

# Ricerca di Sistema elettrico



Power to fuels: ottimizzazione dell'impianto  
P2G/L e sperimentazione a supporto

F. Dessì, M. Mureddu, L. Piroddi

**SOTACARBO**  
SUSTAINABLE ENERGY  
RESEARCH CENTRE



## Power to fuels: ottimizzazione dell'impianto P2G/L e sperimentazione a supporto

LA 2.23. Power to fuels: ottimizzazione dell'impianto Power to fuels (P2G/L) e sperimentazione a supporto

F. Dessì, M. Mureddu, L. Piroddi – Sotacarbo SpA

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *1.3 Progetto Integrato Tecnologie dell'Idrogeno*

Linea di attività: *2.23 Power to fuels: ottimizzazione dell'impianto Power to fuels (P2G/L) e sperimentazione a supporto*

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile del Work Package: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Mauro MUREDDU, SOTACARBO

Mese inizio previsto: 1

Mese inizio effettivo: 1

Mese fine previsto: 18

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di tecnologie Power to fuels per la decarbonizzazione di settori *hard-to-abate*".

Responsabile scientifico ENEA: Paolo DEIANA

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Alessandro ORSINI

Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte (ricercatori e tecnici di impianto): sig. A. Argiolas, dott. L. Atzori, ing. G. Cali, ing. A. Chirigu, ing. M. Fadda, ing. F. Ferrara, dott.ssa S. Lai, ing. A. Madeddu, ing. E. Maggio, sig. C. Manca, dott.ssa A. Masili, ing. P. Miraglia, ing. D. Multineddu, sig. S. Muntoni, ing. A. Orsini, ing. A. Pettinau, dott. G. Pettinau, sig. I. Puddu, ing. S. Sollai, sig. A. Vacca.

## Indice

1	Risultati attesi .....	4
1.1	Ottimizzazione dell'impianto prototipale P2G/L e messa a punto del processo di sintesi del metanolo. ....	4
1.2	Definizione del <i>layout</i> impiantistico, della composizione e della metodica di preparazione dei catalizzatori per effettuare lo <i>scale-up</i> per il processo di sintesi del metanolo. ....	4
1.3	Studio della possibile integrazione dell'impianto con tecnologie innovative, quali una sezione di cattura della CO <sub>2</sub> direttamente dall'aria e un elettrolizzatore AEM. ....	4
2	Risultati ottenuti .....	5
2.1	Ottimizzazione dell'impianto prototipale P2G/L e messa a punto del processo di sintesi del metanolo .....	5
2.2	Definizione del <i>layout</i> impiantistico, della composizione e della metodica di preparazione dei catalizzatori per effettuare lo <i>scale-up</i> per il processo di sintesi del metanolo .....	6
2.3	Studio della possibile integrazione dell'impianto con tecnologie innovative quali una sezione di cattura della CO <sub>2</sub> direttamente dall'aria e un elettrolizzatore AEM .....	6
3	Prodotti attesi .....	8
4	Prodotti sviluppati .....	9
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati .....	10
5.1	Parte tecnica.....	10
5.2	Parte economica .....	10
6	Sintesi delle attività svolte .....	12
7	Dettaglio delle attività svolte .....	13
7.1	Interventi di ottimizzazione dell'impianto P2G/L e sperimentazione a supporto .....	13
7.2	<i>Scale-up</i> di un catalizzatore per il processo di sintesi del metanolo .....	16
7.3	Integrazione dell'impianto P2G/L con tecnologie innovative .....	18
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte .....	24
9	Pubblicazioni scientifiche .....	25
10	Eventi di disseminazione .....	26

## Indice delle figure

Figura 7.1 - Ottimizzazione del sistema di regolazione di N <sub>2</sub> (sinistra) e particolare della nuova centrale di riduzione della pressione da 200 a 80-90 bar (destra). .....	14
Figura 7.2 - Installazione della pannellatura laterale fissa e mobile (in alto) e coperture sia in policarbonato che lamiera zincata (in basso). .....	14
Figura 7.3 - Nuova torcia dell'unità prototipale P2G/L. ....	15
Figura 7.4 - Schema del nuovo sistema di riscaldamento dell'olio diatermico dell'impianto P2G/L. ....	16
Figura 7.5 - Rappresentazione schematica delle configurazioni integrative dell'unità solid-DAC e dell'elettrolizzatore all'impianto pilota P2G/L. ....	18
Figura 7.6 - Rappresentazione schematica dei confini del sistema dell'analisi sull'unità solid-DAC e dell'elettrolizzatore integrati al reattore P2G/L. ....	19
Figura 7.7 - Contributi, in percentuale, alle categorie di impatto ambientale di un processo di cattura di 1 kg di CO <sub>2</sub> da un modulo solid-DAC. ....	20
Figura 7.8 - Contributi, in percentuale, alle categorie di impatto ambientale di un processo di produzione di 1 kg di H <sub>2</sub> da elettrolizzatore AEM. ....	21
Figura 7.9 - Contributi, in percentuale, alle categorie di impatto ambientale di un processo di produzione di 1 kg di H <sub>2</sub> da elettrolizzatore PEM. ....	21
Figura 7.10 - Confronto tra PEM e AEM nello scenario base. ....	22
Figura 7.11 - Confronto tra PEM e AEM nel loro scenario "best case" e con mix elettrico nazionale proiettato al 2050. ....	23

## Indice delle tabelle

Tabella 7.1. Condizioni operative dei test sperimentali. ....	17
Tabella 7.2. Conversione della CO <sub>2</sub> e distribuzione dei prodotti per i catalizzatori redox preparati da precursori idrotalcitici. ....	17

# 1 Risultati attesi

Le tecnologie *Power to fuels* non essendo ancora competitive dal punto di vista economico, richiedono ulteriori sforzi finalizzati all'efficientamento dei processi e all'abbattimento dei costi. La presente linea di attività si è posta come obiettivo primario, a seconda delle condizioni specifiche dell'applicazione, quello di sviluppare su taglia pilota nuove configurazioni impiantistiche, nuovi materiali, nuove modalità di gestione dei diversi processi e studiare possibili integrazioni con altre sezioni impiantistiche per rendere tali tecnologie sostenibili dal punto di vista economico, sociale e ambientale.

I risultati attesi come da capitolato vigente, sono i seguenti:

- 1.1 Ottimizzazione dell'impianto prototipale P2G/L e messa a punto del processo di sintesi del metanolo.
- 1.2 Definizione del *layout* impiantistico, della composizione e della metodica di preparazione dei catalizzatori per effettuare lo *scale-up* per il processo di sintesi del metanolo.
- 1.3 Studio della possibile integrazione dell'impianto con tecnologie innovative, quali una sezione di cattura della CO<sub>2</sub> direttamente dall'aria e un elettrolizzatore AEM.

## 2 Risultati ottenuti

L'attività condotta nell'ambito della LA 2.23, che ha riguardato i processi innovativi di riutilizzo dell'anidride carbonica e di accumulo dell'energia elettrica da fonti rinnovabili attraverso le tecnologie *Power-to-gas/liquids*, ha permesso il raggiungimento dei risultati programmati a inizio progetto. È generalmente riconosciuto che le tecnologie "*Power to fuels*" non sono ancora competitive dal punto di vista economico e richiedono ulteriori sforzi finalizzati all'efficientamento dei processi e all'abbattimento dei costi. In tale contesto la presente attività di ricerca ha consentito di sviluppare su taglia pilota nuove configurazioni impiantistiche, nuovi materiali, nuove modalità di gestione dei diversi processi e studiare possibili integrazioni con altre sezioni impiantistiche. Questo consente, e consentirà, un avanzamento per il miglioramento dell'efficientamento dei processi, soprattutto in vista della scalabilità dei processi e dei materiali.

Tutti gli obiettivi sono stati pienamente raggiunti e nei tempi stabiliti. Un'unica attività, relativa all'installazione del nuovo sistema di riscaldamento del fluido diatermico dell'impianto P2G/L, ha richiesto uno slittamento della chiusura della linea LA 2.23 (inizialmente prevista al mese 18) al mese 36. Nello specifico, l'installazione di questo nuovo sistema, essenziale solo per i processi a più alta temperatura quali la sintesi del metano, ha richiesto ulteriori modifiche impiantistiche che avrebbero rallentato la messa a punto del processo di sintesi del metanolo. Per tale motivo questa attività è stata posticipata per lasciare spazio allo sviluppo sperimentale degli altri processi.

Di seguito sono riportati i principali risultati ottenuti.

### 2.1 Ottimizzazione dell'impianto prototipale P2G/L e messa a punto del processo di sintesi del metanolo

Il prototipo sperimentale *Power to fuels* (P2G/L), la cui realizzazione presso la piattaforma pilota Sotacarbo è stata completata nel precedente triennio, è stato in modo soddisfacente sottoposto a diversi interventi di messa a punto e ottimizzazione, che sono risultati necessari al miglioramento delle prestazioni operative. A tal proposito sono state apportate migliorie di varia natura (impiantistiche, di protezione e sicurezza e degli ausiliari) che hanno avuto la finalità di ottimizzare alcune sezioni che – dai test preliminari effettuati in fase di commissioning – sono risultate particolarmente critiche. Inoltre, l'integrazione di alcuni componenti ha reso l'impianto ancora più flessibile e completamente indipendente. L'impianto è stato infine impiegato per la conduzione di test di idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> per la sintesi del metanolo ottenendo risultati gratificanti, utilizzati come base per il proseguimento della ricerca da condurre nella successiva linea di attività LA 2.24. Tutte le attività di modifica e/o integrazione sono state supportate con successo da specifiche prove sperimentali effettuate sull'impianto da banco XtL, anch'esso già disponibile presso il Centro Ricerche Sotacarbo. Tali prove di appoggio hanno permesso di verificare le condizioni ottimali di funzionamento di alcuni catalizzatori e analizzare alcuni aspetti particolari del processo (pretrattamento e riduzione del catalizzatore, gestione dell'esotermicità e disattivazione del catalizzatore), per ottimizzare le sperimentazioni nell'impianto P2G/L limitandole alle condizioni operative più significative per contenere sia i tempi che i costi.

## 2.2 Definizione del *layout* impiantistico, della composizione e della metodica di preparazione dei catalizzatori per effettuare lo *scale-up* per il processo di sintesi del metanolo

L'impianto da banco XtL è stato con successo impiegato per condurre diversi test catalitici di *screening* su svariati catalizzatori *home-made*, con l'obiettivo di individuare quelli a composizione ottimizzata. Ciò ha permesso di valutare, tra le altre cose, la bontà della ripetibilità della sintesi e la riproducibilità della performance catalitica di *batch* di sintesi differenti, fondamentali per riprodurre il catalizzatore selezionato in grandi quantità nel processo di *scale-up*.

È stato inoltre condotto lo studio che ha avuto il risultato finale di definire la metodologia di sintesi (semplice e riproducibile) e la composizione chimica (ottimizzata) di un sistema catalitico per la sintesi del metanolo a partire da CO<sub>2</sub>, per il successivo *scale-up* e per la realizzazione di test catalitici sull'impianto prototipale P2G/L (oggetto della LA 2.24 e della LA 2.25). L'approfondita conoscenza conseguita da Sotacarbo negli ultimi anni di ricerca sulla reazione di idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub>, sul tipo di legami chimici che si vogliono attivare e sui sottoprodotti termodinamicamente ottenibili, accompagnata dagli ottimi risultati ottenuti su sistemi idrotalcitici Cu/Zn/Al/Zr/Ce preparati con diverse composizioni e differenti rapporti molari, ha portato a individuare e selezionare la metodologia di sintesi mediante co-precipitazione a temperatura ambiente, opzione semplice e riproducibile per il passaggio di scala del catalizzatore.

## 2.3 Studio della possibile integrazione dell'impianto con tecnologie innovative quali una sezione di cattura della CO<sub>2</sub> direttamente dall'aria e un elettrolizzatore AEM

L'attività di ricerca è stata ulteriormente arricchita con lo studio relativo alla possibile integrazione dell'impianto P2G/L con una sezione di cattura della CO<sub>2</sub> direttamente dall'aria (DAC) e un elettrolizzatore per la produzione di idrogeno verde.

Considerando l'innovazione tecnologica, la maggiore modularità, le minori temperature in fase di adsorbimento/rigenerazione e preso atto delle capacità minime di cattura del DAC a solvente liquido e della sua economia di scala, l'attenzione è stata focalizzata sulla progettazione di massima di un impianto di cattura di CO<sub>2</sub> dall'aria a sorbente solido (solid-DAC). Oltre a un elettrolizzatore di tipo PEM, è stata così studiata la possibilità di inserire un ulteriore elettrolizzatore a membrana a scambio anionico (AEM).

La progettazione è stata accompagnata da un'analisi del ciclo di vita (*Life Cycle Assessment* - LCA) delle due tecnologie innovative, eseguite con il supporto del software SimaPro® con un approccio *cradle-to-gate* in cui si stabilisce una definizione dei confini del sistema analizzato che si conclude con l'ottenimento del prodotto finale. Lo scenario "*best case*" del processo DAC (*Direct Air Capture*) che contiene l'azione sinergica di tutti i parametri studiati nelle analisi di sensitività, ha evidenziato significativi miglioramenti nell'efficienza di cattura del carbonio, che passa dal 42.8% dello scenario base al 71.0%, con un dimezzamento delle emissioni nette, da 572 a 290 g di CO<sub>2</sub> per chilogrammo catturato. Questo è reso possibile dall'uso di calore di scarto privo di oneri ambientali, materiali sorbenti avanzati come la silice funzionalizzata con ammine e una drastica riduzione dei consumi energetici, fissati a 1,500 kWh termici e 500 kWh elettrici per tonnellata di CO<sub>2</sub> catturata. Proiettando lo scenario al 2050, la decarbonizzazione del mix elettrico consentirà di raggiungere un'efficienza di cattura pari al 90%, con emissioni residue di soli 100 g di CO<sub>2</sub> per chilogrammo catturato.

Questo dimostra il potenziale del DAC come soluzione chiave per la riduzione delle emissioni globali.

Per quanto riguarda la produzione di idrogeno, le tecnologie AEM e PEM mostrano vantaggi complementari. L'AEM si distingue per un'impronta ambientale ridotta nello scenario base, con prestazioni migliori rispetto al PEM in categorie come *human non-carcinogenic toxicity* (-12%), *mineral resource scarcity* (-17%) e *water consumption* (-15%), grazie all'utilizzo di materiali non nobili e al ridotto consumo di acqua di raffreddamento. Tuttavia, nello scenario "best case", la PEM supera la AEM, con una riduzione degli impatti ambientali derivata dalla maggiore maturità tecnologica, che include miglioramenti previsti come un aumento delle ore di funzionamento dello *stack* e una maggiore densità di corrente. Al 2050, con la piena decarbonizzazione del mix elettrico, la PEM mostra prestazioni migliori in quasi tutte le categorie, eccetto il consumo d'acqua, dove l'AEM rimane più efficiente.

#### Benefici per il sistema elettrico e per i suoi utenti

Le attività previste nella presente linea di ricerca sono state finalizzate allo sviluppo di tecnologie di generazione e accumulo che si collocano pienamente nella logica dei servizi di rete, a supporto dell'infrastruttura di rete indispensabile a garantirne la diffusione. Le soluzioni tecnologiche individuate vanno sinergicamente a contribuire alla sicurezza e alla stabilità del sistema elettrico italiano, con l'obiettivo di abbatterne sia i costi che le emissioni.

### 3 Prodotti attesi

I prodotti attesi sono rappresentati dal presente documento di sintesi e dal rapporto tecnico "*Power to fuels: ottimizzazione dell'impianto e sperimentazione a supporto. Report di dettaglio delle attività svolte*" (R2.23-1) nel quale sono riportate in modo più ampio le attività condotte nell'ambito della suddetta linea.

Non ci sono prodotti *hardware/software* attesi per la LA 2.23.

## 4 Prodotti sviluppati

I prodotti sviluppati sono rappresentati dal presente documento di sintesi e dal rapporto tecnico "*Power to fuels: ottimizzazione dell'impianto e sperimentazione a supporto. Report di dettaglio delle attività svolte*" (R2.23-1) nel quale sono riportate in modo più ampio le attività condotte nell'ambito della suddetta linea.

Non ci sono prodotti *hardware/software* attesi per la LA 2.23.

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

### 5.1 Parte tecnica

I risultati attesi, come da capitolato vigente della LA 2.23: *Power to fuels: ottimizzazione dell'impianto Power to fuels (P2G/L) e sperimentazione a supporto*, sono i seguenti:

- ottimizzazione dell'impianto prototipale P2G/L per i diversi processi;
- definizione del *layout* impiantistico, della composizione e della metodica di preparazione dei catalizzatori per effettuare lo *scale-up* per il processo di sintesi del metanolo;
- studio della possibile integrazione dell'impianto con tecnologie innovative, quali una sezione di cattura della CO<sub>2</sub> direttamente dall'aria e un elettrolizzatore AEM.

Tutti gli obiettivi sono stati raggiunti nei tempi stabiliti. Un'attività in particolare, relativa all'installazione del nuovo sistema di riscaldamento del fluido diatermico dell'impianto P2G/L, ha richiesto uno slittamento della chiusura della linea LA 2.23 (inizialmente prevista al mese 18) al mese 36. Nello specifico, l'installazione di questo nuovo sistema, essenziale solo per i processi a più alta temperatura quali la sintesi del metano, ha richiesto ulteriori modifiche impiantistiche che avrebbero rallentato la messa a punto del processo di sintesi del metanolo. Per tale motivo questa attività è stata posticipata per lasciare spazio allo sviluppo sperimentale degli altri processi. Lo slittamento dell'attività non ha influito in alcun modo sugli aspetti economici relativi alla linea di attività.

### 5.2 Parte economica

Per quanto concerne i costi relativi alla linea LA 2.23, le spese registrate a consuntivo sono complessivamente riepilogate nella tab. 5.1 dove, tra parentesi, si confrontano i valori di preventivo. In generale gli scostamenti esistenti possono considerarsi fisiologici sia per i costi del personale che per quelli di esercizio: è riportato, per completezza, il loro dettaglio.

Tabella 5.1 – Riepilogo costi relativi alla linea LA 2.23.

Sigla	Denominazione Linee attività	Periodo Riferimento	Ore di personale SOT/ACARBO	Personale (A) (k€)	Strumenti e attrezzature (B) (k€)	Costi di esercizio (C) (k€)	Acquisizione di competenze (D)	Collaborazioni di cobeneficiari (U)	TOTALE (k€)
LA 2.23	<i>Power to fuels: ottimizzazione dell'impianto P2G/L e sperimentazione a supporto</i>	(36 mesi)	9500 (9500)	320,82 (340,00)	0 (0)	146,62 (157,50)	0 (0)	0 (0)	467,43 (497,50)

in base al documento "Criteri di valutazione dei Piani triennali di realizzazione"

(A) include il costo del personale, sia dipendente che non dipendente

(B) include le attrezzature e le strumentazioni inventariabili, ad esclusivo uso del progetto e/o in quota di ammortamento

(C) include materiali e forniture, spese per informazione, pubblicità e diffusione

(D) include le attività con contenuto di ricerca commissionate a terzi, i.e. consulenze, acquisizioni di competenze tecniche, brevetti

(E) include le spese di trasporto, vitto e alloggio del personale in missione

(U) include le collaborazioni con istituzioni universitarie

Si riporta di seguito un dettaglio degli scostamenti rilevati, rispetto al progetto approvato.

- **Ore di Personale:**

Nessuna variazione

- **Costi Personale (A):**

Nella tab. 5.2 si riportano gli scostamenti dei costi del personale impegnato nel progetto.

Tabella 5.2 – Scostamento dei costi del personale impegnato nel progetto.

Sigla	DENOMINAZIONE OGGETTIVI	Personale (A) PREVENTIVO €	Personale (A) CONSUNTIVO €	Variazione (€)	GIUSTIFICAZIONI
LA 2.23	<i>Power to fuels: ottimizzazione dell'impianto P2G/L e sperimentazione a supporto</i>	<b>340.000,00</b>	<b>320.817,43</b>	<b>- 19.182,57</b>	Lo scostamento è dovuto principalmente all'inserimento di nuovo personale con costo orario inferiore rispetto a quello inizialmente previsto.

- **Costi di esercizio (C):**

Nella tab. 5.3 si riportano gli scostamenti registrati alla voce costi di esercizio (C).

Tabella 5.3 – Scostamenti registrati alla voce costi di esercizio (C)

Sigla	DESCRIZIONE COSTI ESERCIZIO	Costo PREVENTIVO (€)	Costo CONSUNTIVO (€)	Variazione di costo	GIUSTIFICAZIONI
LA 2.23	Consumabili, ottimizzazione impianto P2G/L	<b>157.500,00</b>	<b>146.616,75</b>	<b>- 10.883,25</b>	La differenza è dovuta all'importo effettivo di alcuni ordini inferiori rispetto al budget preventivato.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Di seguito è riportata una sintesi delle attività svolte nell'ambito della LA 2.23.

A seguito di una prima campagna sperimentale sul P2G/L, sono state effettuate delle modifiche impiantistiche che hanno riguardato:

- regolazione della pressione di adduzione gas;
- protezione dagli eventi atmosferici;
- installazione di una nuova torcia;
- implementazione di un nuovo sistema di riscaldamento.

Al fine di testare catalizzatori appositamente sintetizzati per la produzione di metanolo da idrogenazione della CO<sub>2</sub> in scala pilota, si è proceduto a:

- definire il *layout* dell'impianto;
- selezionare la metodica di sintesi;
- selezionare la composizione chimica cataliticamente più promettente.

Infine, è stata valutata la possibile integrazione dell'impianto P2G/L con una sezione di cattura diretta della CO<sub>2</sub> dall'aria con sorbenti solidi e con un'unità di elettrolisi dell'acqua con tecnologia a membrana PEM e AEM. Tale studio è stato corredato da un'analisi del ciclo di vita delle singole tecnologie.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

Nei seguenti paragrafi è riportata una descrizione dettagliata delle attività svolte nell'ambito della linea di attività LA 2.23. Nel presente triennio, si è proceduto a ottimizzare gli impianti esistenti, studiare la possibilità di *scale-up* di un catalizzatore "home-made" e valutare la possibilità di integrazione di nuove unità impiantistiche innovative.

### 7.1 Interventi di ottimizzazione dell'impianto P2G/L e sperimentazione a supporto

La prima macro-attività della LA 2.23 è stata incentrata sull'ottimizzazione del prototipo sperimentale P2G/L. La realizzazione dell'impianto P2G/L presso la piattaforma pilota Sotacarbo è stata completata nel precedente triennio. Si tratta di un impianto flessibile in grado di produrre 5 kg/h di prodotto finale (metanolo, DME, metano) e costituito da due differenti reattori (uno monotubolare e uno multitubolare). L'attività condotta nel precedente triennio della RdS si è conclusa con il *commissioning* e la messa in esercizio dell'impianto. Nell'ambito del presente piano triennale, in particolare nel corso dell'anno 2022, si è proceduto con l'esecuzione di una campagna sperimentale preliminare con utilizzo di catalizzatori commerciali. Tale campagna è stata finalizzata alla verifica del corretto funzionamento simultaneo di tutte le sezioni impiantistiche (unità di adduzione gas, reattori, sezione di ricircolo e di separazione dei prodotti, unità analitica) e in particolare alla valutazione della funzionalità a caldo del sistema di riscaldamento a olio diatermico e della corretta autoregolazione della temperatura in concomitanza con il realizzarsi della reazione esotermica. A seguito di questa campagna preliminare è emerso che alcune sezioni impiantistiche presentavano importanti criticità. Si è quindi proceduto, tra la fine del 2022 e il 2023, all'ottimizzazione dell'impianto P2G/L con una serie di interventi di seguito riassunti.

Il primo di questi ha riguardato la sezione di adduzione e alimentazione dei gas, anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), idrogeno (H<sub>2</sub>) e azoto (N<sub>2</sub>). La modifica principale ha riguardato l'aumento della pressione di invio di H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> all'impianto dagli iniziali 50 bar fino a 80-90 bar, al fine di ottimizzare i processi di produzione di metanolo e DME, entrambi favoriti alle alte pressioni. Per l'ottimizzazione sono state aggiunte delle centrali di riduzione della pressione dal valore di 200 bar (valore di stoccaggio in bombola) al valore di 80-90 bar. La Figura 7.1 mostra il sistema ottimizzato di adduzione gas.

L'unità prototipale P2G/L è localizzata all'esterno ed era inizialmente sprovvista di appositi sistemi anti-pioggia. Essendo presenti numerosi componenti elettronici e strumentazioni sensibili, il secondo intervento è stato focalizzato sull'implementazione di un sistema di protezione diretta dagli agenti atmosferici. A tal fine si è proceduto con la realizzazione di apposite pannellature laterali in policarbonato e coperture in lamiera zincata. La Figura 7.2 mostra l'intervento protettivo realizzato.

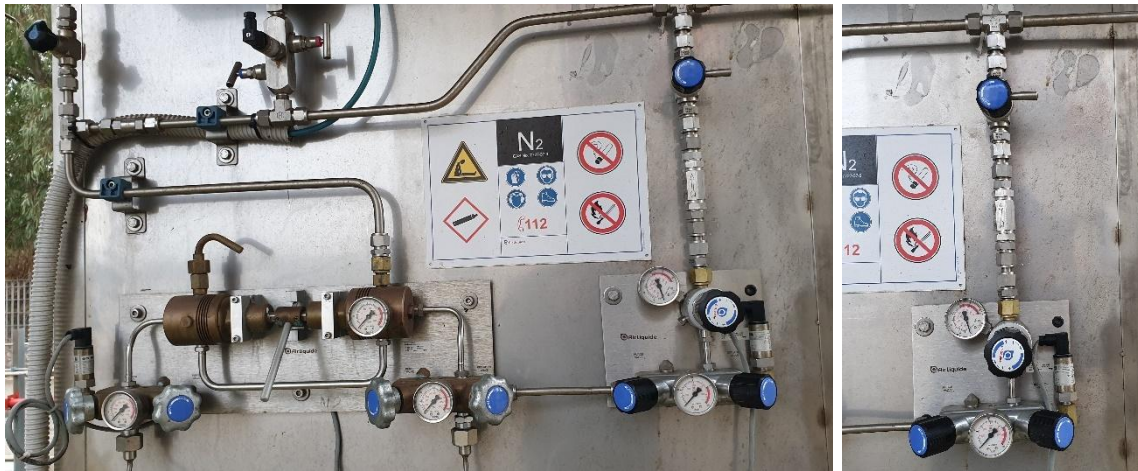


Figura 7.1 - Ottimizzazione del sistema di regolazione di N<sub>2</sub> (sinistra) e particolare della nuova centrale di riduzione della pressione da 200 a 80-90 bar (destra).



Figura 7.2 - Installazione della pannellatura laterale fissa e mobile (in alto) e coperture sia in policarbonato che lamiera zincata (in basso).

L'ulteriore intervento impiantistico ha riguardato l'installazione di una torcia dedicata alla combustione dell'H<sub>2</sub> non reagito e dei gas idrocarburici generati durante le prove sperimentali. Nel precedente triennio, infatti, si era deciso di utilizzare anche per il P2G/L una torcia già presente, dal 2006, presso la Piattaforma Pilota Sotacarbo e al servizio dell'impianto Faber. Nel 2022, a causa del *revamping* del suddetto impianto, è stato deciso di installare una nuova torcia esclusiva per l'impianto P2G/L, in modo da renderlo completamente indipendente. Il tipo di torcia individuata è del tipo "elevata", in cui il GPL viene bruciato tramite un terminale in cima alla torcia (*flare tip*). La Figura 7.3 riporta alcune immagini della nuova torcia installata.



Figura 7.3 - Nuova torcia dell'unità prototipale P2G/L.

Infine, uno degli aspetti più critici è risultato essere il sistema di riscaldamento con olio diatermico. In particolare, dalle prime sperimentazioni effettuate sull'impianto P2G/L, il raggiungimento delle temperature operative si è mostrato insoddisfacente sia dal punto di vista delle tempistiche che dal punto di vista dei valori effettivi. È stato osservato che, per raggiungere temperature operative di circa 250 °C, erano necessarie approssimativamente 5.5 h. Inoltre, nel testare la temperatura massima raggiungibile dall'olio, si è evinto che questa difficilmente riuscisse a portarsi al di sopra dei 350 °C. A tali temperature, infatti, le resistenze elettriche sono spinte a lavorare al pieno della loro potenza e la temperatura di film dell'olio raggiunge valori nell'intorno di 450 °C, che potrebbero causarne il cracking termico. Dal momento che la specifica di impianto prevedeva il raggiungimento di temperature operative fino ai 400 °C (necessarie per l'attivazione dei catalizzatori dedicati all'idrogenazione della CO<sub>2</sub> a metano) in tempi di circa 2 h, si può concludere che il sistema di riscaldamento deve necessariamente essere ottimizzato per garantire la piena funzionalità dell'impianto.

La potenza elettrica installata sul sistema di riscaldamento è pari a 11 kW. Tale potenza è erogata per mezzo di corde scaldanti, che sono però progettate per uso interno e, nella stagione fredda, l'umidità ha spesso causato fenomeni di dispersione. Inoltre, tali corde scaldanti vengono controllate da tre punti diversi dell'impianto. Tale configurazione complica la gestione e il controllo (nonché la manutenzione) del sistema di riscaldamento.

È stato quindi deciso di integrare all'impianto P2G/L un nuovo sistema di riscaldamento, caratterizzato da una potenza elettrica complessiva di 45 kW, con una densità di potenza erogata all'olio limitata a 1 W/cm<sup>2</sup>. Il nuovo riscaldatore ha un volume di circa 57 L e contiene 18 resistenze elettriche corazzate con curvatura ad U. In Figura 7.4 è riportato uno schema del nuovo sistema di riscaldamento installato al servizio dell'impianto P2G/L.

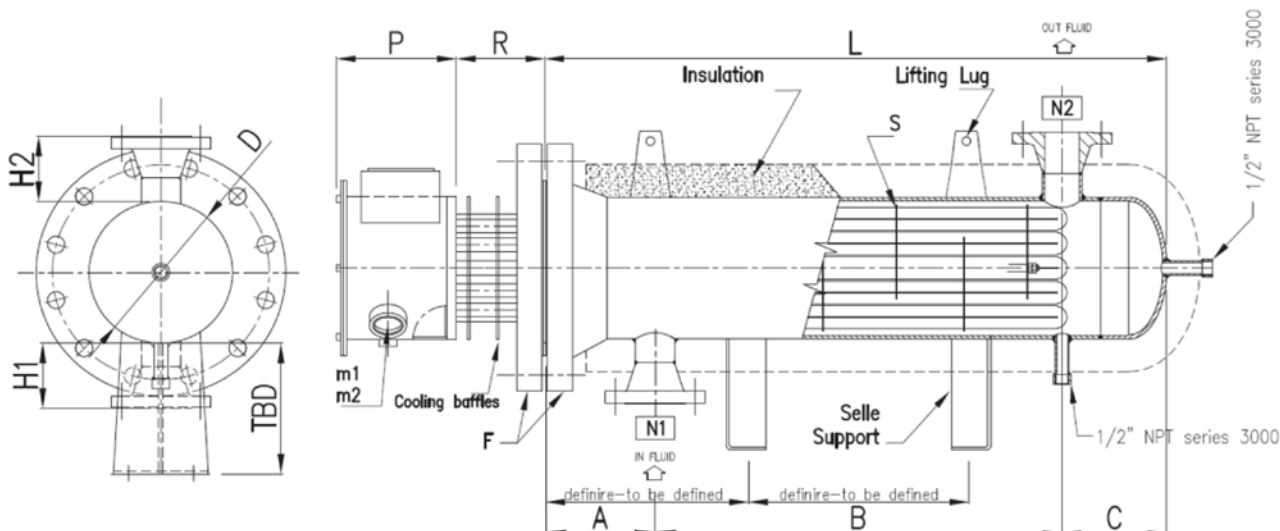


Figura 7.4 - Schema del nuovo sistema di riscaldamento dell'olio diatermico dell'impianto P2G/L.

## 7.2 Scale-up di un catalizzatore per il processo di sintesi del metanolo

Nell'ambito della presente macro-attività è stata esplorata la possibilità di sintetizzare e testare catalizzatori ottimizzati per il processo di produzione del metanolo mediante idrogenazione catalitica della  $\text{CO}_2$  sul reattore P2G/L. Nello specifico, è stato definito il *layout* dell'impianto, è stata selezionata l'opportuna metodica di preparazione che consenta di effettuare lo *scale-up* (oggetto della LA 2.24) ed è stato eseguito uno *screening* tra catalizzatori di diversa composizione chimica al fine di selezionare quello avente la performance catalitica più promettente. Per la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica dei sistemi catalitici ci si è avvalsi del supporto dei colleghi del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari (LA 2.25).

Dal punto di vista del *layout* impiantistico, si è optato per l'utilizzo del reattore multitubolare. Compatibilmente con i volumi di ogni singolo tubo ( $540 \text{ cm}^3$ ) e con le quantità ottenibili in fase di *scale-up* del catalizzatore, che sono state stabilite nell'ordine del chilogrammo, si è scelto di utilizzare solo alcuni tubi del multireattore. Considerata la densità stimata del catalizzatore finale e considerato il fatto che questo andrà miscelato con il materiale inerte, è stato previsto di servirsi di soli due tubi. Poiché la configurazione originaria prevedeva un funzionamento in parallelo dei singoli tubi sia lato gas che lato olio, per un uso efficiente del multitubo è stato così necessario apportare alcune modifiche alla configurazione originale per permettere di rendere "indipendenti" i singoli tubi, in modo da consentire l'utilizzo solamente di quelli su cui verrà caricato il catalizzatore. Tale modifica è stata effettuata tramite l'impiego di "dadi ciechi", ovvero delle "caps" con connessione *VCR Face Seal Fitting*.

Per quanto riguarda lo *scale-up* del catalizzatore, è stata individuata un'opportuna metodica di preparazione che fosse "semplice e riproducibile". La co-precipitazione, che consiste nell'ottenimento, per sottrazione di ioni  $\text{OH}^-$ , dell'idrotalcite partendo dai sali bivalenti e trivalenti dei cationi a pH alcalino, è stata la tecnica di preparazione selezionata nel presente studio: infatti, è possibile produrre notevoli quantità di materiale catalitico con grande flessibilità nell'impostazione dei parametri sperimentali per ottenere un catalizzatore con una composizione ben definita e dipendente dalla soluzione di partenza. Due serie di catalizzatori a base di rame, zinco, alluminio e zirconio, entrambe composte da quattro campioni ottenuti da idrotalciti, sono state sintetizzate presso i laboratori dell'Università di Cagliari e testate nel

reattore da banco XtL presente presso i laboratori Sotacarbo. Gli otto catalizzatori sono stati valutati in base alla loro performance catalitica in termini di conversione della CO<sub>2</sub> (XCO<sub>2</sub>), selettività al monossido di carbonio, al metanolo, al dimetiletere e agli idrocarburi più pesanti (SCO, SCH<sub>3</sub>OH, SDME e SCxHy), resa percentuale di metanolo (YCH<sub>3</sub>OH) e resa spazio-temporale di metanolo (STYCH<sub>3</sub>OH). Nella Tabella 7.1 sono riportati i principali parametri operativi applicati durante i test sperimentali.

Tabella 7.1 - Condizioni operative dei test sperimentali.

Parametri operativi	
Temperatura (°C)	250
Pressione (MPa)	3
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (mol/mol)	3
GHSV (NmL/(h g <sub>cat</sub> ))	12000

Tabella 7.2 - Conversione della CO<sub>2</sub> e distribuzione dei prodotti per i catalizzatori redox preparati da precursori idrotalcitici.

Nome prova	Composizione	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>SCH<sub>3</sub>OH</sub> (%)	Y <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (mol%)	STY <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (mg/g <sub>cat</sub> ·h)
2_1	CuZnAlZr_2:1:1:0	16.32	66.35	33.63	5.52	204.83
1_1	CuZnAlZr_2:1:0.9:0.1	17.36	68.55	31.43	5.57	206.51
2_2	CuZnAlZr_2:1:0.9:0.1	17.33	68.15	31.83	5.62	207.81
2_3	CuZnAlZr_2:1:0.8:0.2	17.27	72.30	27.69	4.81	178.27
1_2	CuZnAlZr_2:1:0.7:0.3	17.37	78.03	21.95	3.91	144.89
2_4	CuZnAlZr_2:1:0.7:0.3	16.27	79.81	20.16	3.29	121.74
1_4	CuZnAlZr_2:1:0.3:0.7	16.19	73.33	26.66	4.45	164.59

Per avere una migliore percezione dell'effetto del contenuto di zirconio sulla prestazione catalitica dei diversi catalizzatori, i risultati catalitici (conversione della CO<sub>2</sub>, selettività al metanolo e al CO, resa percentuale e resa spazio-temporale del metanolo) vengono riportati in Tabella 7.2, ordinati per contenuto di zirconio crescente. Da questa tabella sono stati esclusi il catalizzatore commerciale e il catalizzatore CuZnAlZr\_2:1:0.5:0.5. Alcuni di questi otto catalizzatori presentano la medesima composizione chimica (CuZnAlZr\_2:1:0.9:0.1 e CuZnAlZr\_2:1:0.7:0.3 sono state entrambe riprodotte due volte). Ciò ha permesso di valutare, tra le altre cose, la bontà della ripetibilità della sintesi e la riproducibilità della prestazione catalitica di batch di sintesi differenti, fondamentali per riprodurre il catalizzatore selezionato in grandi quantità nel processo di *scale-up*. Come si può osservare dai risultati ottenuti lo zirconio sembra avere l'effetto di abbassare la selettività al metanolo. Al contempo, un minimo contenuto di zirconio sembra invece aumentare la conversione della CO<sub>2</sub>. I catalizzatori di composizione chimica CuZnAlZr\_2:1:0.9:0.1 sono dunque quelli che mostrano la *performance* catalitica migliore, caratterizzata dalla più alta resa spazio-temporale di metanolo. Inoltre, i risultati catalitici delle prove 1\_1 e 2\_2 risultano sovrapponibili in termini di conversione e di selettività, nonché di resa del metanolo, confermando quindi la buona riproducibilità dei risultati catalitici. In base ai risultati ottenuti, per realizzare quindi lo *scale-up* del catalizzatore, ovvero per poter effettuare il passaggio di scala e testarlo in quantità rilevante sulla scala pilota, la composizione individuata come ottimizzata è la 1\_1, CuZnAlZr\_2:1:0.9:0.1.

### 7.3 Integrazione dell'impianto P2G/L con tecnologie innovative

L'ultima attività della linea LA 2.23 si è focalizzata sullo studio della possibile integrazione dell'impianto P2G/L con tecnologie innovative quali una sezione di cattura della CO<sub>2</sub> direttamente dall'aria (DAC) e un elettrolizzatore per la produzione di H<sub>2</sub>. Considerando l'innovazione tecnologica, la maggiore modularità e le minori temperature in fase di rigenerazione, l'attenzione si è concentrata sulla progettazione di massima di un impianto DAC a sorbente solido (solid-DAC). Per quanto riguarda l'integrazione dell'unità di produzione dell'idrogeno, oltre a un elettrolizzatore a membrana a scambio protonico (PEM), è stato preso in esame anche un elettrolizzatore a membrana a scambio anionico (AEM). Tale tecnologia sta infatti ricevendo crescente attenzione, in quanto combina i vantaggi degli elettrolizzatori alcalini e di quelli PEM. Lo scopo della presente progettazione di massima è stato perciò quello di verificare la fattibilità di integrare l'impianto P2G/L con un'unità DAC e un elettrolizzatore in grado di approvvigionare al reattore, rispettivamente, 14.3 kg/h di CO<sub>2</sub> e 2.6 kg/h di H<sub>2</sub>.

La progettazione di massima è stata accompagnata da un'analisi del ciclo di vita (*life cycle assessment*, LCA) eseguita con il supporto del software *SimaPro*, seguendo un approccio "cradle-to-gate" e includendo nell'analisi anche la costruzione degli impianti. Il metodo scelto per la stima degli impatti ambientali è il ReCiPe 2016 Midpoint (H), che include diverse categorie di impatto, dal riscaldamento globale alla tossicità, dall'utilizzo di risorse minerarie e fossili al consumo di acqua.

L'integrazione dell'unità DAC all'impianto P2G/L è stata pensata con l'introduzione di un'unità di compressione e di stoccaggio in bombole a 69 bar. Tale configurazione permetterebbe l'installazione di un singolo modulo DAC e lo stoccaggio della CO<sub>2</sub> in fase liquida. Anche nel caso dell'unità di produzione di H<sub>2</sub>, si è ipotizzato l'accoppiamento degli elettrolizzatori con un sistema di trattamento dell'acqua (a monte) e un sistema di compressione multistadio con un'unità di stoccaggio in bombole a 200 bar. Le due configurazioni sono schematicamente mostrate in Figura 7.5.

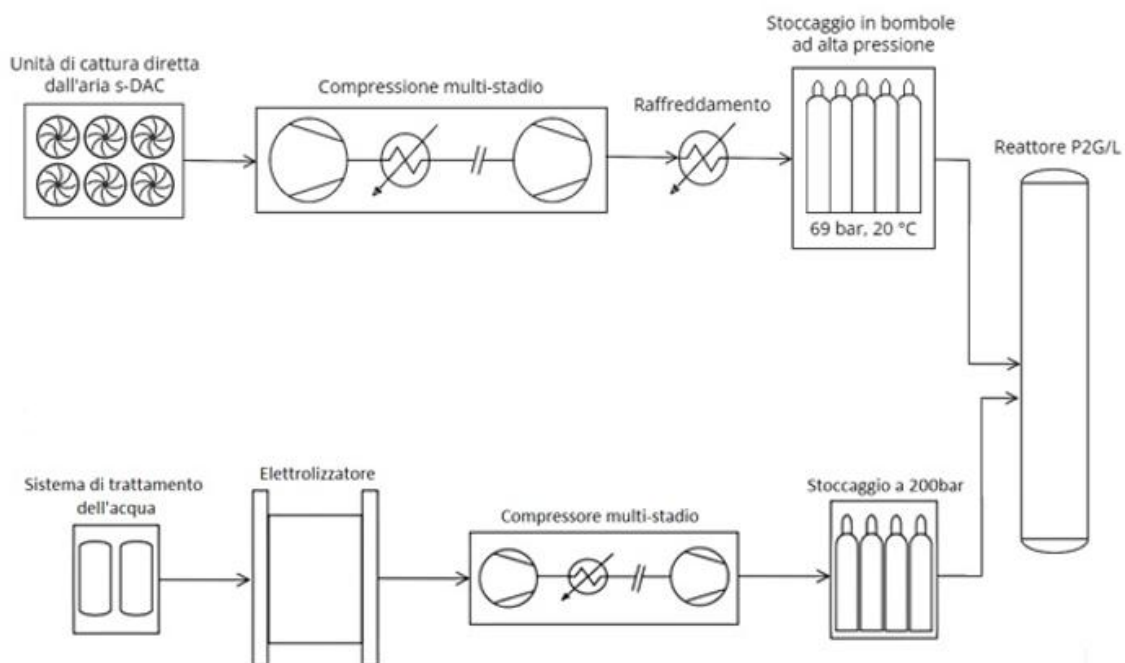


Figura 7.5 - Rappresentazione schematica delle configurazioni integrative dell'unità solid-DAC e dell'elettrolizzatore all'impianto pilota P2G/L.

Per quanto riguarda lo studio LCA, l'unità DAC, la PEM e l'AEM sono state analizzate separatamente. L'unità DAC è stata analizzata considerando come unità funzionale (FU) "1kg di

*CO<sub>2</sub> catturata*". I dati per l'inventario sono stati reperiti in letteratura. Le unità PEM e AEM sono state analizzate considerando come FU "1kg di H<sub>2</sub> prodotto". I dati per l'inventario sono stati raccolti dalla letteratura e ricavati da informazioni riportate nei *datasheet* di prototipi AEM e PEM.

I confini del sistema considerati per entrambe le unità sono quelli riportati nello schema di Figura 7.6.

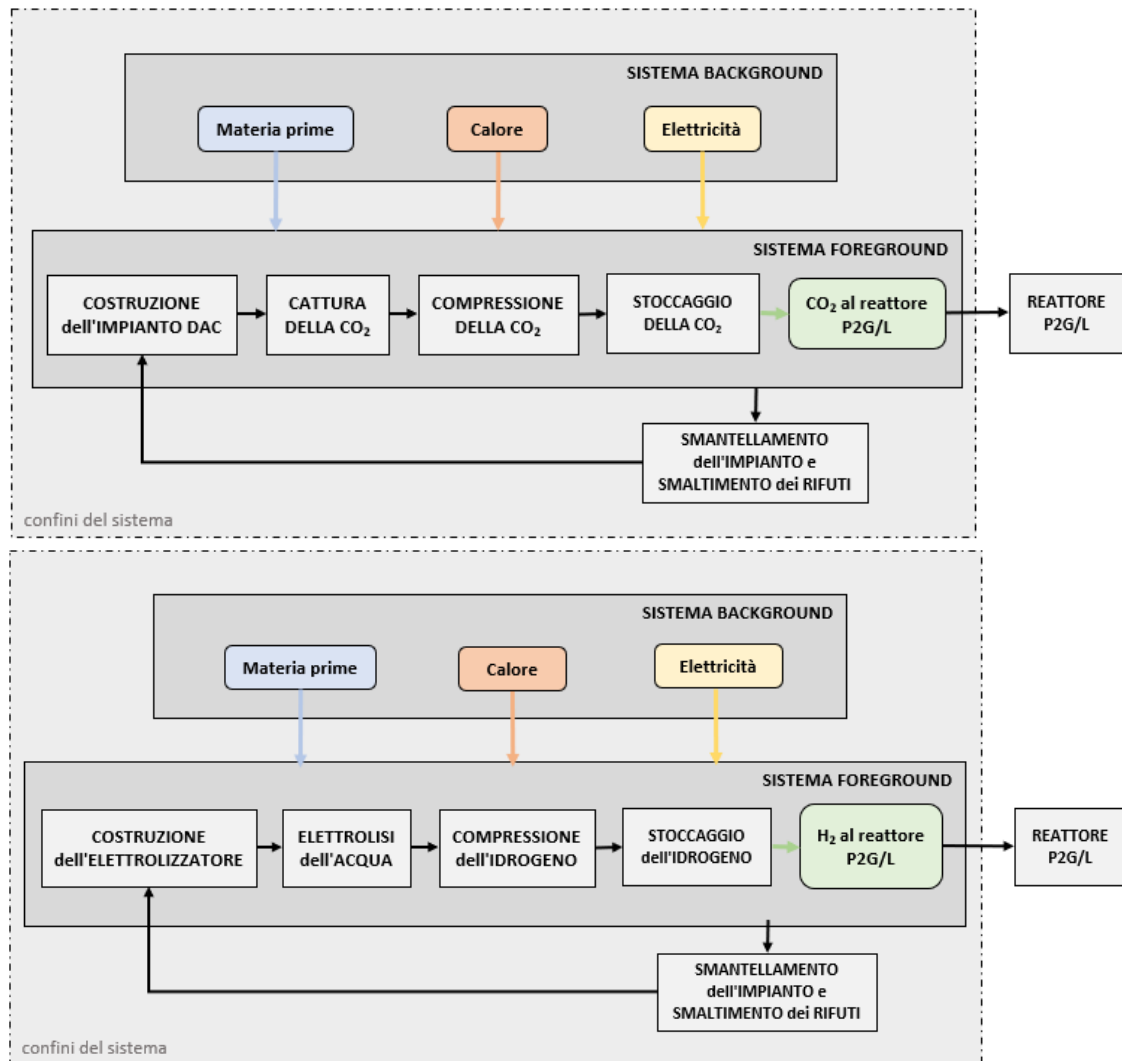


Figura 7.6 - Rappresentazione schematica dei confini del sistema dell'analisi sull'unità solid-DAC e dell'elettrolizzatore integrati al reattore P2G/L.

Come si può notare dalla Figura 7.7, i contributi maggioritari all'impatto ambientale dell'unità DAC sono da ricondursi al consumo di energia elettrica e termica. Lo studio LCA è stato corredato da una serie di analisi di sensitività che si sono incentrate su diversi parametri: origine dell'energia termica fornita, tipologia di sorbente, consumi energetici e di sorbente, e composizione del mix elettrico nazionale. Per quest'ultima analisi di sensitività sono stati considerati quattro scenari: è stato considerato lo scenario attuale (2023), due scenari futuri al 2030 e al 2040 così come ipotizzati da Terna, e uno scenario di completa decarbonizzazione previsto al 2050. Dalle analisi di sensitività è emerso che i parametri ad avere maggior influenza sui risultati di potenziale di riscaldamento globale associato all'unità di cattura di CO<sub>2</sub>

dall'aria sono i consumi energetici e la composizione del mix elettrico nazionale. Nello scenario base, è stato stimato che l'unità DAC ha un'efficienza di cattura del carbonio pari a circa 43%. Ciò significa che, per ogni kg di CO<sub>2</sub> catturata, il processo ne riemette più della metà. Considerando lo scenario più virtuoso emerso dalle analisi di sensitività, con consumi ridotti e mix elettrico completamente decarbonizzato, tale efficienza potrebbe salire a circa il 90%.

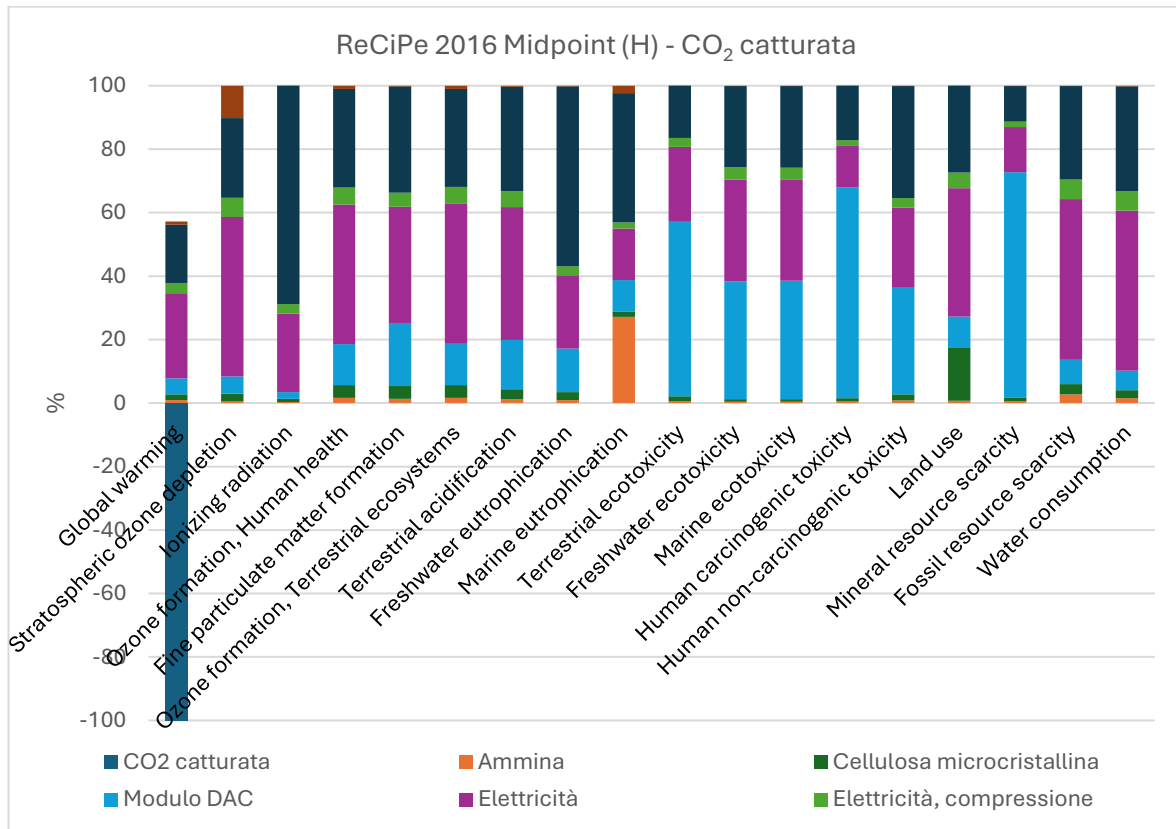


Figura 7.7 - Contributi, in percentuale, alle categorie di impatto ambientale di un processo di cattura di 1 kg di CO<sub>2</sub> da un modulo solid-DAC.

Come si può notare dai grafici riportati nelle Figure 7.8 e 7.9, per entrambi gli elettrolizzatori, il contributo maggioritario all'impatto ambientale, in tutte le categorie oggetto di studio, è rappresentato dall'energia elettrica necessaria all'elettrolisi dell'acqua. Anche nello studio della PEM e dell'AEM, sono state eseguite una serie di analisi di sensitività, che si sono focalizzate sulla valutazione dell'influenza di parametri quali la durata di vita utile dello *stack*, l'efficienza elettrica, la densità di corrente, il caricamento di iridio e platino agli elettrodi (solo per la PEM), e la composizione del mix elettrico nazionale. Anche in questo caso, è emerso che i parametri che hanno maggior influenza sui valori di potenziale di riscaldamento globale degli elettrolizzatori sono il consumo elettrico e la composizione del mix elettrico nazionale.

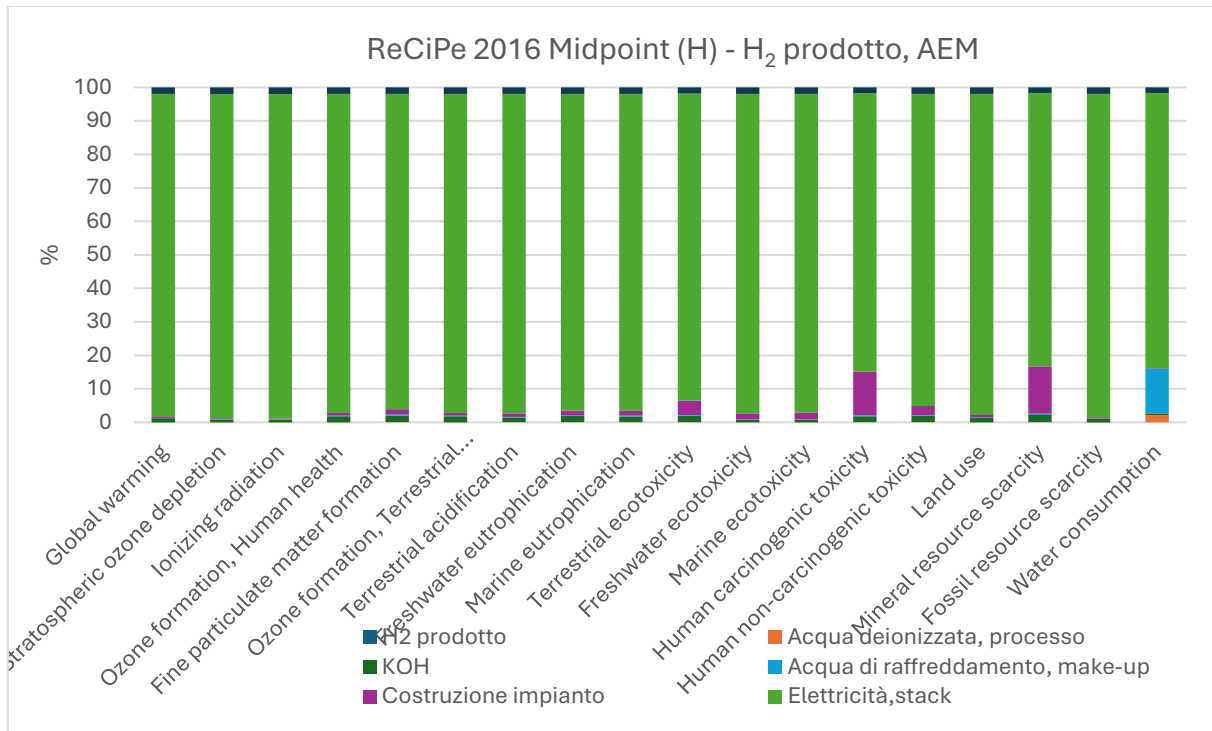


Figura 7.8 - Contributi, in percentuale, alle categorie di impatto ambientale di un processo di produzione di 1 kg di H<sub>2</sub> da elettrolizzatore AEM.

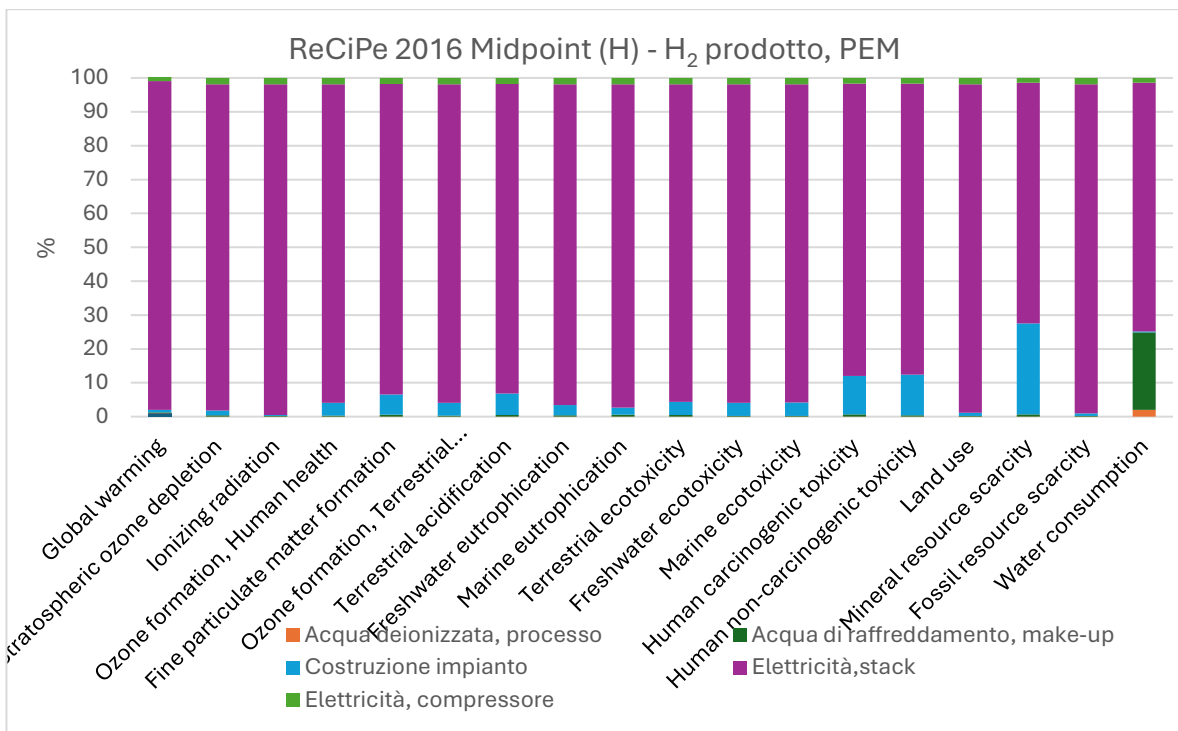


Figura 7.9 - Contributi, in percentuale, alle categorie di impatto ambientale di un processo di produzione di 1 kg di H<sub>2</sub> da elettrolizzatore PEM.

Nell'analizzare i due elettrolizzatori a confronto, come mostrato in Figura 7.10, si può osservare come, in uno scenario attuale, la tecnologia AEM sembri essere più virtuosa, dal punto di vista ambientale, rispetto alla PEM. I vantaggi ambientali dell'elettrolizzatore di tipo a membrana a scambio anionico risiedono principalmente nell'utilizzo di metalli non nobili nella costruzione degli elettrodi. Se si confrontano invece i due elettrolizzatori (Figura 7.11) considerando i migliori scenari presentati nelle analisi di sensitività, e con una proiezione del mix elettrico nazionale in uno scenario di completa decarbonizzazione al 2050, gli andamenti si invertono e la PEM sembra essere la tecnologia migliore dal punto di vista ambientale. Questo perché, nello scenario *best case*, la tecnologia PEM presenta una riduzione degli impatti ambientali grazie alla sua maggiore maturità tecnologica, che si traduce in miglioramenti attesi quali un incremento delle ore di operatività dello *stack* e una maggiore densità di corrente. Inoltre, al 2050, con la piena decarbonizzazione del mix elettrico, la PEM mostra prestazioni superiori nella maggior parte delle categorie di impatto ambientale, a eccezione del consumo d'acqua, in cui l'AEM rimane più efficiente.

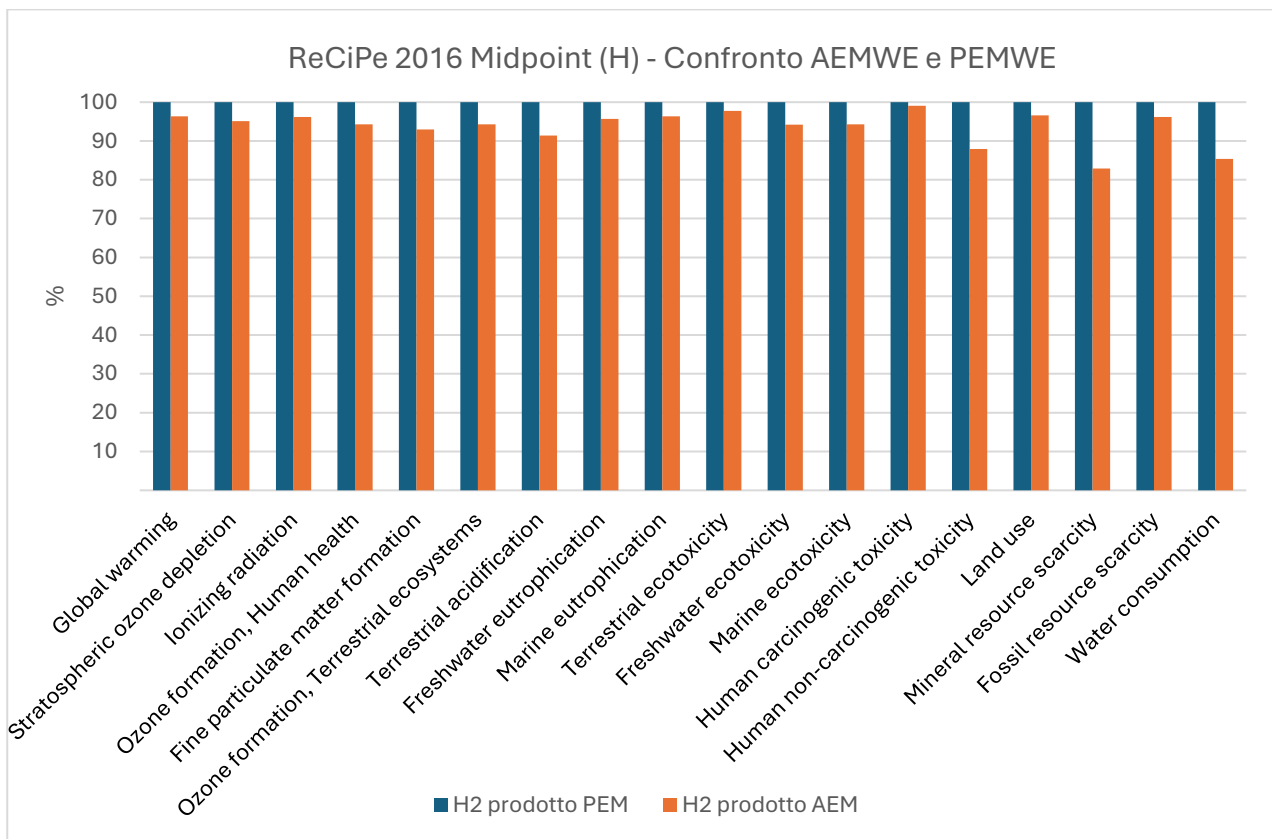


Figura 7.10 - Confronto tra PEM e AEM nello scenario base.

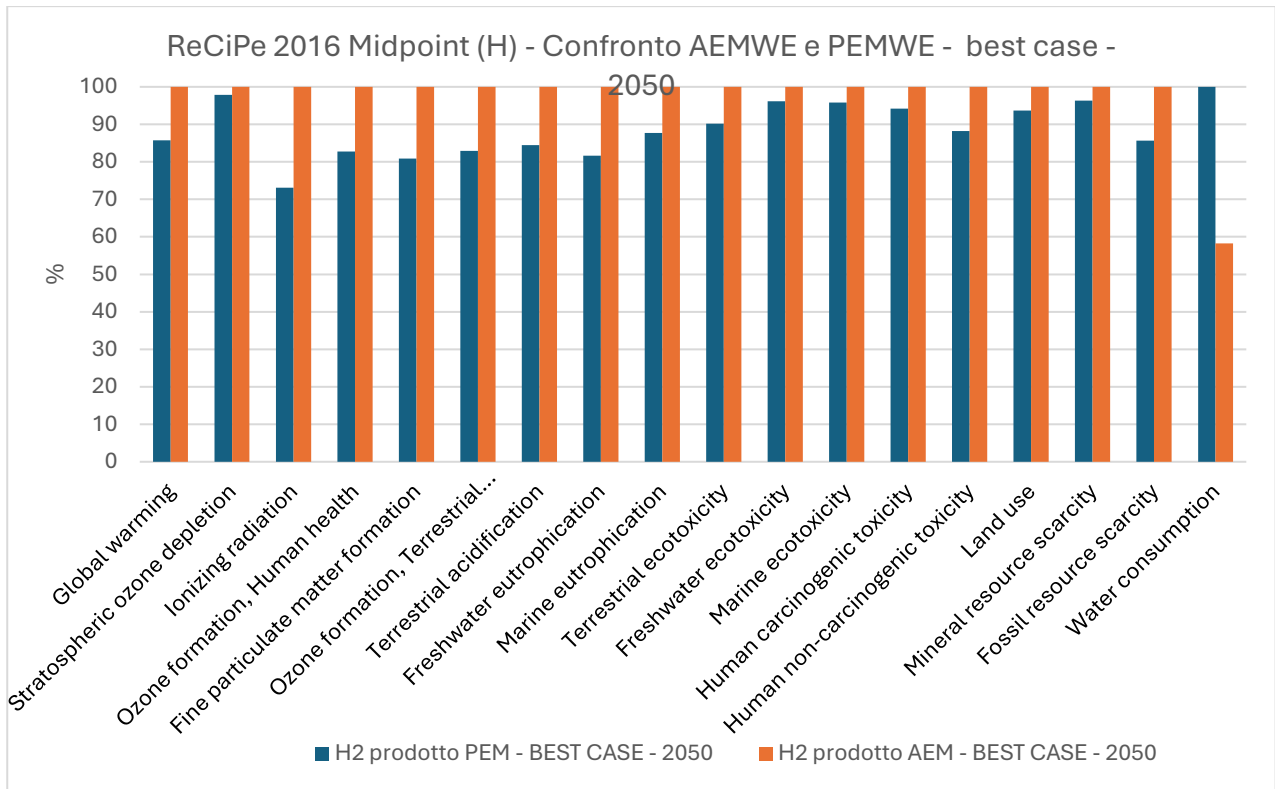


Figura 7.11 - Confronto tra PEM e AEM nel loro scenario "best case" e con mix elettrico nazionale proiettato al 2050.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non è stata prevista e attivata nessuna consulenza all'interno della presente LA.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Essendo la presente LA principalmente focalizzata sull'ottimizzazione dell'impianto prototipale P2G/L e sugli interventi di messa a punto dell'impianto necessari al miglioramento delle prestazioni operative, non sono state conseguite pubblicazioni scientifiche.

## 10 Eventi di disseminazione

Per quanto riguarda gli eventi di disseminazione si rimanda al report dedicato LA 4.3.