carbon Dioxide and Utilisation: Closing the Carbon Cycle, Elsevier, 2015.
- [39] I. Ganesh , «Conversion of carbon dioxide into methanol—a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 31, p. 221–257, 2014.
- [40] N. Ibrahim , S. K. Kamarudin e L. J. Minggu , «Biofuel from biomass via photo-electrochemical reactions,» *Journal of Power Sources*, vol. 259, p. 33–42, 2014.
- [41] J. Farfan, M. Fasihi e C. Breyer, «Trends in the global cement industry and opportunities for long-term sustainable CCU potential for Power-to-X,» *Journal of Cleaner Production Volume*, vol. 217, pp. 821-835, 2019.
- [42] P. Styring e D. Jansen , «CO<sub>2</sub> Chem,» 2011. [Online]. Available: <http://co2chem.co.uk/wp-content/uploads/2012/06/CCU%20in%20the%20green%20economy%20report.pdf>.
- [43] C. Graves , S. D. Ebbesen , M. Mogensen e K. S. Lackner , «Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O with renewable or nuclear energy,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 1-23, 2011.
- [44] I. E. A. (IEA), «World Energy Outlook,» 2008.
- [45] D. H. Won , C. H. Choi CH, J. Chung e S. O. Woo , «Photoelectrochemical production of formic acid and methanol from carbon dioxide on metal-decorated CuO/Cu<sub>2</sub>O-layered thin films under visible light irradiation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 151, pp. 2158-159, pp. 217-223, 2014.

- [46] G. Wengui G, W. Hua W, W. Yuhao , G. Wei e J. Miaoyao, «Dimethyl ether synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on La-modified CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 bifunctional catalysts,» *Journal of rare earths*, vol. 31, pp. 470-476, 2013.
- [47] F. Joensen e J. R. R. Nielsen J, «Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells,» *Journal of power Sources*, vol. 148, pp. 195-201, 2009.
- [48] N. V. Rees e R. G. Compton , «Sustainable energy: a review of formic acid electrochemical fuel cells,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, pp. 2095-2100, 2011.
- [49] K. Müller , M. Fleige , F. Rachow e D. Schmeißer , «Sabatier based CO<sub>2</sub>-methanation of Flue Gas Emitted by Conventional Power Plants,» *Energy Procedia*, vol. 40, pp. 240-248, 2013.
- [50] G. M. Iglesias , C. de Vries , M. Claeys e G. Schaub , «Chemical energy storage in gaseous hydrocarbons via iron Fischer–Tropsch synthesis from H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> - Kinetics, selectivity and process considerations,» *Catalysis Today*, vol. 242, p. 184–192, 2015.
- [51] M. Iglesias , R. Edzang e G. Schaub , «Combinations of CO/CO<sub>2</sub> reactions with Fischer–Tropsch synthesis,» *Catalysis Today*, vol. 215, p. 194–200, 2013.
- [52] D. H. Chun , J. C. Park , S. Y. Hong e J. T. Lim, «Kim C S, Lee HT, Yang J, Hong S, Jung H. Highly selective iron based Fischer–Tropsch catalysts activated by CO<sub>2</sub>-containing syngas,» *Journal of Catalysis*, vol. 317, p. 135–143, 2014.
- [53] B. Anicic , P. Trop e D. Goricanec , «Comparison between two methods of methanol production from carbon dioxide,» *Energy*, vol. 77, p. 279–289, 2014.
- [54] W. Cai , P. Piscina , J. Toyir e N. Homs , «CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over CuZnGa catalysts prepared using microwave-assisted methods,» *Catalysis Today*, vol. 242, pp. 193-199, 2015.
- [55] F. Arena, G. Mezzatesta, G. Zafarana, G. Trunfio, F. Frusteri e S. L, «Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu–ZnO system in the synthesis of methanol via CO<sub>2</sub> hydrogenation,» *Journal of Catalysis*, vol. 300, p. 141–151, 2013.
- [56] S. Park , O. Joo , K. Jung , H. Kim e S. Han , «Development of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for reverse-water-gas-shift reaction of CAMERE (carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction) process. 2001; 211: 8,» *Applied Catalysis A: General*, pp. 211-218, 2001.
- [57] M. Tahir e N. S. Amin , «Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 25, p. 560–579, 2013.
- [58] B. Wang , Y. Li , N. Wu e C. Q. Lan , «CO<sub>2</sub> bio-mitigation using microalgae,» *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 79, pp. 707-718, 2008.
- [59] C. H. Huang e C. S. Tan , «A Review: CO<sub>2</sub> Utilization. 2014,» *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 14, pp. 480-499, 2014.
- [60] M. Aresta M e A. Dibenedetto , «Utilisation of CO<sub>2</sub> as a Chemical Feedstock: Opportunities and Challenges,» *Dalton Transactions*, vol. 28, p. 2975–2992, 2007.
- [61] W. L. Dai, S. L. Luo , S. F. Yin e C. T. Au , «The Direct Transformation of Carbon Dioxide to Organic Carbonates over Heterogeneous Catalysts,» *Applied Catalysis*, vol. 366, pp. 2-12, 2009.
- [62] M. Wolf, C. Schüler e O. Hinrichsen, «“Sulfur poisoning of co-precipitated Ni–Al catalysts for the methanation of CO<sub>2</sub>”,» *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 32, p. 80–91, 2019.
- [63] R. Darouhegi, F. Meshkani e M. M. Rezaei, «Characterization and evaluation of mesoporous high surface area promoted Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in CO<sub>2</sub> methanation,» *J. of the Energy Institute*.
- [64] K. Stangeland , D. Y. Kalai, H. Li e Z. Yu, «Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane concentration on CO<sub>2</sub> methanation,» *Applied Energy*, vol. 227, p. 206–212., 2018.
- [65] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro e P. Antonucci, «Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: A Review,» *Catalysts*, vol. 7, p. 59, 2017.
- [66] K. Ghaib e F.-Z. Ben-Fares, «Power-to-Methane: A state-of-the-art review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 433-446, 2018.

- [67] P. Lunde e F. Kester, «Carbon dioxide methanation on a ruthenium catalyst,» *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, vol. 13, n. 1, pp. 27-33, 1974.
- [68] S. Rahmani, . M. Rezaei e F. Meshkani, «Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> methanation,» *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, p. 1346–1352, 2014.
- [69] M. Peymani, S. Mehdi e M. Rezaei, «Synthesis Gas Production by Catalytic Partial Oxidation of Propane on Mesoporous Nanocrystalline Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts,» *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 529, pp. 1-9, 2017.
- [70] A. Zhao, W. Ying, , H. Zhang, M. Hongfang e D. Fang, «Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for syngas methanation: Effect of Mn promoter,» *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 21, p. 170–177, 2012.
- [71] H. Lu, X. Yang, G. Gao, J. Wang, C. Han e X. Liang,, «Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on ZrO<sub>2</sub> modified mesoporous clays for CO and CO<sub>2</sub> methanation,» *Fuel*, vol. 183, pp. 335-344, 2016.
- [72] J. Kirchner, J. K. Anolleck, H. S. Losch e S. Kureti, «Methanation of CO<sub>2</sub> on iron based catalysts,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 223, p. 47–59, 2018.
- [73] T. Li, S. Wang, D. Gao e S. Wang, «Effect of support calcination temperature on the catalytic properties of Ru/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> for methanation of carbon dioxide,» *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 42, pp. 1440-1446, 2014.
- [74] A. Karelovic e P. Ruiz, «Mechanistic study of low temperature CO<sub>2</sub> methanation over Rh/TiO<sub>2</sub> catalysts,» *J. Catal.*, vol. 301, p. 141–153, 2013.
- [75] G. D. Lee , M. J. Moon , J. H. Park , S. S. Park e S. S. Hong, «Raney Ni catalysts derived from different alloy precursors, Part II. CO and CO<sub>2</sub> methanation activity,» *Korean J Chem Eng*, vol. 22, pp. 541-546, 2005.
- [76] B. Wang, G. Ding , Y. Shang, J. Lu , H. Wang, E. Wang e et al., «Effects of MoO<sub>3</sub> loading and calcination temperature on the activity of the sulphur-resistant methanation catalyst MoO<sub>3</sub>/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,» *Appl Catal A*, vol. 144, n. 50, pp. 431-432, 2012.
- [77] J. Liu, E. Wang, J. Lu, Z. Li, B. Wang , X. Ma X e et al., «Investigation of sulfur-resistant, highly active unsupported MoS<sub>2</sub> catalysts for synthetic natural gas production from CO methanation,» *Fuel Process Technol*, vol. 110, p. 249–257, 2013.
- [78] A. Westermann , B. Azambre , M. C. Bacariza , I. Graca , M. F. Ribeiro , J. M. Lopes JM e et al. , «Insights into CO<sub>2</sub> methanation mechanism over NiUSY zeolites: an operando IR study,» *Appl Catal B*, vol. 120, n. 5, pp. 174-175, 2015.
- [79] L. P. Teh , S. Triwahyono, A. A. Jalil , R. R. Mukti , M. A. Aziz e T. Shishido, «Mesoporous ZSM5 having both intrinsic acidic and basic sites for cracking and methanation,» *Chem Eng J*, vol. 270, pp. 196-204, 2015.
- [80] Y. Li , Q. Zhang , R. Chai, G. Zhao , Y. Liu e Y. Lu , «Structured Ni–CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-foam catalyst with enhanced heat transfer for substitute natural gas production by syngas methanation,» *ChemCatChem*, vol. 9, p. 1427–1431, 2015.
- [81] L. Zhu, S. Yin , Q. Yin , H. Wang e S. Wang , «Biochar: a new promising catalyst support using methanation as a probe reaction,» *Energy Sci Eng*, vol. 3, pp. 126-134, 2015.
- [82] B. Alrafei, I. Polaert , A. Ledoux e F. Azzolina-Jury, «Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO<sub>2</sub> methanation,» *Catalysis Today*, 2019.
- [83] G. Zhou, H. Liu, K. Cui, A. Jia, G. Hu, Z. Jiao , Y. Liu e X. Zhang, «Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO<sub>2</sub>catalyst in CO<sub>2</sub>methanation,» *Applied Surface Science*, vol. 383, pp. 248-252, 2016.
- [84] W. Gac , W. Zawadzki , M. Rotko, M. Greluk, G. Słowik e G. Kolb, «Effects of support composition on the performance of nickel catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction,» *Catalysis Today*, 2019.
- [85] L. Xu , X. Lian , M. Chen , Y. Cui, F. Wang, W. Li e B. Huang , «CO<sub>2</sub> methanation over CoeNi bimetal-doped ordered mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with enhanced low-temperature activities,» *international Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 17172-17184, 2018.
- [86] Q. Liu, B. Bian, J. Fan e J. Yang, , «Cobalt doped Ni based ordered mesoporous catalysts for CO<sub>2</sub> methanation with enhanced catalytic performance,» *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018.
- [87] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim e E. D. Park, «CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalysts,» *Catal. Today*, Vol. %1 di %2293-294, pp. 89-96, 2017.

- [88] «Methanation catalysts,» [Online]. Available: <https://matthey.com/en/products-and-services/chemical-processes/chemical-catalysts/methanation-catalysts>.
- [89] «Syngas Catalysts (Prereforming & SNG),» [Online]. Available: <https://catalysts.basf.com/products-and-industries/process-catalysts/chemical-catalysts/syngas-process-pre-reforming-catalysts>.
- [90] «Catalyst,» [Online]. Available: <https://www.topsoe.com/products/catalysts>.
- [91] J. Gao , Y. Wang , Y. Ping , . D. Hu, G. Xu , F. Gu e F. A. Su , «Thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas,» *RSC Advances*, vol. 2, pp. 2358-2368, 2012.
- [92] L. Jürgensen , E. A. Ehimen , . J. Born e J. B. Holm-Nielsen , «Dynamic biogas upgrading based on Sabatier process: Thermodynamic and dynamic process simulation,» *Bioresource Technol*, vol. 178, pp. 323-329, 2015.
- [93] . S. Abate, C. Mebrahtu, E. Giglio , F. Deorsola e S. Bensaid, «Catalytic Performance of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Composite Oxide Supported Ni-Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, p. 4451-4460, 2016.
- [94] M. Gotz, J. Lefebvre , F. Mors, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert e T. Kolb, «Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review,» *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1371-1390, 2016.
- [95] G. D. Weatherbee e C. H. Bartholomew, «Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation on nickel,» *J. Catal.*, vol. 77, pp. 460-472, 1982.
- [96] S. Fujita,, H. Terunuma, M. Nakamura e N. Takezawa, «Mechanisms of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, pp. 1146-1151, 1991.
- [97] J. Kopyscinski , T. J. Schildhauer e . S. M. Biollaz, «Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass e A technology review from 1950 to 2009,» *Fuel*, vol. 89, pp. 1763-1783, 2010.
- [98] M. A. Vannice, «Catalytic synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen,» in *Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1977,, pp. 15-32.
- [99] T. Schaaf, J. Grünig, M. R. Schuster e T. Rothenfluh, «Methanation of CO<sub>2</sub> e storage of renewable energy in a gas distribution system,» *Energ Sustain Soc.*, vol. 4, 2014.
- [100] I. Kiendl, M. Klemm, A. Clemens e A. Herrmann, «Dilute gas methanation of synthesis gas from biomass gasification,» *Fuel : the science and technology of fuel and energy*, vol. 123, pp. 211-217, 2014.
- [101] M. Seemann, S. Biollaz e T. J. Schildhauer, «Fluidized Bed Methanation of Wood-Derived Producer Gas for the Production of Synthetic Natural Gas,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, n. 15, pp. 7034-7038, 2010.
- [102] J. Lefebvre, S. Bajohr, M. Götz e R. Reimert, «Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation,» *Fuel Processing Technology*, vol. 132, pp. 83-90, 2015.
- [103] C. Janke, M. Duyar, M. Hoskins e R. Farrauto, «Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane,» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. %1 di %2152-153, pp. 184-191, 2014.
- [104] K. P. Brooks, J. Hu, H. Zhu e R. J. Kee, «Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors,» *Chemical Engineering Science*, vol. 62, n. 4, pp. 1161-1170, 2007.
- [105] L. Kiewidt e J. Thoming, «Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO<sub>2</sub>-methanation,» *Chemical Engineering Science*, vol. 132, pp. 59-71, 2015.
- [106] Christiane Golling Deutsche Energie-Agentur, «ROADMAP POWER TOGAS,» Berlino, 2017.
- [107] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo e S. Espatolero, «Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017.
- [108] M. Thema, F. Bauer e M. Sterner, «Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 112, pp. 775-787, 2019.
- [109] C. Wulf, J. Linßen e . P. Zapp, «Review of Power-to-Gas Projects in Europe,» *Energy Procedia*, vol. 155, pp. 367-378, 2018.
- [110] ETOGAS, «Power to Gas: Smart energy conversion and storage,» 2013.
- [111] Reinhard Otten , AUDI AG, «The first industrial PtG plant – Audi e-gas as driver for the energy turnaround,» in *CEDEC Gas Day 2014*, Verona, 2014.

- [112] G. Benjaminsson, J. Benjaminsson e R. Boogh Rudberg, «Power-to-Gas – A technical review,» 2014.
- [113] Stephan Rieke, SolarFuel GmbH, «Power-to-Gas technology – the missing link in renewable energy systems,» in *Ecosummit*, Berlin, 2012.
- [114] Stephan Rieke, SolarFuel GmbH, «Solar Fuels and Power-to-Gas technologies,» in *CPE*, Lyon, 2012.
- [115] Deutsche Energie-Agentur, «StrategiePlattform Power to Gas,» [Online]. Available: <https://www.powertogas.info/projektkarte/methanisierung-am-eichhof/>. [Consultato il giorno 18 11 2019].
- [116] Michael Specht, ZSW, «zsw-bw,» [Online]. Available: <https://www.zsw-bw.de/en/research/renewable-fuels/topics/power-to-gas.html>. [Consultato il giorno 18 11 2019].
- [117] Ramona Schröder, Fraunhofer IEE, [Online]. Available: [https://www.iee.fraunhofer.de/de/projekte/suche/laufende/direktmethanisierung\\_ptg.html](https://www.iee.fraunhofer.de/de/projekte/suche/laufende/direktmethanisierung_ptg.html). [Consultato il giorno 06 12 2019].
- [118] «house of energy,» [Online]. Available: <https://www.house-of-energy.org/direktmethanisierung>. [Consultato il giorno 06 12 2019].
- [119] «KIT Karlsruher Institut für Technologie,» [Online]. Available: [https://www.kit.edu/kit/english/pi\\_2018\\_107\\_production-of-renewable-gas-from-waste-wood.php](https://www.kit.edu/kit/english/pi_2018_107_production-of-renewable-gas-from-waste-wood.php). [Consultato il giorno 29 11 2019].
- [120] «Cortus Energy,» [Online]. Available: <http://www.cortus.se/solutions.html>. [Consultato il giorno 29 11 2019].
- [121] T. G. J. S. M. e. a. Schaaf, «Methanation of CO<sub>2</sub> - storage of renewable energy in a gas distribution system,» *Energ Sustain Soc (2014) 4: 2*.
- [122] T. Smolinka, «Fraunhofer ISE,» [Online]. Available: <https://www.ise.fraunhofer.de/de/forschungsprojekte/methan-speicher-2013-speicherung-elektrischer-energie-aus-regenerativen-quellen-im-erdgasnetz-h2o-elektrolyse-und-synthese-von-gaskomponenten1.html>. [Consultato il giorno 29 11 2019].
- [123] «Helmeth.eu,» [Online]. Available: <http://www.helmeth.eu/index.php/technologies>. [Consultato il giorno 20 11 2019].
- [124] Maria Founti, NTUA, «Power to Gas concept and overview of HELMETH project,» in *Workshop at NTUA: Energy Storage Technologies-Focus on Power to Gas Technology*.
- [125] «exytron.online,» [Online]. Available: <https://exytron.online/en/the-principle-of-smart-energy-technology-zero-emission-technologies/>. [Consultato il giorno 05 12 2019].
- [126] «Strategieplattform Power to Gas,» [Online]. Available: <https://www.powertogas.info/fr/projektkarte/exytron-demonstrationsanlage/>. [Consultato il giorno 5 12 2019].
- [127] «Strategieplattform Power to Gas,» [Online]. Available: <https://www.powertogas.info/fr/projektkarte/exytron-klimafreundliches-wohnen-augsburg/>. [Consultato il giorno 5 12 2019].
- [128] «Strategieplattform Power to Gas,» [Online]. Available: <https://www.powertogas.info/fr/projektkarte/nachhaltige-energieversorgung-fuer-bestands-und-neubauten-im-natur-und-freizeitgebiet-bernsteinsee/>. [Consultato il giorno 5 12 2019].
- [129] «Strategieplattform Power to Gas,» [Online]. Available: <https://www.powertogas.info/fr/projektkarte/exytron-zero-emission-wohnpark/>. [Consultato il giorno 5 12 2019].
- [130] «Store&go,» [Online]. Available: <https://www.storeandgo.info/>. [Consultato il giorno 06 12 2019].
- [131] E. A. Morosanu, A. Saldivia, M. Antonini e S. Bensaid, «Process Modeling of an Innovative Power to LNG Demonstration Plant,» *energy&fuels*, n. 32, pp. 8868-8879, 2018.
- [132] Massimo Bertocini, ANIGAS, «Power-to-Gas in Italy: INGRID and STORE&GO projects, A first-of-this-kind experience,» Milano, 2018.
- [133] «<https://www.lemvigbiogas.com/>,» [Online]. Available: <https://www.lemvigbiogas.com/>.
- [134] ForskEL, «Final report MeGa-stoRE project no.12006».
- [135] Lars Yde, DTU Mekanik, «MeGa-stoRE,» in *Partnerskabet for Brint og Brændselsceller*, Foulum, 2016.

- [136] L. Biogas, «lemvigbiogas.com,» [Online]. Available: <https://lemvigbiogas.com/lemvig-biogas/>. [Consultato il giorno 22 11 2019].
- [137] EUDP 12 II, «Electrical upgrading of biogas».
- [138] energiforskning, «energiforskning.dk,» [Online]. Available: <https://energiforskning.dk/en/node/7155>. [Consultato il giorno 22 11 2019].
- [139] energiforskning, «energiforskning.dk,» [Online]. Available: <https://energiforskning.dk/node/8087>. [Consultato il giorno 22 11 2019].
- [140] [Online]. Available: [https://www.energynetworks.com.au/assets/uploads/8.\\_peter\\_harcus.pdf](https://www.energynetworks.com.au/assets/uploads/8._peter_harcus.pdf).
- [141] DNV-GL, «Technical assumptions, technology demonstration and results P2G Project - Power to Gas project in Rozenburg, The Netherlands,» TKI Gas , 2015.
- [142] G. Aranda Almansa, L. Rabou, C. van der Merijden e A. van der Drift, «ECN System for Methanation (ESME),» ECN, 2015.
- [143] «ccem.ch,» [Online]. Available: <http://www.ccem.ch/renerg2.html>. [Consultato il giorno 4 12 2019].
- [144] ccem.ch, «Final Activity Report 2006-2017,» 2017.
- [145] Christian Bach EMPA, «RENERG2 project Renewable Energy in the future Energy System,» 2015.
- [146] «IET Institute fur energietechnik,» [Online]. Available: <https://www.iet.hsr.ch/index.php?id=13510&L=4>. [Consultato il giorno 2 12 2019].
- [147] G. N. Fenosa, «RENOVAGAS Project: Power to Methane,» in *Western Regione Workshop*, Lisbona, 2017.
- [148] «Tauron Group,» [Online]. Available: <https://www.tauron-wytwarzanie.pl/innowacje/co2-sng>. [Consultato il giorno 29 11 2019].
- [149] «Tauron Group,» [Online]. Available: <https://media.tauron.pl/en/pr/405241/a-pilot-plant-will-convert-co2-into-natural-gas>. [Consultato il giorno 29 11 2019].
- [150] «EIT InnoEnergy,» [Online]. Available: <https://www.innoenergy.com/discover-innovative-solutions/sustainable-products-services/feedstock-fuels/hydrogen-e-fuels/complete-co2-sng-installation/>. [Consultato il giorno 29 11 2019].
- [151] J. A. e. al, «Carbon dioxide: A new material for energy storage,» *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014.
- [152] S. Kent Hoekman; Amber Broch; Curt Robbins; Rick Purcell; Desert Research Institute, Division of Atmospheric Sciences, «Recycle CO<sub>2</sub> Inc.,» in *EUEC Energy and Environment Conference*, Phoenix, Arizona, 2009.
- [153] «[www.methanol.org/Methanol-Basics.aspx](http://www.methanol.org/Methanol-Basics.aspx),» [Online].
- [154] «[https://www.methanex.com/sites/default/files/news/media-resources/MX\\_Global\\_Leader\\_in\\_Methanol\\_2017.pdf](https://www.methanex.com/sites/default/files/news/media-resources/MX_Global_Leader_in_Methanol_2017.pdf),» [Online].
- [155] Razali NAM, «Heterogeneous Catalysts for Production of Chemicals Using Carbon Dioxide as Raw Material: A Review,» *Renewable Sustainable Energy Reviews*, n. 16, pp. 4951-4964, 2012.
- [156] D. A. Aresta M., «Utilization od CO<sub>2</sub> as a Chemical Feedstock: Opportunities ad Challanges,» *Dalton Tranactions*, pp. 2975-2992, 2007.
- [157] M. S. Spencer , «The Role of Zinc Oxide in Cu/ZnO Catalysts for Methanol Synthesis and Water-gas Shift Reaction,» *Topics in VAtalysis*, vol. 8, pp. 259-266, 1999.
- [158] J. Toyir , . P. R. de la Piscina, J. L. Fierro e N. Homs , «Highly Effective Conversion of CO<sub>2</sub> to Methanol Synthesis over Supported and Promoted Copper-based Catalysts: Influence of Support and Promoter,» *Appl. Catal. B*, vol. 29, pp. 207-215, 2001.
- [159] F. Wang , . Y. Liu, Y. Gan , . W. Ding, W. Fang e . Y. Yang, «Study on the modification of Cu-based catalysts with Cupric Silicate for Methanol from Synthesis Gas,» *Fuel Process. Technol.*, vol. 110, pp. 190-196, 2013.
- [160] L. G. M. N. K. I. Behrens M., «The Effect of Al-doping on ZnO nanoparticles Applied as Catalyst Support,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 1374-1381, 2013.
- [161] . M. Browker, R. A. Hadden , H. Houghton , . J. N. Hyland e K. C. Waugh, «The Mechanism of methanol synthesis on Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts,» *J. Catal.*, vol. 109, pp. 263-273, 1988.

- [162] D. D., F.-H. Z. e B. M.M, «Surface Mobility and Reactivity of Oxygen Species on a Copper-Zinc Catalysts in the Methanol Synthesis,» *J. Catal.*, vol. 124, pp. 1-11, 1990.
- [163] «<https://matthey.com/products-and-services/chemical-processes/chemical-catalysts/methanol-synthesis-catalysts>,» [Online].
- [164] «<https://www.clariant.com/en/Business-Units/Catalysts/Syngas-Catalysts/Methanol>,» [Online].
- [165] «<https://www.alfa.com/it/catalog/045776/>,» [Online].
- [166] «<https://catalysts.basf.com/products-and-industries/process-catalysts/chemical-catalysts/syngas-process-pre-reforming-catalysts>,» [Online].
- [167] «<https://www.topsoe.com/research/research-activities-papers/methanol>,» [Online].
- [168] G. Bozzano e F. Manenti, «Efficient methanol synthesis: perspectives, technologies and optimization strategies,» *Progr. Ener. Comb. Sci.*, vol. 56, pp. 71-105, 2016.
- [169] O. S. Joo, K. D. Jung, A. Y. Rozovskii, G. I. Lin, S. H. Han e S. J. Uhm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, pp. 1808-1812, 1999.
- [170] J. Ott, V. Gonemann e F. Potzen, «Methanol,» in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [171] O. S. Joo, K. D. Jung e Y. Jung, «CAMERE process for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation,» *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, vol. 153, p. 67, 2004.
- [172] «<https://www.carbonrecycling.is/>,» [Online].
- [173] «<http://www.fresme.eu/>,» [Online].
- [174] «<http://www.mefco2.eu/>,» [Online].
- [175] «<https://engineered.thyssenkrupp.com/en/milestone-for-climate-protection-carbon2chem-pilot-plant-opened/>,» [Online].
- [176] «<https://www.mhi.com/news/story/1203151511.html>; <https://www.qafac.com.qa/methanol>,» [Online].
- [177] «<https://www.mhi.com/news/story/1203151511.html>; <https://www.qafac.com.qa/methanol>,» [Online].
- [178] «<https://www.nouryon.com/news-and-events/news-overview/2019/biomcn-to-produce-renewable-methanol-with-green-hydrogen/>,» [Online].
- [179] «<https://blog.topsoe.com/topsoe-to-build-demonstration-plant-to-produce-cost-competitive-co2-neutral-methanol-from-biogas-and-green-electricity>,» [Online].
- [180] «<https://www.carbonrecycling.is/news-media/2017/8/29/cr-supplies-fuel-for-worlds-first-methanol-powered-electric-propulsion-passenger-ferry>,» [Online].
- [181] E. Catizzone e G. Bonura, «CO<sub>2</sub> recycling to dimethyl Ethers: State of Art and Perspectives,» *Molecules*, vol. 23, p. 31, 2018.
- [182] . Z. Azizi e M. Razaieimanesht, «Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges,» *Chem. Eng. Proc.*, vol. 82, pp. 150-172, 2014.
- [183] E. Catizzone, A. Aloise, M. Migliori e G. Giordano, «The effect of FER zeolite acid sites in methanol-to-dimethyl-ether catalytic dehydration,» *J. Energ. Chem.*, vol. 26, pp. 406-415, 2017.
- [184] X. Z. T. S. e. a. Z. Qin, Z. Qin, X. Zhou e T. Su, «Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to DME on La, Ce-modified Cu-Fe/HZSM-5 catalysts,» *Catal. Comm.*, vol. 75, pp. 78-82, 2016.
- [185] R. Liu, . Z. Qin e H. Ji, «Synthesis of DME from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> using a Cu-Fe-Zr/HZSM-5 catalyst system,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 52, pp. 16648-16655, 2013.
- [186] F. Frusteri, G. Bonura, C. Cannilla e. al., «Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr-MFI hybrid catalysts for direct DME synthesis by CO<sub>2</sub>,» *Appl. Catal. A: General*, Vol. 522, pp. 522-531, 2015.
- [187] G. Bonura, M. Cordaro e C. Cannilla, «Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one-step synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation,» *Catal. Today*, Vol. 225, pp. 51-57, 2014.
- [188] S. P. Naik, T. Ryu, V. Bui e. al., «Synthesis of DME from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture,» *Chem. Eng. J.*, vol. 167, pp. 362-368, 2011.

- [189] G. Bonura, C. Cannilla, L. Frusteri e e. al., «The influence of different promoter oxides on the functionality of hybrid CuZn-Ferrierite systems for the production of DME from CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixtures,» *Appl. Catal. A: General*, vol. 544, pp. 21-29, 2017.
- [190] G. Bonura, C. Cannilla, L. Frusteri e a. al., «DME production by CO<sub>2</sub> hydrogenation: Key factors affecting behaviour of CuZnZr/ferrierite catalysts,» *Catal. Today*, vol. 281, pp. 337-344, 2017.
- [191] G. Bonura, F. Frusteri e C. Cannilla, «G. Bonura, F. Frusteri, C. Cannilla et al., Catalytic features of CuZnZr-zeolite hybrid systems for the direct CO<sub>2</sub>-to-DME hydrogenation reaction,» *Catal. Today*, vol. 277, pp. 48-54, 2016.
- [192] F. Frusteri, M. Migliori, C. Cannilla e e. al., «Direct CO<sub>2</sub>-to-DME hydrogenation reaction: new evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield,» *J. CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 18, pp. 353-361, 2017.
- [193] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla e e. al., «Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO<sub>2</sub>-to-DME hydrogenation reaction,» *Appl. Catal. B: Env.*, Vol. %1 di %2162,, pp. 57-65, 2015.
- [194] L. Li, D. Mao, J. Xiao e e. al., «Facil preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst for one step CO<sub>2</sub> hydrogenation to DME: influence of calcination temperature,» *Chem. Eng. Res. and Des.*, vol. 111, pp. 100-108, 2016.
- [195] S. Wang, D. Mao e X. Guo, «DME synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalysts,» *Catal. Comm.*, vol. 10, pp. 1367-1370, 2009.
- [196] X. Zhou, T. Su, Y. Jiang e e. al., «CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/HZSM5 bifunctional catalyst hydrogenated CO<sub>2</sub> for enhanced DME synthesis,» *Chem. Eng. Sc.*, Vol. %1 di %2153,, pp. 10-20, 2016.
- [197] G. Bonura, ,. M. Cordaro, L. Spadaro e e. al., «Hybrid Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 system for direct synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation,» *Appl. Catal. B: Env.*, Vol. %1 di %2140-141, pp. 16-24, 2013.
- [198] «<https://www.topsoe.com/products/catalysts/dme-99-ecotm>,» [Online].
- [199] «<http://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/06/DME-An-Emerging-Global-Guel-FS.pdf>,» [Online].
- [200] «[http://www.hydrogen.or.kr/upload/papers/742676272\\_24a1db69\\_KHNES.Vol.222CNo.6-22.pdf](http://www.hydrogen.or.kr/upload/papers/742676272_24a1db69_KHNES.Vol.222CNo.6-22.pdf),» [Online].
- [201] «<https://www.trucks.com/2016/03/21/are-low-diesel-prices-hurting-biofuels-companies/>,» [Online]. Available: <https://www.trucks.com/2016/03/21/are-low-diesel-prices-hurting-biofuels-companies/>.
- [202] «<https://www.greencarcongress.com/2011/02/kogas-20110209.html>,» [Online].