



Impianti eolici presso la centrale Enel di Portovesme

Silvano Tosti^a, Aldo Pizzuto^a, Alfonso Pozio^b

^aENEA, Unità Tecnica Fusione

C.R. Frascati (Roma)

^bENEA, Unità Tecnica Fonti Rinnovabili

C.R. Casaccia (Roma)

silvano.tosti@enea.it

PRODUZIONE DI METANO DA CARBONE CON L'USO DI FONTI ENERGETICHE RINNOVABILI

Per coniugare un più ampio sfruttamento del carbone e delle fonti energetiche rinnovabili, è stato studiato un processo che prevede la produzione di idrogeno da eolico o solare e, quindi, la conversione di carbone in metano attraverso reazioni di idro-gassificazione. Un'analisi economica preliminare mostra che questo processo potrebbe essere vantaggiosamente applicato all'area del Sulcis in Sardegna.

Attualmente sono numerosi i processi utilizzati o studiati per l'immagazzinamento dell'energia: pompaggio di acqua in bacini idrici (PHS, pumped hydro storage), compressione di aria in cavità sotterranee (CAES, compressed air energy storage), supercapacitori, batterie, idrogeno e celle a combustibile etc. [1]. I principali parametri che distinguono questi processi sono i costi per potenza installata e per energia prodotta, l'efficienza, la durata, l'autonomia di operazione, la potenza erogata.

L'immagazzinamento di energia su scale di potenza che superano alcuni MW viene effettuato per il livellamento del carico della rete elettrica, i.e. lo stoccaggio di energia durante le fasi di basso costo e rilascio durante le fasi a più alto costo. Per questa applicazione, quando l'orografia del territorio lo permette, è molto diffuso il pompaggio tra bacini idrici, che è caratterizzato da un'elevata efficienza (75-80%).

Le fonti rinnovabili sono caratterizzate da una discontinuità e variabilità di produzione di energia elettrica che spesso non ne permettono l'immissione nella rete. In pratica, la limitata disponibilità di sistemi efficaci

di immagazzinamento dell'energia prodotta dalle fonti rinnovabili ne riduce spesso il valore economico.

Negli ultimi anni, sono state studiate molte applicazioni energetiche basate sull'utilizzo dell'idrogeno. Questo gas, quando utilizzato come combustibile, è caratterizzato da emissioni pulite: il prodotto di combustione dell'idrogeno è infatti costituito solo da acqua. Tuttavia, l'idrogeno è un vettore energetico e, come tale, deve essere prodotto a partire da una fonte energetica primaria. Attualmente, la maggior parte dell'idrogeno viene prodotto da reforming di metano e da altri derivati di combustibili fossili. Questi processi di reforming emettono in atmosfera anidride carbonica, annullando così i benefici ambientali dell'utilizzo dell'idrogeno. Diversamente, sistemi energetici che utilizzano idrogeno prodotto a partire da fonti rinnovabili possono essere considerati CO₂-neutrali e quindi a ridotto impatto ambientale.

Pertanto, l'energia elettrica da fonti rinnovabili, quando disponibile in eccedenza rispetto alle richieste della rete, può essere utilizzata per produrre idrogeno attraverso elettrolisi dell'acqua. In questo caso l'im-

magazzinamento dell'energia elettrica avviene in forma di energia chimica con efficienze di conversione molto elevate. Anticipiamo che il costo dell'idrogeno prodotto mediante elettrolisi è per la maggior parte dato da quello dell'elettricità e, quindi, è conveniente produrre idrogeno in questo modo quando si dispone di energia elettrica di basso costo. Tuttavia, la diffusione su larga scala dell'impiego dell'idrogeno nel breve-medio termine necessita della messa a punto di tecnologie sicure ed affidabili per il suo trasporto, immagazzinamento, distribuzione ed utilizzo. In attesa dello sviluppo di una tale piattaforma tecnologica, può essere conveniente trasformare l'idrogeno in combustibili ed altri composti organici per l'utilizzo dei quali sono già disponibili tecnologie affidabili.

L'impiego di idrogeno e di anidride carbonica è stato proposto da diversi autori per produrre idrocarburi ed alcoli, quali ad esempio metano, metanolo etc. [2-4]. In questi processi, la CO_2 viene utilizzata come vettore energetico per legare l'idrogeno prodotto da fonti rinnovabili in composti organici. L'obiettivo di questi lavori è quello di segregare la CO_2 in modo da ottemperare al protocollo di Kyoto riguardo la sua riduzione.

In un brevetto del 2007 Capriccioli *et al.* utilizzano idrogeno ottenuto da fonti rinnovabili per produrre metano attraverso reazione con CO_2 (reazione di Sabatier) [2]. Un processo simile è stato recentemente oggetto di sperimentazione nell'ambito di una collaborazione tra il Fraunhofer Institute for Wind Energy & Energy System Technology ed il Center for Solar Energy and Hydrogen Research Baden-Württemberg. Martin *et al.* hanno ipotizzato la cattura ed il recupero dell'anidride carbonica dall'atmosfera, la produzione di idrogeno a partire dall'idrolisi dell'acqua e quindi la reazione di idrogeno ed anidride carbonica per produrre combustibili ed altri prodotti organici su larga scala (idrocarburi, alcoli etc.) [3]. Più recentemente un'azienda britannica, la Air Fuel Synthesis di Stockton-on-Tees, ha studiato la produzione di benzina usando anidride carbonica ed idrogeno prodotto mediante elettrolisi dell'acqua: il progetto prevede in futuro per l'elettrolisi dell'acqua di utilizzare fonti rinnovabili di energia, ad esempio vento e maree [4].

Tutti i processi precedentemente descritti presentano, come principale svantaggio, quello di richiedere correnti di alimentazione di anidride carbonica sufficientemente concentrata per poter operare in modo efficiente. Ciò può essere ottenuto attraverso processi preliminari di concentrazione dell'anidride carbonica atmosferica, oppure utilizzando l'anidride carbonica proveniente da impianti termici o da altri processi industriali, previa separazione da altri gas. Entrambi questi trattamenti di concentrazione o separazione incidono molto sui costi dei processi complessivi limitandone l'applicazione.

Per ovviare a questi inconvenienti è stato recentemente proposto l'utilizzo dell'idrogeno da fonti rinnovabili per la gassificazione del carbone in metano [5].

Il carbone è, tra le fonti fossili, quella più largamente disponibile: le riserve stimate, a seconda degli scenari di crescita dell'economia, superano comunque le centinaia di anni. Tuttavia, le recenti politiche ambientali limitano l'impiego della combustione diretta del carbone, che è carat-

terizzato da un elevato impatto ambientale in quanto, tra i combustibili fossili, il carbone emette una maggior quantità di CO_2 a parità di energia prodotta.

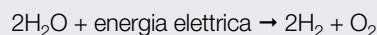
In alternativa alla combustione diretta, la gassificazione di carbone in metano mediante l'utilizzo di idrogeno prodotto da rinnovabili presenta alcuni vantaggi, quali:

- l'immagazzinamento dell'energia rinnovabile (eolico, solare) che tipicamente è disponibile con grande variabilità;
- lo sfruttamento delle ingenti riserve di carbone esistenti;
- la disponibilità per il metano di una piattaforma tecnologica già largamente diffusa e ben provata per il suo immagazzinamento, trasporto, distribuzione ed utilizzo.

In alcune sue varianti il processo proposto prevede anche la produzione di grandi quantità di ossigeno che può essere valorizzato per impieghi industriali e per processi energetici (i.e. ossi-combustione caratterizzata da elevata efficienza e ridotto impatto ambientale).

Produzione di idrogeno mediante elettrolisi

L'elettrolisi dell'acqua avviene quando una corrente elettrica continua è fatta passare tra due elettrodi immersi in una soluzione acquosa (i.e. soluzioni concentrate di idrossido di potassio o di acido solforico) e separati tra loro da particolari materiali (diaframmi o separatori). Questo processo dà luogo alla decomposizione elettrolitica dell'acqua secondo la reazione globale:



Si producono così separatamente gas di elevata purezza: idrogeno al catodo ed ossigeno all'anodo. Sulla base di considerazioni di carattere termodinamico e cinetico, è possibile evidenziare l'effetto di alcuni parametri operativi che contribuiscono ad incrementare l'efficienza del processo elettrolitico [6-8].

L'aumento della temperatura produce un effetto positivo sul funzionamento del sistema sia per la diminuzione di corrente da applicare alla cella elettrolitica, sia per una sensibile diminuzione delle sovratensioni elettrodiche e delle cadute ohmiche. Allo stesso tempo, valori elevati di temperatura causano seri problemi legati alla corrosione dei materiali ed all'evaporazione della soluzione, richiedendo quindi celle pressurizzate. Un altro parametro importante è la densità di corrente che dipende essenzialmente dalla natura dei materiali elettrodici e che determina la dimensione degli elettrodi, fattore che rappresenta il contributo principale in relazione al costo dell'elettrolizzatore stesso. Inoltre, per ridurre la tensione applicata, aumentare l'efficienza del processo e quindi la produzione di idrogeno si possono utilizzare sulla superficie degli elettrodi dei rivestimenti catalitici che consentono la ricombinazione rapida dell'idrogeno sulla superficie dell'elettrodo, aumentando la velocità di reazione. Un'ultima considerazione riguarda la pressione di reazione. Anche se il suo incremento non porta grandi variazioni alla tensione da applicare all'elettrolizzatore, operando in pressione si riduce o si elimina la necessità di uno stadio di compressione meccanica a valle dell'elettrolizzatore

Tab. 1 - Caratteristiche degli elettrolizzatori commerciali

Tecnologia	Elettrolizzatori alcalini		Elettrolizzatori a polimero solido (SPE)	Elettrolizzatori ad alta temperatura (HTE)
	Elettrolizzatori alcalini convenzionali (EAT)	Elettrolizzatori alcalini avanzati (EAHCD)		
Stadio di sviluppo	Unità di grande scala commerciali	Unità da laboratorio e prototipi	Unità da laboratorio e prototipi	Unità molto piccole da laboratorio
Tensione di cella [V]	1,84-2,25	1,50-3,00	1,00-2,00	0,95-1,30
Densità di corrente [A/cm ²]	0,13-0,25	0,20-2,00	0,25-2,00	0,30-1,00
Temperatura [°C]	70-90	90-145	80-150	920-1.000
Pressione [atm]	1-30	Fino a 40	Fino a 40	Fino a 30
Catodo	Acciaio, acciaio inossidabile o nichel	Nichel, nichel attivato cataliticamente	Foglio di fibra di carbonio porosa con uno strato di Pt catalizzatore	Nichel
Anodo	Nichel	Nichel, nichel attivato cataliticamente	Titanio poroso con uno strato di catalizzatore	Ni-NiO o Perovskite (LaNiO ₃ , LaMnO ₃ etc.)
Separatore: materiale e resistenza per unità di superficie [Ω/cm ²]	Amianto 1,2-1,7	A base di amianto (sotto i 100 °C), teflon legato, KTi e polibenzimidazolo 0,5-0,7	-	-
Elettrolita	25-35% KOH	25-35% KOH	Membrana di Nafion	Solido: Y ₂ O ₃ -ZrO ₃
Efficienza di cella	77-80%	80-90%	85-90%	>90%
Consumo di energia [kWh/Nm ³ (H ₂)]	4,3-4,9	3,8	-	<3,8

stesso. Questo comporta una semplificazione di impianto ed un aumento della sua efficienza. Allo stesso tempo, però, pressioni elevate rendono difficoltosi la separazione ed il contenimento dei gas oltre a generare problemi di corrosione ed infragilimento dei materiali metallici.

Rispetto ai processi tradizionali di produzione di idrogeno (i.e. reforming), gli impianti di elettrolisi presentano i seguenti vantaggi: operano con poche parti in movimento, sono poco ingombranti, non sono inquinanti, la loro manutenzione è piuttosto ridotta ed, infine, i prodotti di reazione, idrogeno ed ossigeno, vengono separati fisicamente durante il loro sviluppo agli elettrodi. Tuttavia, nonostante le buone prestazioni finora raggiunte, gli elettrolizzatori sono oggetto di ricerca e sviluppo al fine soprattutto di diminuirne i costi, di aumentarne l'efficienza e la capacità di lavorare in condizioni di alimentazione intermittente (tipica ad esempio degli impianti eolici e fotovoltaici) [7, 8].

Gli elettrolizzatori attualmente disponibili sul mercato, le cui caratteristiche sono riportate nella Tab. 1, possono essere suddivisi nelle seguenti categorie [9-16]:

- *elettrolizzatori alcalini tradizionali (EAT)* caratterizzati da concentrazione della soluzione elettrolitica alcalina (solitamente KOH) che va dal 20 al 30% in peso, pressioni tipicamente comprese tra 1 e 30 bar, efficienze fino all'80% e temperature operative tra 70 e 100 °C, in modo da assicurare un buon compromesso tra conducibilità dell'elettrolita ed effetti di corrosione [9];

- *elettrolizzatori alcalini avanzati ad alte densità di corrente (EAHCD)* che sfruttano il sensibile aumento di conducibilità elettrica dell'elettrolita (pari a circa il 2-3% per ogni °C) con la temperatura [10]. In confronto agli elettrolizzatori alcalini tradizionali, la densità di corrente è stata incrementata compatibilmente con la diminuzione della tensione di cella, aumentando così il rendimento del sistema. In questo modo, inoltre, si diminuiscono

i costi di investimento e si ottiene un significativo risparmio di energia elettrica a parità di idrogeno prodotto;

- *elettrolizzatori a polimeri solidi (SPE)* o a membrana che rispetto agli elettrolizzatori alcalini presentano numerosi vantaggi: maggiore sicurezza ed affidabilità per l'assenza di elettroliti liquidi corrosivi, una notevole compattezza, semplicità progettuale, operativa e di manutenzione, possibilità di lavorare ad elevate densità di corrente. Un problema è rappresentato dai materiali impiegati (platino, membrane a scambio ionico) che contribuiscono sensibilmente al costo finale del sistema, mentre un notevole vantaggio è rappresentato dalla consolidata esperienza nel campo delle celle a combustibile polimeriche, sistemi molto simili agli SPE sia in termini di materiali che di tecnologia;

- *elettrolizzatori ad alta temperatura (HTE)*: i vantaggi dell'elettrolisi ad alta temperatura includono la maggiore efficienza ottenibile e l'utilizzo di un elettrolita solido ceramico (conduttore di ioni ossigeno) che non è corrosivo e che non provoca problemi di perdite liquide o gassose. La tecnica HTE richiede quindi sia la disponibilità di una fonte di calore ad alta temperatura (800-1.000 °C) che l'utilizzo di materiali e tecniche di fabbricazione costosi. Anche per questa tecnologia, comunque, sono necessari grandi progressi prima di arrivare alla fattibilità commerciale, ma un incentivo risiede nel fatto che il rendimento medio è prossimo al 95%.

Concludendo, l'elettrolisi alcalina avanzata (EAHCD) è quella con il maggior potenziale per un'immediata commercializzazione su vasta scala, poiché non è richiesto alcuno sforzo di sviluppo radicale rispetto alla

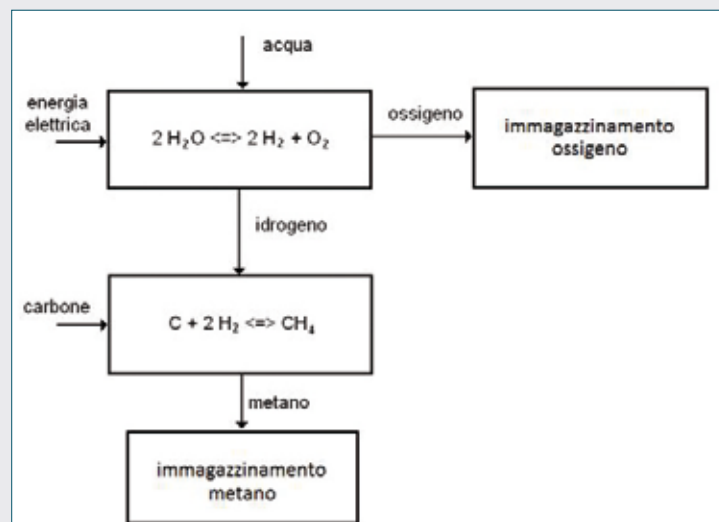


Fig. 1 - Schema generale del processo di idro-gassificazione del carbone

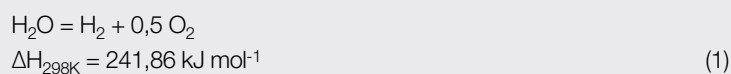
tecnologia di elettrolisi alcalina convenzionale in quanto il processo è simile ed è potenzialmente applicabile alla produzione industriale attuale. Ricordiamo infatti che la chiave della tecnologia consiste nel far operare le celle a temperatura superiore ai 100 °C per migliorarne l'efficienza, cercando allo stesso tempo di minimizzare i problemi dovuti ai fenomeni corrosivi.

La tecnologia HTE è molto interessante dal punto di vista del rendimento energetico, qualora si disponga di energia termica ad alta temperatura, pur richiedendo l'impiego di materiali ceramici particolari.

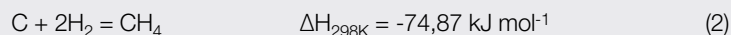
Infine, gli elettrolizzatori a membrana polimerica o a polimero solido (SPE), pur presentando buone prestazioni anche ad elevati valori di densità di corrente, una buona affidabilità e ad essere preferibili per la minor carica corrosiva e la maggiore modularità, presentano un costo di investimento ancora troppo elevato e la necessità di alimentazione con acqua ultrapura. Per il momento quindi si tratta di apparecchiature adatte principalmente alla produzione di idrogeno ed ossigeno puri per usi di laboratorio o militari [15, 16].

Descrizione del processo

Nella sua configurazione di base il processo che viene proposto utilizza una cella elettrolitica per la produzione di idrogeno ed un reattore per la produzione di metano nel quale l'idrogeno reagisce con carbone (reazione di idrogassificazione). L'idrogeno è prodotto per elettrolisi dell'acqua attraverso la reazione:

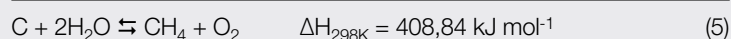
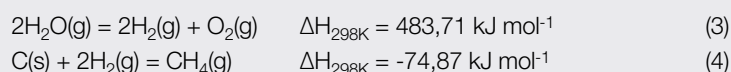


La reazione di idrogassificazione del carbone è la seguente:



Questa reazione è favorita da basse temperature (reazione esotermica) e da alte pressioni. Ad esempio a 300-400 °C e operando a 10 atm la conversione termodinamica dell'idrogeno è di circa il 98%.

Lo schema di reazioni riferito al trattamento di una mole di carbone è quindi:



Lo schema del processo è rappresentato in Fig. 1. L'idrogeno è prodotto ad alta pressione (ad esempio 10 atm) dall'elettrolisi dell'acqua e quindi

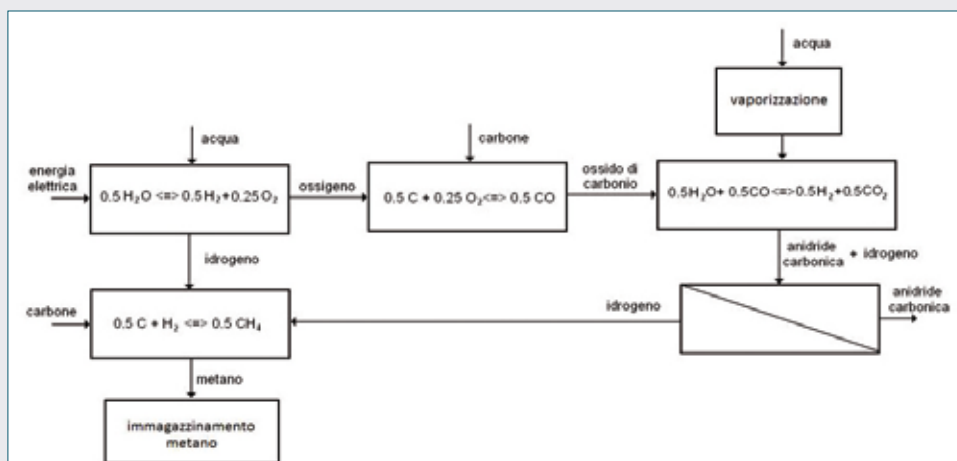


Fig. 2 - Schema del processo di idro-gassificazione del carbone in combinazione con la reazione di WGS

direttamente inviato nel reattore di gassificazione che opera a 300-400 °C. La reazione è leggermente esotermica per cui non è necessario prevedere la necessità di scambio termico.

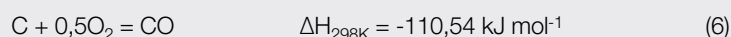
Con riferimento alla stechiometria delle reazioni esposte e considerando il consumo di una mole di carbone e di due moli di acqua, si producono una mole di metano ed una di ossigeno.

L'ossigeno prodotto dall'elettrolisi dell'acqua (eq. 3) in grande quantità possiede una purezza >99%. Si tratta di un prodotto di reazione costoso che potrebbe essere impiegato in altri processi industriali. In alternativa, sono state considerate alcune varianti al processo base nelle quali l'ossigeno prodotto dall'elettrolisi viene utilizzato per l'ossidazione (parziale o totale) del carbone.

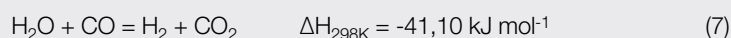
Combinazione con reazione di water gas shift

Il processo nella sua configurazione di base può essere modificato al fine di ridurre i consumi di energia elettrica, introducendo la combustione parziale di parte del carbone per ottenere CO e la successiva reazione di water gas shift (WGS) per produrre in questo modo una parte dell'idrogeno necessario per la idro-gassificazione del carbone.

Con riferimento allo schema di Fig. 2, si procede alla elettrolisi di 0,5 moli di acqua. L'ossigeno prodotto dalla elettrolisi viene impiegato per la ossidazione parziale del carbone:



L'ossido di carbonio così prodotto viene utilizzato per produrre anidride carbonica ed idrogeno attraverso la reazione WGS:



L'idrogeno (1 mole) proveniente dalla WGS può essere separato dall'anidride carbonica tramite processi molto diffusi e ben provati (Pressure Swing Adsorption, membrane etc.) e quindi produce altre 0,25 moli di metano mediante idro-gassificazione del carbone. Lo schema di reazioni riferito al trattamento di una mole di carbonio è quindi:

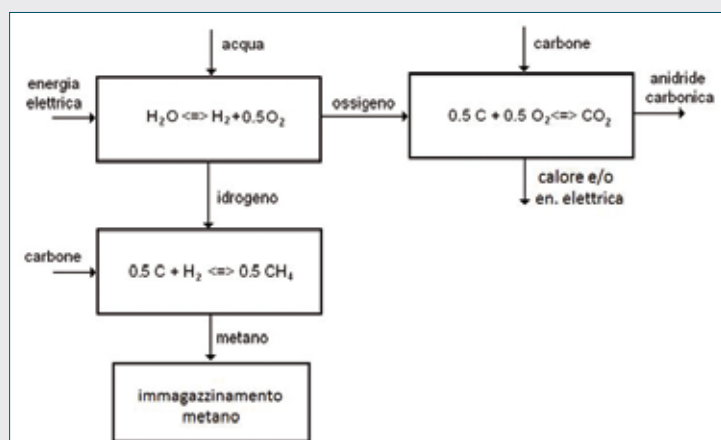
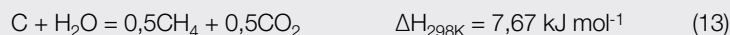
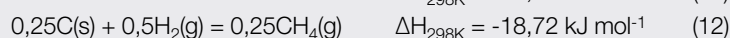
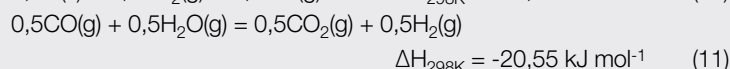
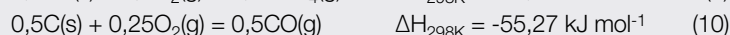
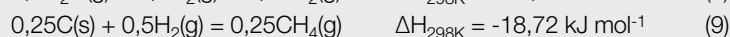
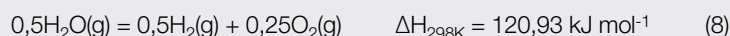


Fig. 3 - Schema del processo di idro-gassificazione del carbone in combinazione con la reazione di ossi-combustione

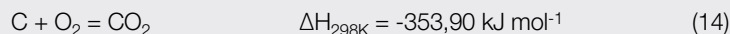


Nel caso di impiego di una mole di carbonio, dall'elettrolisi di 0,5 moli di acqua si producono 0,5 moli di metano e come sottoprodotto si ottengono 0,5 moli di anidride carbonica.

Quindi rispetto al processo base, si ha un minor consumo di elettricità ed un maggior impiego di carbone (utilizzo di 2 moli di C per produrre 1 mole di metano) anche se si rende necessaria la separazione dell'idrogeno dalla CO_2 .

Combinazione con ossi-combustione

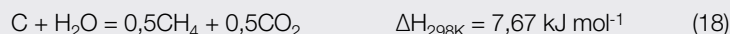
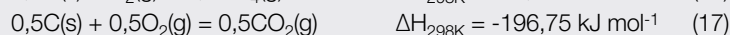
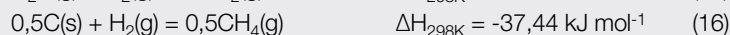
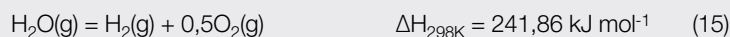
In questa variante alla configurazione di base, come rappresentato in Fig. 3, l'ossigeno prodotto dall'elettrolisi viene utilizzato per la ossi-combustione diretta del carbone:



Questo processo fortemente esotermico permette di raggiungere elevate temperature e quindi elevati rendimenti se utilizzato in impianti termoelettrici per la produzione di energia elettrica.

A differenza della combustione tradizionale in aria, il prodotto di reazione della ossi-combustione è costituito da anidride carbonica pura. Utilizzando questa variante del processo si evita il rilascio di emissioni gassose costituite da altri inquinanti quali gli ossidi di azoto e si rende possibile la segregazione dell'anidride carbonica stessa applicando processi di "carbon capture and storage".

Lo schema di reazioni riferito al trattamento di una mole di carbonio è in questo caso:

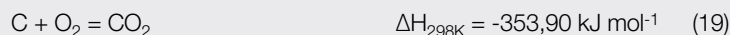


Il processo complessivo è lo stesso del caso descritto al punto precedente (combinazione con WGS) tuttavia in questo caso per 1 mole di carbonio è necessaria l'elettrolisi di 1 mole di acqua mentre si producono ancora 0,5 moli di metano e come sottoprodotto 0,5 moli di anidride carbonica. Come nel caso precedente, rispetto al processo base si ha un maggior impiego di carbone (utilizzo di 2 moli di C per produrre 1 mole di metano). Inoltre, il calore prodotto mediante la reazione di ossi-combustione può essere utilizzato per produrre energia elettrica con efficienza più elevata rispetto alla combustione con aria. L'energia elettrica così prodotta può parzialmente coprire le richieste di elettricità della elettrolisi. Infine, l'anidride carbonica prodotta dalla ossi-combustione ha un elevato grado di purezza e non richiede successivi passaggi per la sua purificazione.

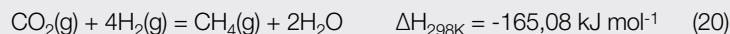
Combinazione con ossi-combustione e reazione di Sabatier

Il processo riportato al punto precedente può essere modificato convertendo in metano attraverso la reazione di Sabatier l'anidride carbonica proveniente dalla ossi-combustione.

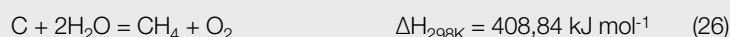
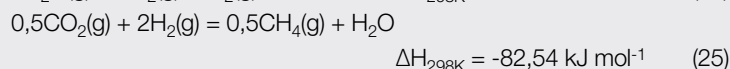
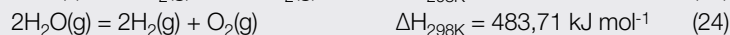
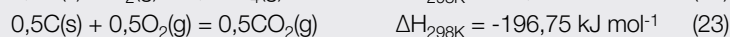
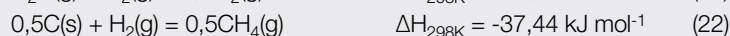
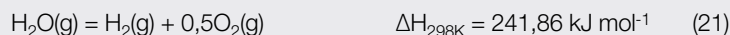
Con riferimento allo schema di Fig. 4, l'ossigeno prodotto dalla elettrolisi viene utilizzato per la ossi-combustione di una prima quantità di carbone:



Come nel processo al punto precedente, in questo caso dall'elettrolisi di una mole di acqua si ottiene: a) idrogeno che è usato per la gassificazione del carbone e b) ossigeno che insieme ad altro carbone è impiegato in una reazione di ossi-combustione. Quindi, l'idrogeno prodotto dall'elettrolisi di due moli di acqua reagisce con l'anidride carbonica proveniente dalla ossi-combustione che produce ulteriore metano secondo la reazione di Sabatier:



Lo schema di reazioni riferito al trattamento di una mole di carbonio è in questo caso:



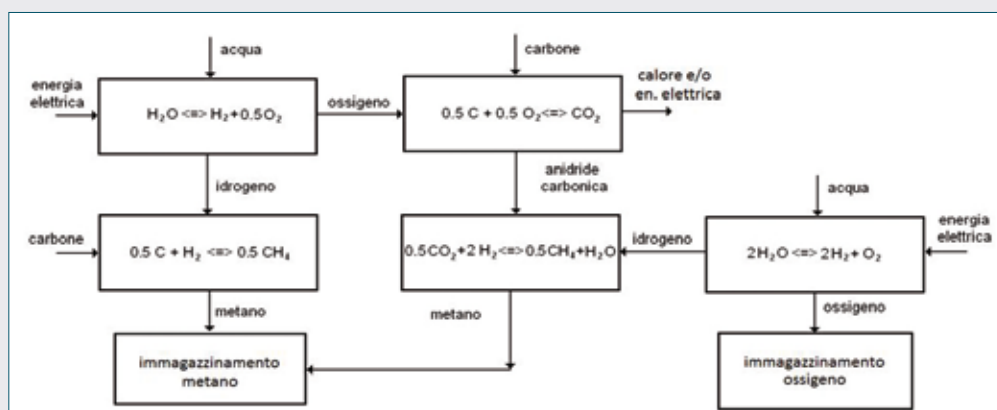


Fig. 4 - Schema del processo di idro-gassificazione del carbone in combinazione con la reazione di ossi-combustione e la reazione di Sabatier

Il processo complessivo è lo stesso del caso generale, tuttavia in questo caso per 1 mole di carbonio è necessaria l'elettrolisi di 3 moli di acqua mentre si producono ancora 1 mole di metano ed 1 mole di ossigeno. In questo caso, si ha quindi un elevato consumo di elettricità che può essere parzialmente compensato dall'energia elettrica prodotta come descritto al punto precedente.

Esempio di applicazione: idro-gassificazione del carbone del Sulcis

La zona meridionale della Sardegna presenta alcuni requisiti interessanti per lo sfruttamento dei processi di gassificazione del carbone descritti precedentemente:

- presenza del bacino carbonifero del Sulcis;
- elevata ventosità;
- esistenza di un distretto industriale da riqualificare (impianti ex-Alcoa, centrale elettrica di Portovesme).

Il distretto minerario del Sulcis produce carbone di basso valore commerciale e potenzialmente molto inquinante per l'elevato tenore di zolfo e ceneri [17]. Storicamente la produzione di carbone annua è stata molto variabile: la capacità produttiva che potrebbe arrivare fino a 1,9 milioni di t/anno attualmente è limitata a circa 300.000 t/a di carbone utilizzate dalla centrale di Portovesme. Ad oggi, le attività minerarie del Sulcis rischiano di essere chiuse in assenza di tecnologie in grado di valorizzarne il carbone prodotto. La seconda caratteristica della zona sud-occidentale della Sardegna è la presenza di elevati valori di ventosità, tra i più alti in Italia come mostrato in Fig. 5 [18]. Inoltre, la Sardegna ha raggiunto nel 2011 una produzione annua di energia elettrica da impianti eolici di oltre 1.000 GWh con una potenza installata superiore a 900 MW [19].

Sempre in prossimità del Sulcis vi sono gli impianti ex-Alcoa che producevano alluminio mediante elettrolisi di criolite ad alta temperatura (950-980 °C) che potrebbero essere riconvertiti per realizzare elettrolizzatori ad idrogeno del tipo HTE ad alto rendimento. Inoltre, si potrebbero utilizzare per la ossi-combustione gli impianti, opportunamente adeguati, della centrale di Portovesme che già utilizza il carbone del Sulcis.

Si avrebbero così vantaggi ambientali derivanti dalla riduzione quantitativa e qualitativa delle emissioni inquinanti: come visto, la ossi-combustione è

per i quattro processi considerati è compatibile con quella prodotta dagli impianti eolici attualmente attivi (900 MW) ed, anzi, lascia spazio ad un utilizzo anche maggiore del carbone del Sulcis in previsione di future ulteriori installazioni eoliche.

Il contenuto in peso di carbonio del carbone del Sulcis è stato considerato del 60% con riferimento alla Tab. 3, comprendendo il valore riportato per il C (53,17%) più un contributo dato dal contenuto in idrogeno (3,89%) [17].

L'analisi economica che viene riportata considera solo i costi relativi ai consumi di materie prime e di energia. Per quanto riguarda il costo della energia elettrica, è stato considerato il valore di 40 €/MWh che può essere riferito alle due seguenti situazioni:

- utilizzo di energia dalla rete elettrica locale solo nelle fasce orarie "a basso costo";

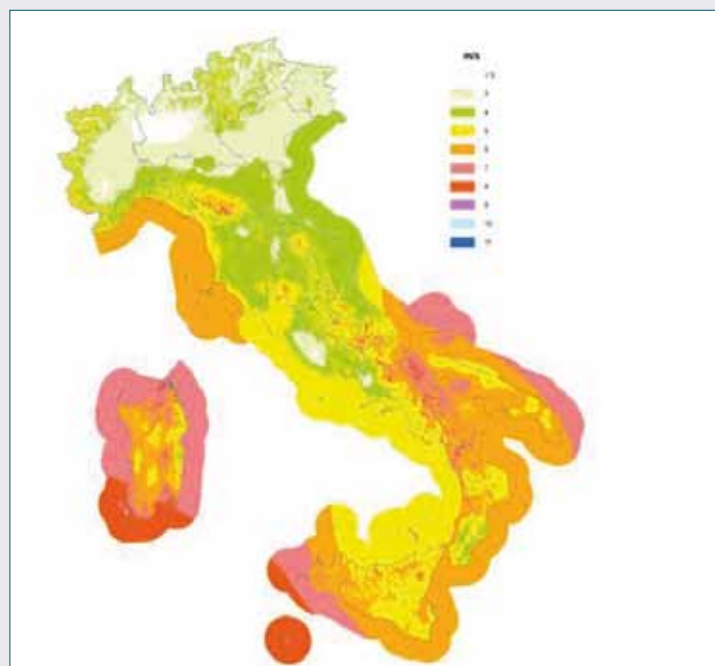


Fig. 5 - Mappa della ventosità in Italia (a 76 m s.l.t./s.l.m., fonte RSE, Ricerca sul Sistema Energetico): in prossimità del Sulcis sono riportati valori del vento di 7-8 m s⁻¹ [18]

Tab. 2 - Bilanci di materia ed energia per il trattamento di 300.000 t/a di carbone del Sulcis

	H ₂ prodotto x10 ⁶ Nm ³ /a	CH ₄ prodotto x10 ⁶ Nm ³ /a	O ₂ prodotto x10 ⁶ Nm ³ /a	elettricità richiesta (da rete) GWh/a	potenza elettrica richiesta MW
processo base	673	336	336	3.300	382
con WGS	168	168	-	825	95,5
con ossi-combustione	336	168	-	1.430	165
ossi-combustione e reazione di Sabatier	1.010	336	336	4.730	547

- utilizzo di energia elettrica da impianti eolici in qualsiasi fascia oraria considerando gli incentivi attualmente previsti per questa forma di energia rinnovabile.

Il prezzo zonale medio per la Sardegna nel 2011 è stato di 79,93 €/MWh [20]. In generale, tale prezzo può oscillare significativamente nel corso della giornata per cui è stato analizzato il prezzo MGP, i.e. il valore cosiddetto di "mercato del giorno prima" che permette di vendere o acquistare energia elettrica per il giorno successivo. A titolo di esempio è stata considerata la settimana 17-23 settembre 2012: in questo caso i valori MGP sono stati nell'intervallo 40-120 €/MWh [21]. Pertanto, il prezzo di elettricità di 40 €/MWh è compatibile con l'ipotesi di utilizzare energia elettrica nelle fasce orarie più economiche. Il costo dell'energia elettrica da eolico a prescindere dalla fascia oraria può essere invece valutato come segue. L'associazione di categoria dei produttori di energia eolica (ANEV) considera necessaria una remunerazione di 150-180 €/MWh per garantire il ritorno economico degli investimenti in impianti eolici [22]. Tali valori si abbassano a 115-145 €/MWh nel caso di ridotte spese per le interconnessioni alla rete elettrica. Il decreto del Ministero dello Sviluppo Economico DM 6 luglio 2012 prevede, oltre a specifici incentivi per le connessioni alla rete elettrica, una tariffa incentivante di 135 e 127 €/MWh per impianti di taglia compresa tra 1.000-5.000 MW e sopra 5.000 MW, rispettivamente. Quindi, un prezzo di 40 €/MWh, o anche inferiore, si può considerare realistico per l'energia elettrica prodotta in Sardegna da impianti eolici localizzati in prossimità del distretto del Sulcis.

Il costo del carbone del Sulcis è stato stimato pari a 65 €/t, mentre il costo del metano è stato valutato in 0,20 €/Nm³, infine quello dell'ossigeno in 0,25 €/Nm³. Inoltre, si ipotizza una resa del 30% per la produzione di energia elettrica mediante ossi-combustione di carbone con l'ossigeno prodotto dall'elettrolisi.

Per quanto riguarda gli elettrolizzatori sono stati considerati due casi:

- elettrolizzatori alcalini convenzionali (EAT) con consumo di energia di 4,9 kWh/Nm³_{H₂} (rendimento 77%);
- elettrolizzatori ad alta temperatura (HTE) con consumo di energia di 3,5 kWh/Nm³_{H₂} (rendimento 95%).

L'utilizzo di elettrolizzatori alcalini convenzionali (EAT) già disponibili per applicazioni industriali

di grande scala, quale quella considerata in questo studio, fa riferimento ad uno scenario molto realistico, mentre l'uso di elettrolizzatori ad alta temperatura (HTE) potrebbe essere praticabile a medio-termine.

I risultati delle valutazioni economiche sono riportati nelle Tab. 4 e 5 rispettivamente per i casi di elettrolizzatori alcalini convenzionali ed

elettrolizzatori ad alta temperatura. Questa analisi mette in evidenza che il bilancio economico dei processi proposti è fortemente dipendente dal costo dell'elettricità (e quindi indirettamente dall'efficienza degli elettrolizzatori utilizzati) e dalla possibilità di commercializzare tutto l'ossigeno prodotto. Come visto in precedenza, il prezzo di elettricità di 40 €/MWh è realistico per il mercato elettrico della Sardegna con riferimento alle fasce orarie "a basso costo" oppure al caso di impianti eolici incentivati.

In generale, risultano vantaggiosi il processo base e la variante con ossi-combustione+Sabatier, nel caso in cui si possa vendere tutto l'ossigeno prodotto dall'elettrolisi. Sotto quest'ultima ipotesi il processo base risulta significativamente remunerativo per il caso di elettrolizzatori HTE, mentre in caso contrario (impossibilità di trovare un mercato per l'ossigeno) le varianti con WGS e con ossi-combustione sono le meno sfavorevoli. Infatti, questi due processi sono caratterizzati da minori richieste di energia elettrica e non producono ossigeno la cui commercializzazione di quantitativi su larga scala potrebbe essere difficoltosa. In particolare, il processo che prevede la combinazione con ossi-combustione potrebbe essere attuato con minori modifiche della centrale di Portovesme (che già utilizza il carbone del Sulcis), realizzandone un efficace miglioramento dell'efficienza energetica ed una riduzione dell'impatto ambientale.

Tab. 3 - Composizione del carbone Sulcis [17]

Analisi immediata (% peso)	
Carbonio fisso	32,60
Materia volatile	38,58
Ceneri	17,31
Umidità	11,51
Analisi elementare (% peso)	
Carbonio	53,17
Idrogeno	3,89
Zolfo	5,98
Azoto	1,29
Ossigeno	6,75
Cloro	0,10
Ceneri	17,31
Umidità	11,51
PCI (MJ/kg)	20,5-21,5

Conclusioni

Il carbone è la fonte fossile più largamente disponibile: le riserve stimate ammontano a diverse centinaia di anni. Tuttavia, le recenti politiche ambientali limitano l'impiego del carbone, che è caratterizzato da un elevato impatto ambientale. D'altra parte, una sempre più larga diffusione delle fonti rinnovabili necessita della disponibilità di adeguati sistemi per l'accumulo energetico.

In questo studio le energie rinnovabili sono impiegate per produrre idrogeno mediante elettrolisi. L'idrogeno viene poi utilizzato per produrre metano mediante gassificazione del carbone. Rispetto ai sistemi studiati per l'immagazzinamento delle rinnovabili (pompaggio di acqua in bacini idrici, compressione di aria in cavità sotterranee, supercapacitori, batterie etc.), il processo proposto è caratterizzato da un rendimento elevato e dall'utilizzo di tecnologie ben provate ed affidabili (elettrolisi dell'acqua, trattamento del carbone, WGS, ossi-combustione, produzione di metano che è facilmente utilizzabile ed

Tab. 4 - Analisi dei costi nel caso di utilizzo di elettrolizzatori alcalini convenzionali

	Ricavo CH ₄ M€/a	Ricavo O ₂ M€/a	Costo carbone M€/a	Costo elettricità M€/a	Ricavi/costi
processo base	67,6	84,1 (-)*	19,5	132	1,00 (0,44)*
con WGS	33,6	-	19,5	33	0,64
con ossi-combustione	33,6	-	19,5	57,2	0,44
ossi-combustione + Sabatier	67,3	84,1 (-)*	19,5	189	0,73 (0,32)*

* Tra parentesi il caso in cui non venga venduto l'ossigeno prodotto dalla elettrolisi

Tab. 5 - Analisi dei costi nel caso di utilizzo di elettrolizzatori ad alta temperatura

	Ricavo CH ₄ M€/a	Ricavo O ₂ M€/a	Costo carbone M€/a	Costo elettricità M€/a	Ricavi/costi
processo base	67,6	84,1 (-)*	19,5	94,1	1,33 (0,59)*
con WGS	33,6	-	19,5	23,5	0,78
con ossi-combustione	33,6	-	19,5	38,2	0,58
ossi-combustione + Sabatier	67,3	84,1 (-)*	19,5	132	0,99 (0,44)*

* Tra parentesi il caso in cui non venga venduto l'ossigeno prodotto dalla elettrolisi

eolica e rinnovabile in generale) in metano utilizzando il carbone (una fonte energetica più inquinante).

Questo processo ed alcune sue varianti sono stati studiati per l'area del Sulcis che presenta una serie di caratteristiche favorevoli per la sua applicazione. In questa zona della Sardegna infatti troviamo:

- un importante bacino carbonifero da valorizzare;
- a maggiore ventosità in Italia che rende vantaggiosi gli impianti eolici;

- un bacino industriale in crisi (ex-Alcoa) la cui riconversione si adatta bene alle specifiche richieste degli impianti necessari all'attuazione dei processi studiati. Un'analisi economica preliminare ha evidenziato che il processo può essere vantaggiosamente applicato al distretto del Sulcis utilizzando energia elettrica delle fasce orarie "a basso costo" oppure energia elettrica da impianti eolici incentivati, in accordo alle recenti normative. Per analogia, il processo proposto potrebbe essere applicato anche ai distretti minerari delle regioni del centro-nord Europa dove gli impianti eolici sono largamente diffusi.

immagazzinabile). Inoltre, il processo proposto presenta un elevato consenso pubblico in quanto permette di veicolare energia pulita (i.e. energia

Bibliografia

- [1] H. Ibrahim *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, **12**, 1221.
- [2] A. Capriccioli, S. Tosti, Processo per l'utilizzazione di fonti energetiche rinnovabili mediante conversione di anidride carbonica in metano, domanda di brevetto per invenzione industriale n. RM2007A000433 del 09.08.2007 - Attestato di brevetto n. 0001379185 del 30.08.2010.
- [3] F.J. Martin, W.L. Kubic, Green Freedom, A concept for producing carbon-neutral synthetic fuels and chemicals, Report LA-UR-07-7897, Los Alamos Laboratory, Nov. 2007.
- [4] www.airfuelsynthesis.com
- [5] S. Tosti, A. Pizzuto, Processo per la produzione di metano da carbone, domanda di brevetto per invenzione industriale n. RM2012A000665 del 27.12.2012.
- [6] A. Pozio, A. Cemmi, *Chimica e Industria*, 2010, **12**, 108.
- [7] JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition, NBS, Washington, 1971.
- [8] B.V. Tilak *et al.*, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris *et al.* (Eds.), Plenum Press, New York, 1981.
- [9] H. Wendt, H. Plzak, *Karntechnik*, 1991, **56**(1), 8.
- [10] J. Divisek, in *Electrochemical Hydrogen Technologies*, H. Wendt (Ed.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990.
- [11] P. Millet *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996, **21**(2), 87.
- [12] K. Sundmacher *et al.*, *Catalysis Today*, 2005, **104**, 185.
- [13] S.A. Grigor'ev *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2006, **31**, 171.
- [14] P. Millet *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 1989, **19**, 162.
- [15] W. Smith, *Journal of Power Sources*, 2000, **86**, 74.
- [16] S.A. Grigor'ev, V.I. Porembskii, *Chemical and Petroleum Engineering*, 2004, **40**(9-10), 606.
- [17] C. Bassano, P. Deiana, Analisi e modellazione di processi di gassificazione con CO₂, Report Ricerca Sistema Elettrico RSE/2009/200.
- [18] Eolico, Rapporto Statistico 2009, GSE Gestore Servizi Elettrici.
- [19] www.terna.it/default/Home/SISTEMA_ELETTTRICO/statistiche/dati_statistici.aspx
- [20] Relazione annuale 2011, Gestore Mercato Elettrico
- [21] www.mercatoelettrico.org/It/Statistiche/ME/DatiSintesi.aspx
- [22] Testo dell'audizione dell'ANEV presso la Commissione 10^a - Industria, commercio, turismo del Senato della Repubblica riguardante: La nuova Strategia Energetica Nazionale per un'energia più competitiva e sostenibile, ANEV - Associazione Nazionale Energia del Vento, Roma 9 Ottobre 2012.

ABSTRACT

Production of Methane via Coal Hydro-Gasification and Exploitation of Renewable Energies

A process aimed at the exploitation of both coal reserves and renewable energies has been studied. It produces hydrogen from wind or solar and, then, methane via coal hydro-gasification. A preliminary economic analysis demonstrated the applicability of such a process to the Sulcis coalfield in Sardinia.