



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901549341
Data Deposito	09/08/2007
Data Pubblicazione	09/02/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

PROCESSO PER L'UTILIZZAZIONE DI FONTI ENERGETICHE RINNOVABILI MEDIANTE  
CONVERSIONE DI ANIDRIDE CARBONICA IN METANO

RM 2007 A 000433

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:  
PROCESSO PER L'UTILIZZAZIONE DI FONTI ENERGETICHE  
RINNOVABILI MEDIANTE CONVERSIONE DI ANIDRIDE  
CARBONICA IN METANO

Titolari:

- Capriccioli Andrea, con sede in Rocca Priora via dei Gelsi 6,
- Silvano TOSTI, con sede in Frascati via della Sorgente 6,

\*\*\*\*\*

Il processo oggetto di brevetto utilizza energia elettrica derivante principalmente da fonti energetiche rinnovabili per produrre, tramite idrolisi, l'idrogeno necessario alla conversione della  $CO_2$  in  $CH_4$ . Il metano così prodotto può essere immesso nella rete oppure accumulato per un successivo utilizzo in celle a combustibile per la produzione di energia elettrica: inoltre, nelle celle a combustibile verrà utilizzato l'ossigeno prodotto nel processo di elettrolisi.

Il processo proposto si comporta come un volano energetico che accumula energia chimica, quando le condizioni ambientali lo consentono e cede energia elettrica, 'differita' nel tempo, quando necessario (i.e. quando richiesto dalla rete).

*Alberto Tosti*  
*Stefano Tosti*

Facendo riferimento a scenari prevedibili a breve-medio termine per il nostro Paese o a quanto già in atto in altri Paesi (ad esempio in Germania), l'uso di fonti rinnovabili per produrre energia elettrica da immettere direttamente nella rete nazionale presenta considerevoli difficoltà di regolazione. In particolare, quando la potenza dell'energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili supera circa il livello del 15% di tutta la potenza installata si possono verificare problemi di instabilità della rete [1].

A questo caso si aggiunge la non assicurata disponibilità della energia prodotta da fonti rinnovabili, quando richiesto dalle utenze di rete. Ciò ha portato allo sviluppo di sistemi di accumulo che permettono di disporre di energia elettrica pronta quando richiesta. Tali sistemi si articolano principalmente in due filoni:

- Il primo, storicamente più studiato e diffuso, è il sistema di accumulo di energia potenziale mediante il pompaggio di acqua dai bacini di valle a quelli a monte.
- Il secondo, ancora in via di sviluppo, è l'accumulo di energia termica utilizzando l'energia solare (i.e. mediante sali fusi ad alta

*Alberto Gual*  
*Silva T*

temperatura).

Un terzo caso, quello dell'accumulo di energia chimica, vede lo studio di sistemi che utilizzano energie alternative per produrre combustibili da utilizzare come vettori energetici come ad esempio il processo zolfo-iodio che utilizza energia solare per produrre idrogeno.

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

- La prima di tali caratteristiche è il poter utilizzare fonti energetiche rinnovabili senza limiti di potenza installata e senza le problematiche di controllo di questa "variabile" disponibilità.
- La seconda è la sottrazione dall'ambiente di CO<sub>2</sub>: maggiore sarà la diffusione di fonti rinnovabili, od altro, maggiore sarà la capacità di conversione della CO<sub>2</sub> presente nell'ambientale proveniente ad esempio da impianti tradizionali di combustione di

*Adre Cew*  
*Eden TD*

fonti fossili.

• La terza è la produzione diretta di  $CH_4$  o, in alternativa, di energia elettrica "differita" con

un ciclo  $CO_2$  neutrale.

Questo processo applicato ad un impianto posizionato nelle vicinanze di una centrale

termoelettrica convenzionale permetterebbe

l'abbattimento, anche totale, delle emissioni di  $CO_2$

e la contemporanea produzione di  $CH_4$ . Il metano

prodotto potrebbe essere pompato nella rete di

distribuzione del gas oppure riutilizzato dalla

centrale stessa: infatti, una volta immagazzinato può

essere bruciato nelle celle a combustibile per

ottenere ulteriore energia elettrica, quando

richiesto dalla rete.

Più in generale, la fonte di energia elettrica da

utilizzare per questo processo può essere sia di

"tipo rinnovabile" sia energia elettrica di basso

costo, i.e. disponibile nei periodi di bassa

richiesta (ad esempio derivante da impianti di base

come nucleari ed a carbone). In particolare, il

sistema si adatta bene sia a piccola-media taglia e

quindi alle applicazioni relative alle energie

alternative sia a taglie più grandi, tenendo anche

conto della modularità, i.e. la possibilità di

*Handwritten notes:*  
S. L. 22  
S. L. 22

mettere più moduli in parallelo.

Per quanto riguarda i rendimenti del processo proposto, la seguente stima può essere fatta come esempio: con un aerogeneratore da 1 MW installato ed una utilizzazione del 20%, *Prometeo* produrrebbe circa 170 kg (242 m<sup>3</sup>) di metano al giorno con una quantità di CO<sub>2</sub> sottratta all'ambiente di circa 470 kg (242 m<sup>3</sup>). Alternativa a ciò è la produzione di 1.2 MWh al giorno di energia elettrica 'differita' nel tempo.

Una migliore comprensione dell'invenzione si avrà con la seguente descrizione dettagliata e con riferimento alle figure allegate che illustrano, a solo titolo esemplificativo e non già limitativo, alcuni preferiti schemi realizzativi.

#### DESCRIZIONE DETTAGLIATA

Il processo in oggetto prevede 4 fasi principali: elettrolisi dell'acqua, reazione di metanazione per produrre metano da idrogeno e CO<sub>2</sub>, separazione e bruciamento nelle celle a combustibile del metano o in alternativa accumulo di questo gas. Nessuna delle fasi risulta particolarmente gravosa in termini di condizioni operative (Pmax = 200 kPa e Tmax = 300°C). Altri processi intermedi quali compressione, riscaldamento-raffreddamento e separazione possono essere pure presi in considerazione. Nella figura 1

*Alma Cole*  
*John W.*

si riporta lo schema concettuale del sistema proposto, avendo omissi i processi intermedi appena menzionati.

La cella elettrolitica opera a temperatura ambiente ed in queste condizioni può essere considerato un rendimento del 70%.

Il reattore di metanazione opera a 2 bar e 300 °C secondo la reazione di Sabatier:



$$\Delta H_{298\text{K}} = -164,9 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{298\text{K}} = -27 \text{ kcal/mol}$$

Per queste condizioni operative con un rapporto molare di alimentazione idrogeno/metano di 4 è riportata in letteratura una conversione di reazione di circa il 90% in reattori tradizionali che utilizzano catalizzatori a base di Ru [2]. Tale conversione può essere prossima al 100% nel caso si operi con reattori a membrana.

Pertanto, all'uscita del reattore di tipo tradizionale avremo una fase gassosa costituita oltre che da CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O anche da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> che non hanno reagito. Nelle successive fasi del processo studiato, viene impiegato un separatore gas/liquido per sottrarre l'H<sub>2</sub>O ed un separatore gas/gas (ad esempio di tipo a membrana) per recuperare l'H<sub>2</sub> che può essere riciclato al reattore di metanazione.

*Alfonso C. L.*  
*Stefano N.*

In questa maniera, nella ipotesi di letteratura [2], il processo studiato produce una miscela al 90% di  $\text{CH}_4$  con 10% di  $\text{CO}_2$  che potrà essere immessa nella rete del metano oppure essere avviata ad una fase successiva per produrre energia elettrica mediante cella a combustibile ad ossidi solidi o carbonati fusi. Il processo è mostrato schematicamente in fig. 2, dove a titolo di esempio è utilizzata una cella a combustibile a carbonati fusi ed un reattore di metanazione di tipo tradizionale con separazione e ricircolo dell'idrogeno non reagito.

In particolare, le celle a combustibile a carbonati fusi, vista la loro larga diffusione ed l'ormai maturo sviluppo tecnologico, mostrano rendimenti reali superiori al 48% (arrivando al 60% nella soluzione ibrida). La temperatura di funzionamento è intorno ai 650 °C con pressione atmosferica oppure variabile da 3 a 5 bar.

Uno schema dell'impianto che attua il processo proposto, per la sola produzione di energia elettrica "differita" nel tempo, è mostrato in Fig. 3: principalmente esso consiste di un elettrolizzatore a temperatura ambiente, di un reattore di metanazione di tipo tradizionale, di un separatore a membrana per il recupero dell'idrogeno, di un serbatoio di

*Adriano T. M. S. S. S. S.*

accumulo della corrente gassosa costituita da metano (90%) ed anidride carbonica (10%) e di una cella a combustibile a carbonati fusi. Con riferimento allo schema di processo di fig. 3, in Tab. 1 sono riportati i bilanci di materia per ciascuna corrente considerata riferiti ad una portata di acqua di alimentazione nell'elettrolizzatore di 900 mol/h (16.2 kg/h). Sotto le ipotesi di rendimento di elettrolisi di 70%, conversione di reazione del 90% e rendimento di cella a combustibile del 48%), la potenza elettrica in ingresso al sistema è di 101.7 kW, la produzione di metano è di 225 mol/h mentre la potenza elettrica erogata dalla cella a combustibile e quindi disponibile all'uscita del sistema è di 25.9 kW ( $\eta = 25\%$ ).

Queste considerazioni non tengono conto dei bilanci di energia e dei possibili recuperi termici all'interno del processo che non sono stati calcolati in dettaglio. Nello specifico, tra questi vanno considerati principalmente:

- il riscaldamento della corrente di alimentazione al reattore da temperatura ambiente a 300°C,
- il raffreddamento del reattore di metanazione (reazione esotermica),
- il raffreddamento della corrente in uscita dal

*Alto GLO*  
*Edo R*

Tabella 1. Bilanci di materia riferiti al processo di cui allo schema di fig. 3 (portate in mol/h)

Corrente (rif. schema fig. 3)		1	2	3	4	5	6	7	8
		potenza kW	Acqua mol/h	O <sub>2</sub> mol/h	H <sub>2</sub> mol/h	CO <sub>2</sub> mol/h	Alim. Reattore mol/h	uscita reattore calda mol/h	uscita reattore fredda mol/h
stato		-	L	G	G	G	G	G	G
T	K		293.15	293.15	293.15	293.15	573.15	573.15	293.15
pressione	kPa	101.7	100	100	100	100	200	200	
H <sub>2</sub> O(l)			900.0						
H <sub>2</sub> O(g)								450.0	450.0
CH <sub>4</sub> (g)								225.0	225.0
O <sub>2</sub> (g)				450.0					
H <sub>2</sub>					900.0		1000.0	100.0	100.0
CO <sub>2</sub> (g)						250.0	250.0	25.0	25.0

Corrente (rif. schema fig. 3)		9	10	11	12	13	14	15	16	17
		scarico acqua mol/h	gas freddi mol/h	gas caldi mol/h	H <sub>2</sub> di recupero mol/h	CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> caldi mol/h	CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> freddi mol/h	Alim. FC mol/h	uscita FC mol/h	potenza uscita kW
stato		L	G	G	G	G	G	G	L	-
T	K	293.15	293.15	573.15	573.15	573.15	293.15	923.15	923.15	
pressione	kPa	200	200	200	200	200	200	200	200	25.92
H <sub>2</sub> O(l)									450	
H <sub>2</sub> O(g)		450.0								
CH <sub>4</sub> (g)			225.0	225.0		225.0	225.0	225.0		
O <sub>2</sub> (g)								450.0		
H <sub>2</sub>			100.0	100.0						
CO <sub>2</sub> (g)			25.0	25.0		25.0	25.0	25.0		

*Adre Llo*  
*S. U. 22*

reattore e recupero termico dalla separazione dell'acqua mediante condensazione,

- il riscaldamento della corrente gassosa in ingresso al separatore a membrana ed il raffreddamento della corrente di metano ed anidride carbonica in uscita da questo,

- il riscaldamento della corrente gassosa in ingresso alla cella a combustibile,

- il pompaggio della alimentazione al reattore a 2 bar (qualora non già disponibile a questa pressione).

Il processo oggetto del trovato, descritto in precedenza e mostrato per il caso generale in Fig.2, è stato considerato in dettaglio in Fig.3 e Tab.1 per il caso di produzione di energia elettrica "differita" nel tempo.

Le più importanti varianti allo schema di processo principale sono esposte di seguito.

Utilizzo di un reattore a membrana

Il processo già descritto può utilizzare un reattore a membrana al posto di un reattore tradizionale: a titolo di esempio in letteratura [2] viene proposta una membrana permeabile al vapore d'acqua costituita da un deposito di vetro microporoso su tubi ceramici porosi. In particolare, l'utilizzo di un reattore a membrana per la reazione

*Adre L'ed  
Ester W*

di metanazione al posto di un reattore tradizionale permette il raggiungimento di conversioni di reazione di circa il 100% nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. In questo caso il processo risulta semplificato: vengono eliminate le fasi di separazione e ricircolo dell'idrogeno così come mostrato nello schema di fig. 4. Il rendimento complessivo del sistema rimane di circa il 25 %: tuttavia, si riduce il numero delle apparecchiature e le loro dimensioni (ad esempio il reattore di metanazione deve trattare una portata di alimentazione ridotta rispetto al caso descritto al punto precedente).

#### Produzione Metano

Il processo proposto può essere impiegato per produrre una miscela gassosa costituita da metano (90 %) e CO<sub>2</sub> (10%) da immettere direttamente nella rete di distribuzione del metano: infatti, tale composizione della miscela può essere tollerata dall'utenze e non richiede modifiche della rete. In particolare, in questo caso il processo come mostrato dallo schema di figura 5 è semplificato rispetto al caso precedente (risulta assente la cella a combustibile).

#### Assenza di separazione e ricircolo idrogeno



Una ulteriore semplificazione rispetto allo schema di fig. 5 consiste nella eliminazione della fase di separazione e ricircolo dell'idrogeno.

In questo caso, il processo proposto può essere impiegato per produrre una miscela gassosa costituita da metano (82%), CO<sub>2</sub> (9%) ed H<sub>2</sub> (9%) da immettere direttamente nella rete di distribuzione del metano: infatti, anche tale composizione della miscela potrebbe essere tollerata dalle utenze senza richiedere modifiche della rete. In particolare, in questo caso il processo è semplificato come mostrato dallo schema di figura 6: risulta assente la separazione ed il ricircolo dell'idrogeno come pure la cella a combustibile.

#### Utilizzo di un reattore a membrana

Nel caso di utilizzo di un reattore a membrana (già descritto per il caso 2.1.a), il prodotto di reazione è costituito da solo metano (oltre acqua che viene opportunamente separata) da immettere direttamente nella rete di distribuzione del metano. Anche in questo caso si introduce una ulteriore semplificazione di processo come mostrato dallo schema di figura 7: risulta assente la separazione ed il ricircolo dell'idrogeno come pure la cella a combustibile e, inoltre, le apparecchiature sono di

*Altra cella*  
*Sh 2A*

dimensioni ridotte (ad esempio il reattore di metanazione deve trattare una portata ridotta, di circa il 10%, rispetto al caso di reattore tradizionale).

#### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Wind Report 2005, E.ON Netz GmbH, Germany
- [2] Haruhiko Ohya et al., Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis, Journal of Membrane Science 131 (1997) 237-247

*Andrea Zyscand*  
*Silvia Zoh*



## RIVENDICAZIONI

1) un processo per la produzione di metano e/o conversione di energia rappresentato in fig. 2 e costituito da:

- un elettrolizzatore per la produzione di idrogeno da energia elettrica ed acqua,

- un reattore a letto catalitico per la reazione di metanazione per la produzione di metano da idrogeno ed anidride carbonica,

- un separatore dell'acqua dalla corrente in uscita dal reattore suddetto,

- un separatore dell'idrogeno dalla corrente gassosa in uscita dal separatore dell'acqua suddetto,

- un sistema di regolazione della portata gassosa (90% metano e 10% anidride carbonica) da spillare per la rete e quella da alimentare alla cella a combustibile,

- un serbatoio di accumulo della corrente gassosa costituita da metano (90%) ed anidride carbonica (10%)

- una cella a combustibile di tipo a carbonati fusi operante a bassa pressione.

2) un processo come al punto 1) in cui è assente sia il sistema di regolazione della portata gassosa così come rappresentato in fig. 3; tale sistema è



finalizzato alla conversione di energia elettrica "differita",

3) un processo come al punto 2) in cui al posto di un reattore di metanazione tradizionale è usato un reattore a membrana (ad esempio permeabile al vapor d'acqua) ed è assente il separatore dell'idrogeno dalla corrente gassosa in uscita dal separatore dell'acqua suddetto così come rappresentato in fig. 4,

4) un processo come al punto 2) in cui è assente la cella a combustibile: tale processo è finalizzato alla produzione di una miscela gassosa costituita da metano (90%) e  $\text{CO}_2$  (10%) così come rappresentato in fig. 5,

5) un processo come al punto 4) in cui è assente la separazione ed il ricircolo dell'idrogeno: tale processo è finalizzato alla produzione di una miscela gassosa costituita da metano (82%),  $\text{CO}_2$  (9%) ed  $\text{H}_2$  (9%) così come rappresentato in fig. 6,

6) un processo come al punto 5) in cui al posto di un reattore di metanazione tradizionale è usato un reattore a membrana (ad esempio permeabile al vapor d'acqua) finalizzato alla produzione di metano così come rappresentato in fig. 7.

7) un processo come ai punti precedenti che



utilizza un elettrolizzatore che opera in pressione  
( $P > 1$  bar),

8) un processo come ai punti precedenti che  
utilizza un elettrolizzatore che opera ad alta  
temperatura con elevati rendimenti,

9) un processo come ai punti precedenti nel quale  
vengono realizzati i recuperi termici tra le varie  
apparecchiature.

i Richiedenti

*Adone* *Episcopo*  
*Silva* *Zoh*



RM 2007 A 000433

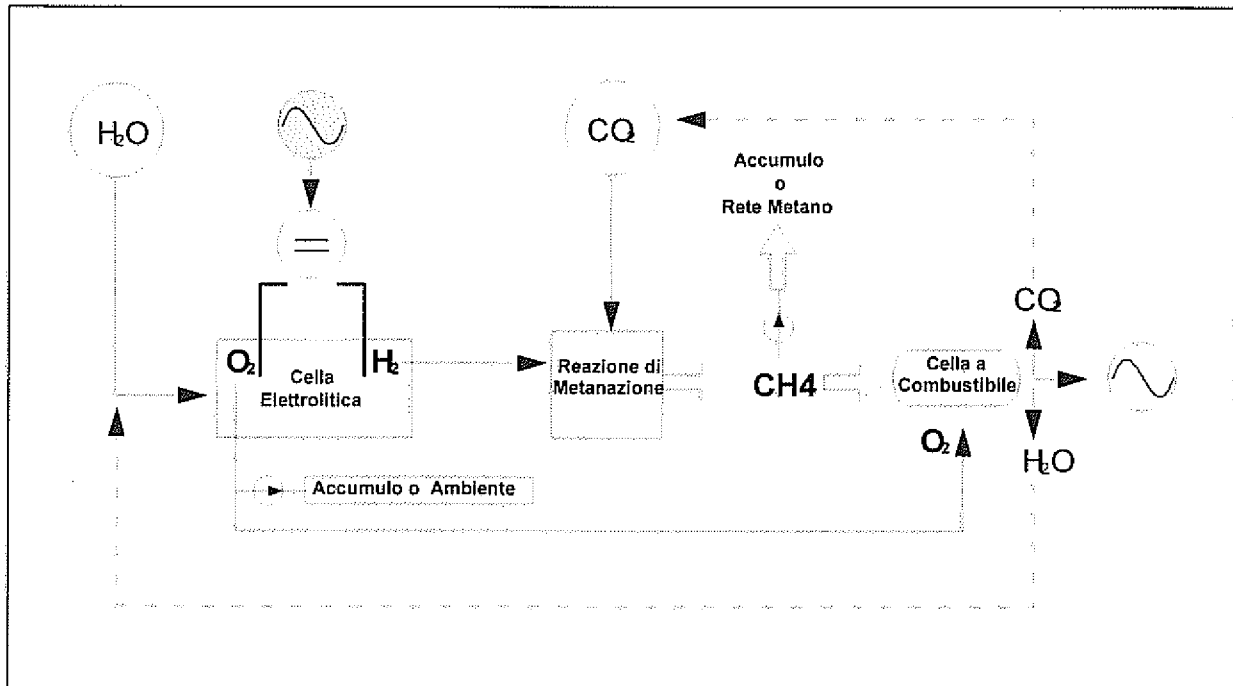


Fig. 1



*Adre Zivcud  
Selen Tob*

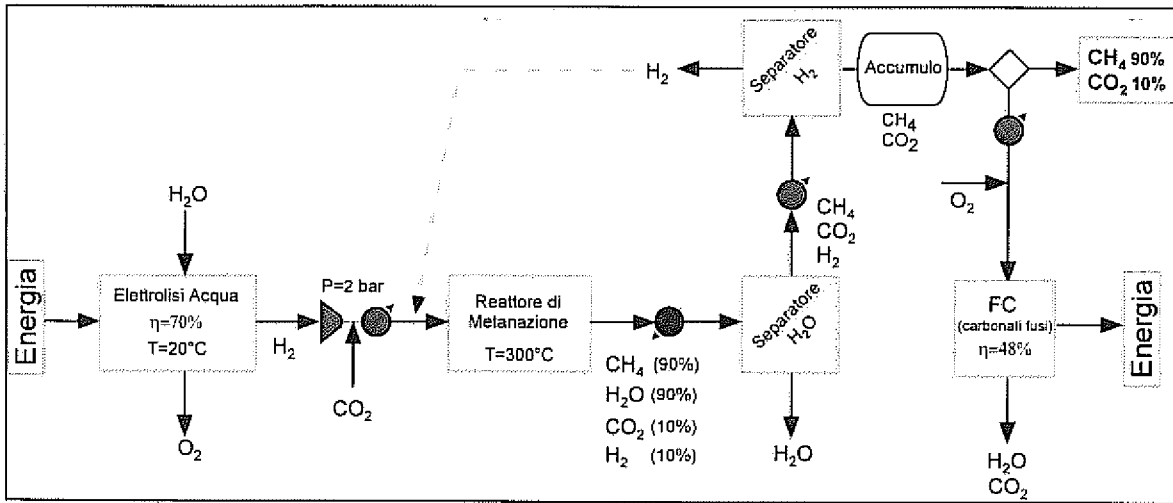


Fig. 2

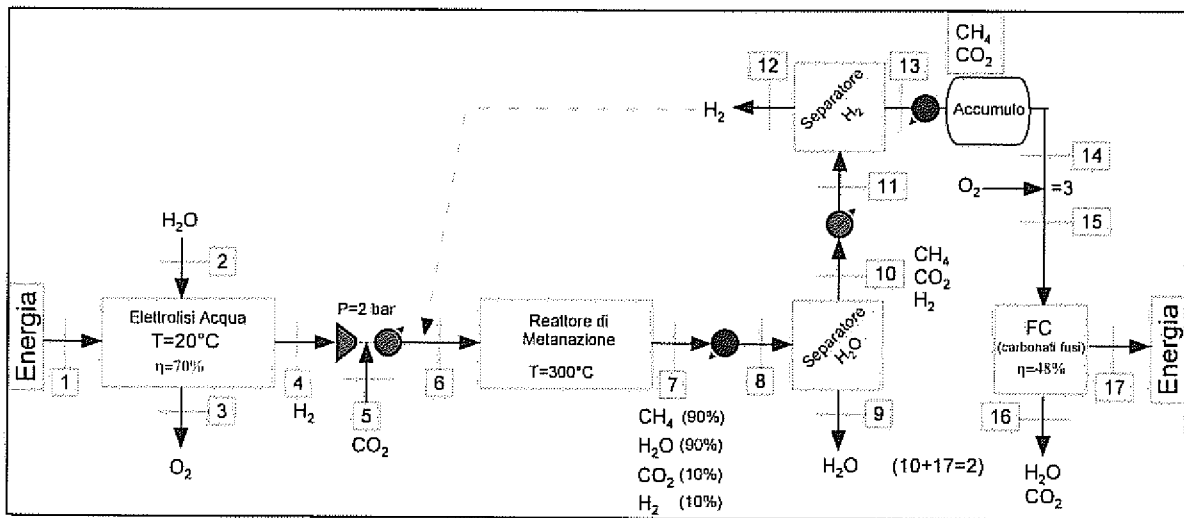


Fig. 3

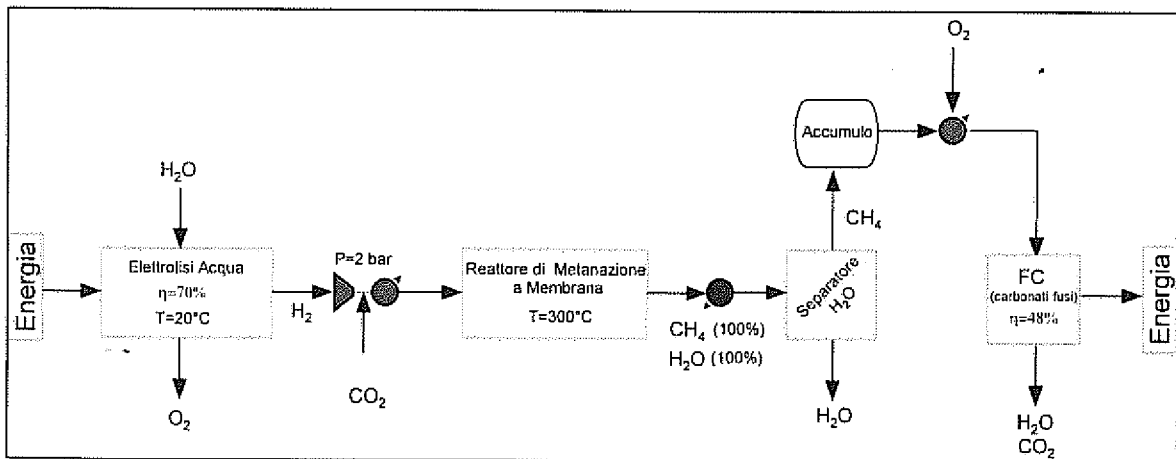


Fig. 4



*Opera Speciale  
Selen Tok*

RM 2007 A 000433

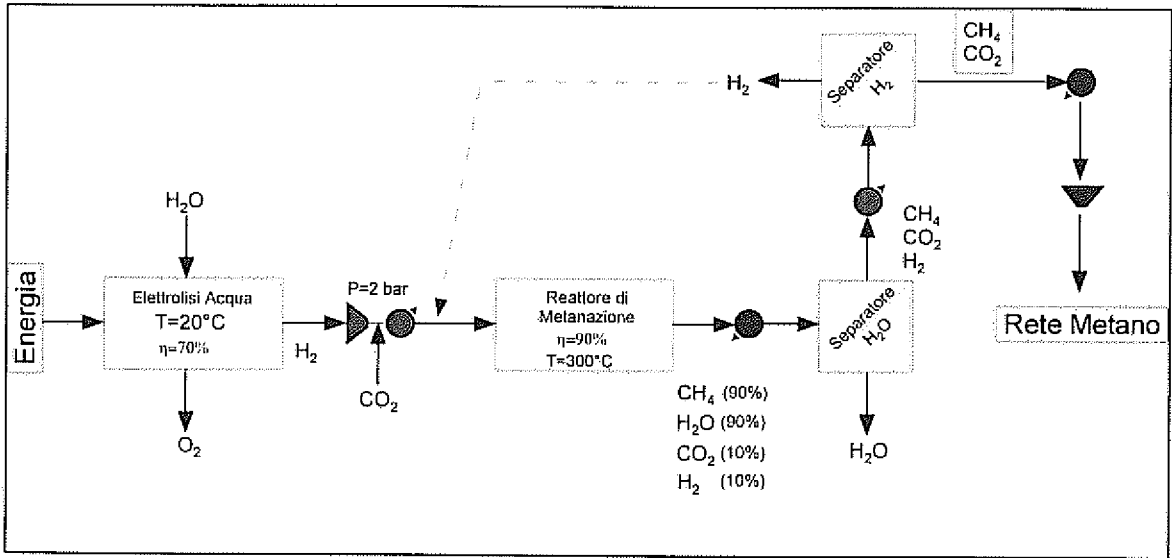


Fig. 5

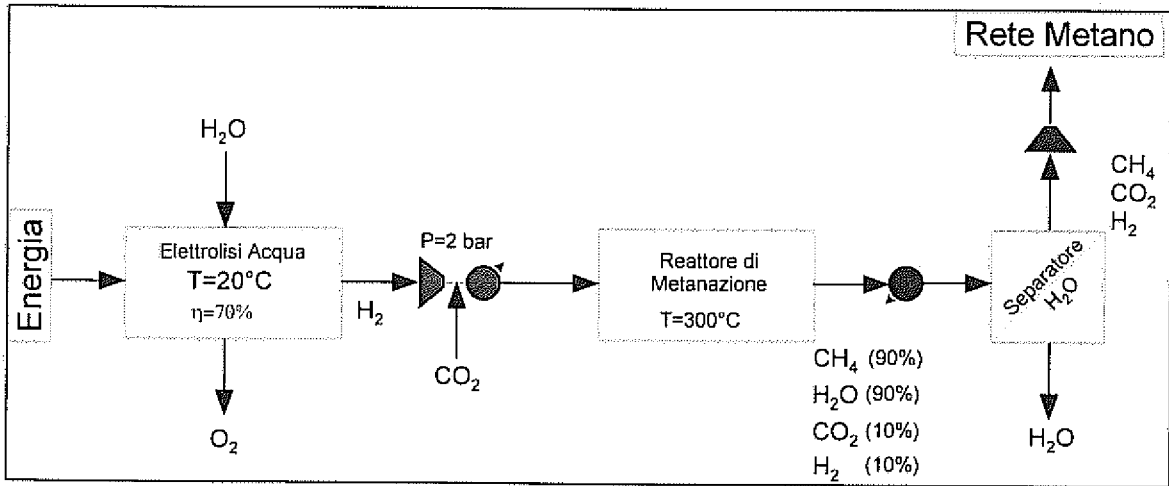


Fig. 6

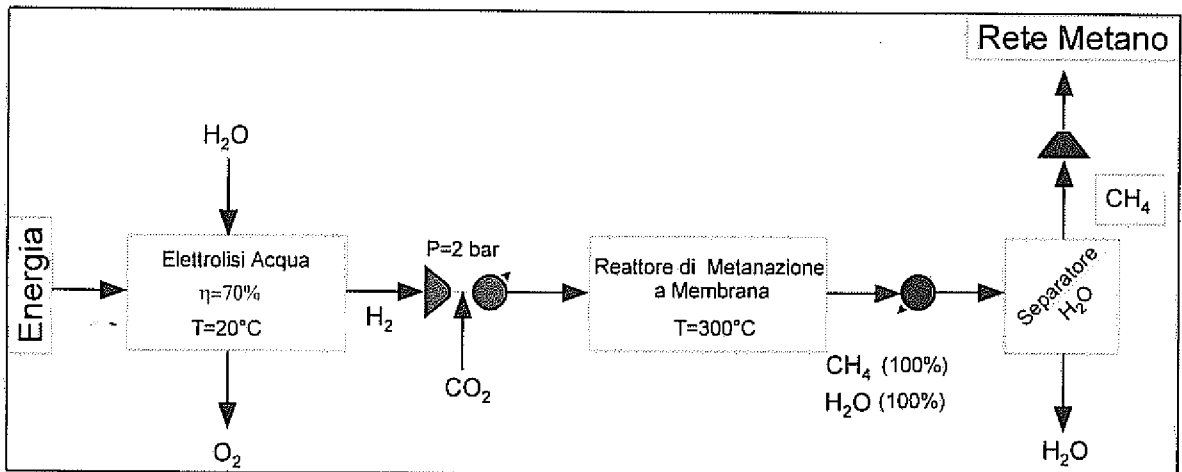


Fig. 7



*Alma Cipriani*  
*Alma Cipriani*