

LE ALTERNATIVE AL METANO CHE ARRIVA CON I GASDOTTI DALL'ESTERO. Nota 6 - Produzione di metano con H₂ verde per idrogenazione di CO₂ fossile

Carlo Giavarini^a, Ferruccio Trifirò

^aEsperto del Consiglio Superiore dei Lavori Pubblici (LLPP)
per il gas naturale e gli idrocarburi

Il sequestro della CO₂ (ad esempio dai processi industriali) è un approccio fondamentale per mitigare l'impatto con l'ambiente. Resta però il problema di utilizzare le grandi quantità di CO₂ che si rendono così disponibili; la sua idrogenazione (con idrogeno verde) risulta essere la miglior via per "rigenerare" gli idrocarburi combustibili che l'hanno generata. Negli ultimi anni sono stati fatti notevoli progressi in questo campo, al fine di trasformare la CO₂ in idrocarburi, come il metano o in altri composti (es. metanolo). La trasformazione in metano può aiutare a ridurre il fabbisogno di questo gas, che siamo costretti ad importare dall'estero. Anche l'Italia ha avviato alcuni progetti su questo tema.

In cinque note precedenti sono state analizzate varie alternative al metano che arriva con i gasdotti: impiego dei rigassificatori [1]; produzione di biometano per digestione anaerobica [2]; stoccaggio del metano in strutture geologiche sotterranee [3]; produzione di biometano da rifiuti legnosi [4]; produzione di biometano per idrogenazione di bio-CO₂ con H₂ verde [5]. In questa nota si considera la produzione di metano ottenuto per idrogenazione con idrogeno verde (a sua volta ottenibile utilizzando i surplus di energia rinnovabili), della CO₂ emessa da industrie che utilizzano combustibili fossili o da vulcani, o comunque recuperata dall'atmosfera.

La cattura della CO₂ è un metodo importante per mitigare l'impatto con l'ambiente. Questo approccio però introduce il problema di utilizzare notevoli quantità di CO₂, che prima non ha mai avuto grandi impieghi industriali; la sua idrogenazione risulta essere la miglior via per "rigenerare" gli idrocarburi combustibili. Notevoli progressi sono stati fatti negli ultimi anni per convertire la stabile molecola della CO₂ a prodotti con un singolo atomo di carbonio (C1), come metano, metanolo, acido formico, ecc. La CO₂ quindi da inquinante può diventare una risorsa.

Ancora per molti anni il metano costituirà una fonte energetica importante per l'industria e per i privati ed è quindi fondamentale incrementare la produzione nazionale. Ottenere metano per idrogenazione della CO₂ è una strategia per limitare le emissioni di CO₂, per risolvere in parte il problema del trasporto e stoccaggio dell'idrogeno, e anche una via per immagazzinare chimicamente l'energia prodotta in eccesso da fonti rinnovabili [5]. Vari studi sono stati dedicati negli ultimi anni alla idrogenazione catalitica della CO₂ e sono state sviluppate internazionalmente varie iniziative sperimentali [6, 7]. Particolarmente studiati sono stati i catalizzatori (Fig. 1), fondamentali per la

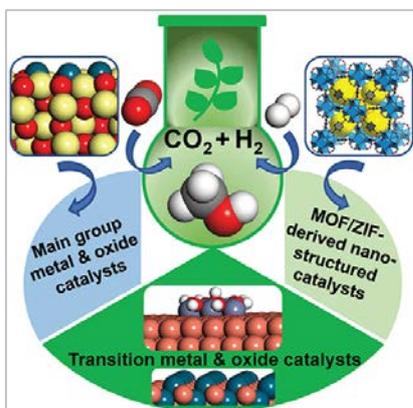


Fig. 1 - Lo sviluppo dei catalizzatori per l'idrogenazione della CO₂

idrogenazione a metano [8-10]. Sulla catalisi eterogenea per l'idrogenazione sono state pubblicate molte *reviews*, che comprendono l'idrogenazione termica, elettrochimica e fotochimica [11].

Il primo problema in questa strategia è la cattura della CO₂ dai fumi e dall'aria, seguita dalla sua purificazione; il secondo aspetto è la sua idrogenazione, possibilmente a basso prezzo ed eventualmente a bassa pressione. Pur esistendo varie altre tecnologie, quella storicamente più usata per la cattura della CO₂ è il "gas scrubbing", ovvero l'assorbimento in solventi chimici (ad esempio etanolammine); la CO₂ viene poi separata dal solvente, per essere successivamente purificata ed idrogenata. Questo processo presenta elevati consumi di energia; occorre quindi trovare delle soluzioni alternative, ovvero una diversa strategia energetica.

Nel seguito vengono presentate due iniziative, realizzate in Italia, per la produzione di metano tramite idrogenazione della CO₂ prodotta da fonti industriali o dall'atmosfera; vengono anche fornite notizie su alcuni progetti in corso di sviluppo.

Impianti sperimentali dimostrativi realizzati in Italia

La Fig. 2 riporta uno schema a blocchi semplificato di un tipico processo di idrogenazione della CO₂, che rientra nella definizione "Power to Gas", per trasformare il sistema energetico in

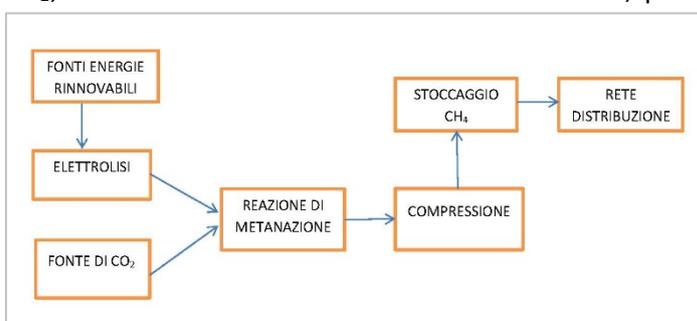


Fig. 2 - Schema generale della produzione di CH₄ per idrogenazione di CO₂



Fig. 3 - Livello di maturità tecnologica di un processo industriale



Fig. 4 - L'impiantino sperimentale Fenice di Enea

emissioni a zero gas serra. Considerando le tre principali fasi di sviluppo di un processo e cioè: 1) ricerche di base per verificare la fattibilità, 2) sviluppo tecnologico, 3) sviluppo operativo dei sistemi e dei sottosistemi, i due processi italiani di cui diamo notizia, si trovano (pur a diversi livelli) nello stadio due (Fig. 3).

Impianto "Fenice" di Enea (Casaccia, Roma)

Il 28/4/2014 Enea ha avviato, presso il Centro di ricerca della Casaccia (Roma) [12], un progetto sperimentale di sintesi del metano per idrogenazione con H₂ della CO₂ industriale; l'idrogeno può essere ottenuto per elettrolisi dell'acqua, utilizzando il surplus di energie rinnovabili (eolico e fotovoltaico). All'impianto è stato dato il nome "Fenice", ricordando il mitologico uccello dell'Araba Fenice che rinacque dalle proprie ceneri dopo la morte; ciò in analogia alla rigenerazione del residuo della combustione (la CO₂) che, dopo la "morte" del combustibile originale, è utilizzato per produrre un nuovo combustibile. La Fig. 4 mostra una foto dell'impiantino sperimentale Fenice; lo schema del processo è simile a quello mostrato in Fig. 2. La reazione di idrogenazione catalitica avviene a 200 °C, ad alta pressione, con un catalizzatore a base di Ni supportato su gamma Al₂O₃ [13] fornito dalla Basf; la produzione è di 0,25 M³/h di

metano. L'impianto è stato realizzato dopo sperimentazione su piccoli reattori in scala di laboratorio. Con riferimento alla Fig. 3, lo stadio di sviluppo è classificato al livello 4 dello sviluppo tecnologico. Non è prevista, in questa fase di sviluppo, la separazione e purificazione della CO₂ che viene alimentata all'impianto.

Impianto STORE&GO di Troia (Foggia)

Il 27 settembre 2018 [14, 15], nell'ambito del progetto UE STORE&GO (H2020), è stato inaugurato a Troia (Foggia), l'impianto dimostrativo di produzione di metano (in particolare di



Fig. 5 - L'impianto dimostrativo Store&Go di Troia



Fig. 6 - Vista parziale dell'impianto di Troia

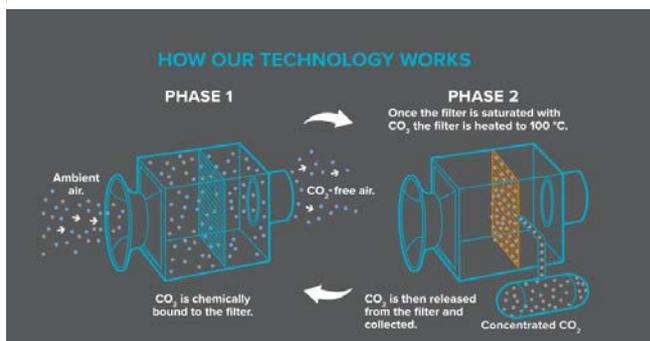


Fig. 7 - Schema concettuale della separazione di CO₂ dall'aria, nell'impianto di Troia

GNL), per idrogenazione di CO₂ con H₂ verde (Fig. 5, 6). L'azienda Hysytech ha realizzato la purificazione e la liquefazione del metano. Nell'impianto di Troia, la CO₂ viene catturata dall'atmosfera mediante assorbimento su filtri attivi; l'energia elettrica proviene da fonti rinnovabili, soluzione favorita dalla presenza di molti parchi eolici e fotovoltaici nel territorio. Il materiale filtrante è costituito da granulati porosi modificati con ammine, che legano la CO₂ in congiunzione con l'umidità nell'aria; una volta saturo di CO₂, il filtro viene riscaldato a circa 100 °C. La CO₂ rilasciata dal filtro viene raccolta come gas concentrato. L'aria priva di CO₂ è reimessa nell'atmosfera. Il dispositivo "Direct Air Capture" per la cattura della CO₂ e la sua liberazione è stato installato dalla azienda Climeworks (Fig. 7).

L'idrogenazione catalitica avviene all'interno di un reattore denominato Methamod [16] sviluppato dalla azienda francese Atmosstat. Esso consiste in un insieme di piastre reattive e di raffreddamento, contenenti un'alternanza di micro-canali riempiti con catalizzatore e di canali in cui circola un fluido termovettore; il loro rapporto superficie/volume è molto elevato (diverse migliaia di m²/m³). Con questo reattore di piccole dimensioni, la quantità di catalizzatore è molto bassa: 0,5 kg per Nm³/h di metano prodotto. Grazie alla integrazione dell'impianto di purificazione e liquefazione del metano

prodotto, la conversione in metano della CO₂ sequestrata è stata (durante la fase dimostrativa) del 99,5%; la conversione di H₂ era il 99,9%, mentre il metano, prodotto come GNL, aveva una concentrazione del 99%. Durante la fase dimostrativa, l'impianto ha operato in modo continuativo, completamente automatico e non presidiato.

Il 4 maggio 2019 è andato in onda un programma su TV7 a RAI Uno, dal titolo “Il mangia CO₂” [17] dove è stato presentato l’impianto di Troia e, in particolare, l’impianto di purificazione e micro-liquefazione a GNL realizzato da Hysytech.

Progetti proposti in Italia per la idrogenazione di CO₂ a metano

Si citano nel seguito alcuni progetti, ancora allo stato embrionale, proposti in Italia per la futura realizzazione di impianti che producono metano per idrogenazione, con idrogeno verde, della CO₂ emessa da impianti industriali che utilizzano combustibili fossili.

Progetto E-CO₂

È stato lanciato nel 2021 l’ambizioso progetto E-CO₂ finanziato dalla Regione Emilia-Romagna, dal Fondo Sviluppo e Coesione e dalla Unione Europea. ENEA Cross-Tec funge da capofila, probabilmente anche sfruttando l’esperienza maturata tramite il processo Fenice, sopra visto; i partner sono: Università di Bologna e Parma, Laboratorio Energia e Ambiente di Piacenza, oltre a varie Aziende regionali. Ripartito in 4 principali sezioni (Fig. 8), il progetto ha l’obiettivo di

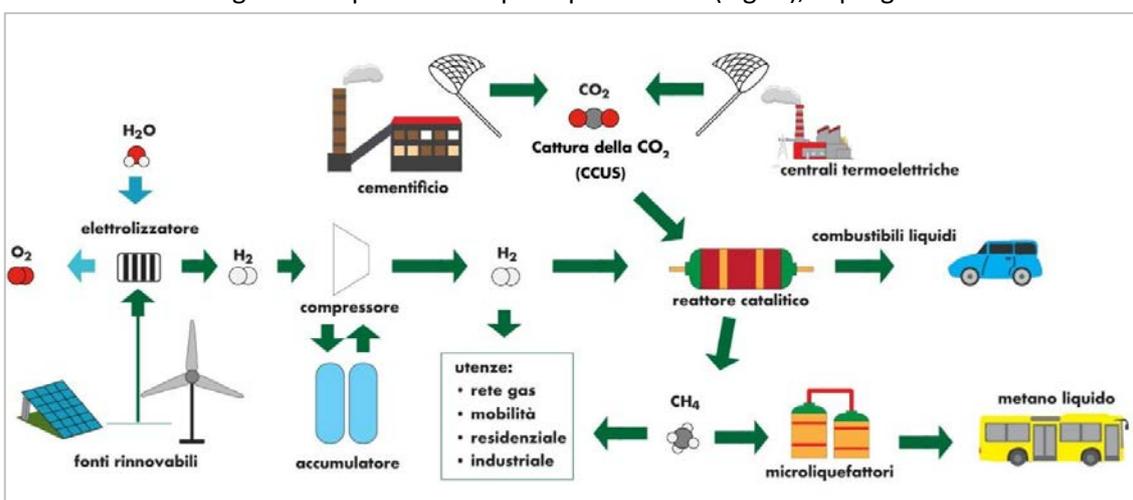


Fig. 8 - Progetto E-CO₂ della Regione Emilia Romagna

produrre metano per idrogenazione di CO₂ ricavata per separazione e cattura da fumi in siti industriali ad alta intensità energetica e di emissioni, come i cementifici; ciò utilizzando idrogeno verde prodotto da fonti rinnovabili [18]. I principali obiettivi sono: 1) fornire una stima, su scala regionale, della potenziale produzione di CO₂; 2) sperimentare prototipi, basati su tecnologie diverse, per la produzione di combustibili da CO₂ e H₂; 3) dimostrare la fattibilità tecnica ed economica dell’impiego di combustibili sintetici; 4) fare una modellazione tecnica ed economica delle tecnologie e dei processi relativi. Ciò in coerenza con la strategia regionale di specializzazione intelligente.

Si prevede di realizzare vari impianti distribuiti sul territorio e diversi laboratori tecnici per studiare le tecnologie da utilizzare; in particolare saranno considerati tre impianti diversi per l’elettrolisi dell’acqua e diversi reattori di idrogenazione, sulla base di reattori Sabatier con caratteristiche tecnologiche e dimensioni diverse.

Progetto SINBIO

Il progetto SINBIO “Sistemi INTEGRati di produzione e immissione in rete di BIOMETANO e gas sintetici da fonti rinnovabili” è finanziato dalla Regione Lazio e cofinanziata dalla Comunità Europea; è nato nel 2019 con vari Enti coinvolti [19]: Università degli Studi di Roma Tre (capofila), Università degli Studi di Roma “La Sapienza”, Università degli Studi della Tuscia, Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, Parco Scientifico e Tecnologico del Lazio Meridionale,

Società Gasdotti Italia SpA, Biosyn Srl (start-up), Azero CO₂ Srl. Il progetto prevede una serie di attività di ricerca industriale orientate ad analizzare le potenzialità e i problemi tecnici connessi all'immissione e stoccaggio di biometano e gas sintetici nelle reti di trasporto nazionali e della Regione Lazio. In particolare, prevede la realizzazione di un impianto pilota *power to gas* da laboratorio, estendibile al settore residenziale. Il metano, la cui produzione è solo uno degli obiettivi, sarà prodotto da CO₂ sequestrata da processi industriali e idrogenata con idrogeno verde, allo scopo di immagazzinare, sotto forma di metano, l'energia proveniente da fonti rinnovabili. Il progetto ha gli obiettivi di realizzare impianti di idrolisi per produrre idrogeno e di costruire un reattore catalitico a letto fisso per l'idrogenazione della CO₂.

Progetto Sotacarbo

La Sotacarbo (Società Tecnologie Avanzate Low Carbon SpA) attiva nel Sulcis (Cagliari), nel 2004 ha inaugurato un nuovo Centro Ricerche nella Grande Miniera di Serbariu a Carbonia, per progettare impianti industriali a basse emissioni di carbonio e promuovere ricerche sulle relazioni tra scelte energetiche e impatto su clima e ambiente. Con un'attività finanziata dal Ministero dello Sviluppo Economico, con i fondi della Ricerca di sistema elettrico a partire dal

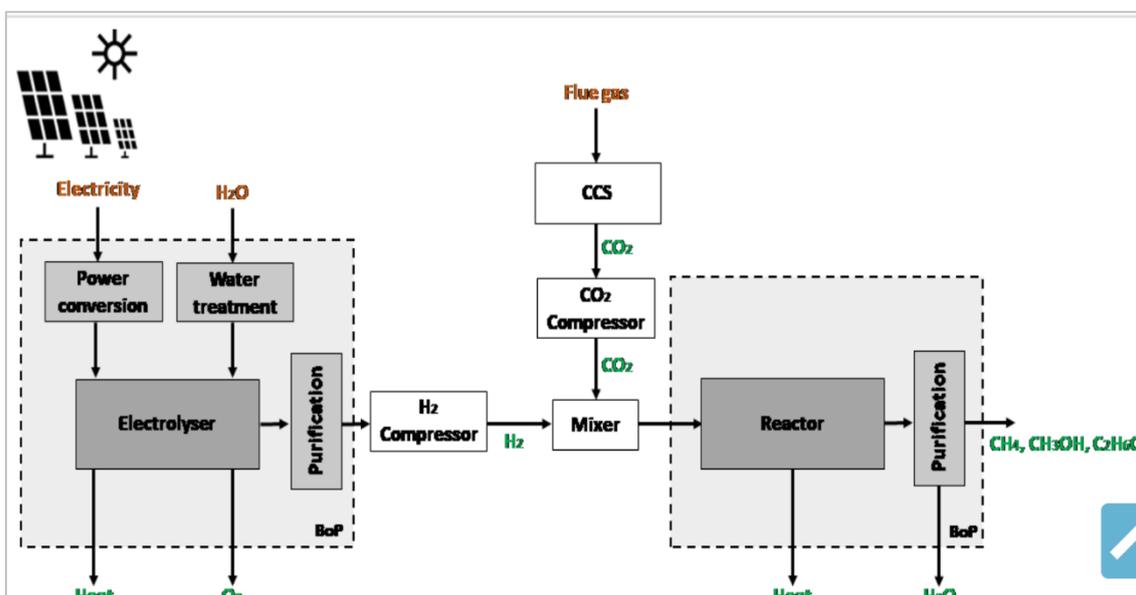


Fig. 9 - Schema del processo Sotacarbo (Sulcis)

2019, sta sviluppando la progettazione di un impianto *Power to Gas/Liquids* (P2G/L) per la produzione di metano (ma anche di metanolo e dimetiletere), mediante idrogenazione catalitica di CO₂. L'impianto sarà installato presso il Centro Ricerche Sotacarbo a Carbonia [20, 21]. Il metano sarà sintetizzato da CO₂ prodotta e separata da emissioni di impianti elettrici o industriali alimentati con combustibili fossili; la CO₂ verrà idrogenata con idrogeno verde ottenuto dal surplus di produzione elettrica da fonti rinnovabili (Fig. 9). Il 24 gennaio 2022 è iniziata la progettazione dell'impianto sperimentale P2G/L dedicato alla conversione della CO₂.

Il Progetto dell'Università di Bologna

Ricercatori del Dipartimento di Chimica Industriale Toso Montanari, dell'Università di Bologna, nel 2019 sotto la direzione del Prof. Francesco Basile hanno iniziato a lavorare su un progetto finanziato dalla Comunità Europea dal titolo "*Power to fuels: riduzione elettro-catalitica della CO₂ a metano ed alcoli*". Il progetto ha l'obiettivo di sviluppare un processo di riduzione elettrochimica della CO₂ per la sua trasformazione diretta a metano ed alcoli [22], con energia

elettrica prodotta da fonti rinnovabili. Con tale processo è possibile ottenere conversioni più elevate ed efficienze superiori rispetto a quelle derivanti dal processo convenzionale di elettrolisi per la produzione di idrogeno.

Conclusioni

Gli accordi di Parigi per la riduzione delle emissioni di gas serra, al fine di mitigare le conseguenze legate ad un eccessivo innalzamento della temperatura, hanno imposto una forte riduzione delle emissioni di CO₂ in atmosfera; la produzione di metano per idrogenazione della CO₂, dopo la cattura da impianti ad elevata intensità energetica (come per esempio i cementifici), con l'impiego di energia da fonti rinnovabili in *surplus*, è una tecnologia in grado di aiutare il raggiungimento di tali obiettivi. Anche l'Italia è sensibile a questi problemi, come dimostra l'esistenza di almeno due impianti dimostrativi per la trasformazione della CO₂ a metano, e il fiorire di altre iniziative progettuali.

Bibliografia

- [1] C. Giavarini, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2022, **9**(2), 4.
- [2] C. Giavarini, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2022, **9**(3), 4.
- [3] C. Giavarini, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2022, **9**(4), 4.
- [4] C. Giavarini, M. Livi, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2022, **9**(5), 4.
- [5] C. Giavarini, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2022, **9**(6), 4.
- [6] X. Su *et al.*, *Journal of Energy Chemistry*, 2016, **25**(6), 553.
- [7] G. Centi, S. Perathoner, *Catalysis Today*, 2009, **148**, 191.
- [8] W.K. Fan, M. Tahir, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9** (4) 105460.
- [9] N.H. Khadry, A.S. Alayyar *et al.*, *Catalysts*, 2022, **12**(3), 300.
- [10] J. Ashok, S. Pati *et al.*, *Catal. Today*, 2020, **356**, 471.
- [11] X. Jiang, X. Nie *et al.*, *Chemical Review*, 2020, **120**(15), 7984.
- [12] V. Barbarossa, R. Viscardi "Utilizzo della CO₂ per produzione di combustibili", Ricerca di Sistema Elettrico, Report RdS/PAR2014/251, sett. 2015.
- [13] P. Deiana, C. Bassano *et al.*, Brevetto RM 2013 000367.
- [14] <https://energycue.it/power-gas-impianto-storego-puglia-1/12765/.ok>
- [15] <https://energycue.it/power-gas-impianto-storego-puglia-2/12773/.ok>
- [16] [Metamod-Methanation Unit by Atmostat \(Energy-xprt.com\)](https://www.metamod.com/)
- [17] [Hysytech "Il Mangia CO₂" - L'impianto HYSYTECH di Bio-LNG. Programma TV 7 e RAI 1 del 4.5.19](#)
- [18] [Project - E-CO₂](#)
- [19] <https://www.uniroma3.it/terza-missione/innovazione-e-trasferimento-tecnologico/progetti-di-innovazione-ricerca-industriale-e-sviluppo/progetti-strategici-green-economy/>
- [20] [Progettazione dell'impianto pilota P2G/L - Sotacarbo SpA, Ricerca e sviluppo di energie pulite](#)
- [21] [Idrocarburi da CO₂: ora si può - Sotacarbo SpA, Ricerca e sviluppo di Energie pulite, marzo 2020.](#)
- [22] [Power to fuels: riduzione elettrocatalitica della CO₂ a metano ed alcoli, Università di Bologna \(unibo.it\)](#)