



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

**SCUOLA DI INGEGNERIA  
SEDE DI FORLÌ**

**CORSO DI LAUREA IN  
INGEGNERIA MECCANICA  
CODICE 0949 CLASSE L-9**

# **CARBON CAPTURE UTILIZATION & STORAGE E BIOCARBURANTI**

**ELABORATO FINALE DI LAUREA**

**Relatore**

**Prof. Ing. Enrico Corti**

**Presentata da**

**Niccolò Viceconti**

---

**Sessione invernale marzo 2024**

**Anno Accademico 2022/2023**

# Sommario

Abstract .....	3
Contesto globale .....	4
Normativa.....	4
Cos'è il CCUS – Carbon Capture Utilization & Storage .....	5
Cattura.....	5
Utilizzo.....	5
Stoccaggio .....	5
Direct Air Capture.....	6
Stato dell'arte.....	6
Cattura per assorbimento solido .....	7
Cattura per assorbimento liquido.....	8
Impronta ecologica .....	9
Biocarburanti e Combustibili Sintetici.....	11
Metanolo e dimetil-etero .....	11
Processo Fischer-Tropsch.....	12
Produzione di metanolo da gas naturale.....	12
Produzione di metanolo da idrogenazione catalitica della CO <sub>2</sub> .....	13
Produzione migliorata di metanolo dal gas naturale .....	13
Il processo di bireforming .....	14
Impronta ecologica della sintesi di CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> in metanolo .....	15
Caso studio .....	15
Risultati – impronta ecologica del DAC .....	18
Risultati – impronta ecologica dei combustibili sintetici .....	18
Carburanti sintetici nei motori a combustione interna .....	21
Metodologia.....	23
Risultati – variazione di carico .....	24
Risultati – variazione del rapporto aria/combustibile .....	27
Conclusioni.....	29
Ringraziamenti.....	30
Bibliografia.....	31

# Abstract

Il Carbon Capture Utilization & Storage è una delle tecnologie in via di sviluppo più promettenti per affrontare il cambiamento climatico. L'Unione Europea ha attivato numerosi finanziamenti e piani legislativi, quali il "EU Reference Scenario" e il "Fit for 55", per fornire le linee guida e gli obiettivi da raggiungere necessari per contrastare il riscaldamento globale. Il Direct Air Capture (DAC) è il metodo ad oggi più efficace per il sequestro della CO<sub>2</sub> dall'atmosfera e, combinato all'utilizzo di energia rinnovabile come il fotovoltaico o l'eolico, permette la riduzione netta della concentrazione dell'anidride carbonica. Il presente elaborato di tesi affronta l'attuale e futura sostenibilità della tecnologia DAC e produzione di carburanti sintetici a partire dalla CO<sub>2</sub> sequestrata, in funzione degli obiettivi imposti dall'Unione Europea. Vengono inoltre analizzati sia il comportamento che le emissioni di un motore da ricerca ad accensione comandata alimentato da varie miscele di combustibili sintetici.

# Contesto globale

Nel corso delle precedenti ere geologiche, la concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera è oscillata regolarmente tra le 175 e le 300 ppm, mentre ad oggi si attesta intorno a 417 ppm, secondo il National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Ciò è dovuto all'attività dell'essere umano che ha iniziato ad emettere gas serra a partire dalla seconda rivoluzione industriale di circa 150 anni fa. Citando il Global Carbon Budget (2023), nel 2022 le emissioni cumulative globali di anidride carbonica sono state pari a 1.770 miliardi di tonnellate. Queste emissioni sono la principale causa del cambiamento climatico del pianeta: aumento delle temperature medie, scioglimento dei ghiacciai, innalzamento del livello del mare, perdita di biodiversità e rischi per la salute umana stessa. La produzione di energia per mezzo di fonti rinnovabili, quali l'eolico, il solare e l'idroelettrico, risolvono in parte il problema: non emettendo agenti clima-alteranti nell'atmosfera, non ne riducono l'eccesso delle oltre 100 parti per milione.

## Normativa

Per fare in modo di limitare la temperatura globale a 1,5°C al di sopra dei livelli pre-industriali, le emissioni globali nette di anidride carbonica devono raggiungere lo zero entro il 2050, stando al Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) delle Nazioni Unite. Tutte le metodologie fornite dall'IPCC devono far in modo di ridurre le emissioni di un ordine di grandezza compreso tra le 100 e le 1000 GtCO<sub>2</sub> entro questo secolo, ovvero fino a 10 GtCO<sub>2</sub>/anno entro il 2050 e circa 17 GtCO<sub>2</sub>/anno nel 2100. Secondo l'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) lo scenario "Net-Zero Emissions by 2050", compatibilmente con le medesime limitazioni, circa 2 GtCO<sub>2</sub> sono destinate ad essere rimosse attraverso la Bioenergy with Carbon Capture and Storage (BECCS) e il Direct Air Capture with Carbon Storage (DACCS) entro il 2050 [1]. Di questi, si stima che il Direct Air Capture (DAC) catturerà circa 85 MtCO<sub>2</sub>/anno entro il 2030 e 980 MtCO<sub>2</sub>/anno entro il 2050 [2].

Nel 2021 l'Unione Europea ha annunciato il pacchetto legislativo "Fit for 55", puntando a ridurre le emissioni di almeno il 55% rispetto ai livelli del 1990 in modo tale da raggiungere la neutralità carbonica nel 2030. Come incentivo, è stato emanato l'Innovation Fund, stanziando 38 miliardi di euro a partire dal 2020 fino al 2030. È il più grande programma di finanziamento al mondo per la diffusione di tecnologie innovative a basse emissioni di carbonio. Inoltre, la Commissione Europea ha stanziato ulteriori 820 milioni di euro tra il 2022 e il 2026 per accelerare la diffusione e la commercializzazione di tecnologie innovative a basse emissioni di carbonio, in cui il DAC è una delle tre idonee per il finanziamento. Il programma "Horizon Europe" fornisce supporto per la scalabilità degli impianti dimostrativi per lo sviluppo dei combustibili rinnovabili di origine non-biologica. In parallelo, altri programmi come "Connecting Europe Facility", "InvestEU", "EU Catalyst partnership" contribuiranno allo sviluppo del settore per gli obiettivi del 2030 [3].

# Cos'è il CCUS – Carbon Capture Utilization & Storage

La cattura, utilizzo e stoccaggio del carbonio comprende una serie di tecnologie e processi progettati per catturare le emissioni di CO<sub>2</sub> prodotte da impianti industriali o centrali elettriche, utilizzandola per diverse applicazioni o immagazzinarla in modo sicuro a lungo termine per ridurre l'impatto delle emissioni sull'ambiente e sul clima.

## Cattura

Avviene dalle fonti di emissione, quali appunto impianti industriali, centrali elettriche o direttamente dall'atmosfera. Le tecnologie possono essere di pre-combustione, durante la combustione o post-combustione a seconda del tipo di impianto e delle esigenze specifiche. È il processo principale degli impianti DAC.

## Utilizzo

L'utilizzo comprende una moltitudine di applicazioni, quali la creazione di combustibili sintetici, materiali da costruzione come calcestruzzo o cemento, prodotti chimici, fertilizzanti. Di questo si occupa l'impianto "George Olah" in Islanda, che raccoglie l'anidride carbonica emessa dagli impianti geotermici adiacenti, trasformandola in metanolo e dimetil-etero, producendo circa 4000 tonnellate l'anno di metanolo e riciclando 5500 tonnellate di CO<sub>2</sub> ogni anno.

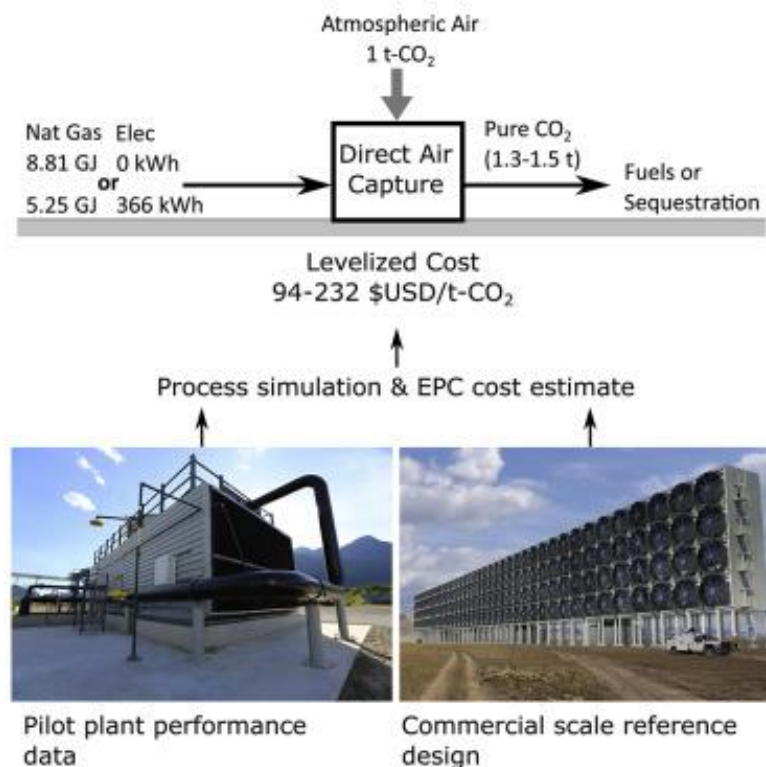
## Stoccaggio

Lo stoccaggio è il processo in cui la CO<sub>2</sub> viene immagazzinata in modo sicuro e permanente in formazioni geologiche sotterranee, come giacimenti di petrolio/gas esauriti, giacimenti di acqua salata o rocce porose profonde. Eni S.p.A. si occupa di questo nel progetto "HyNet North West" nel Regno Unito: la CO<sub>2</sub> emessa dalle industrie della regione verrà raccolta e stoccata nei giacimenti di idrocarburi esauriti nel Nord Ovest dell'Inghilterra e nel Nord del Galles, utilizzando le condotte già esistenti, abbattendo i costi e inserendosi in un contesto di economia circolare [4]. Si stima che le emissioni di anidride carbonica si riducano fino a 10 milioni di tonnellate l'anno entro il 2030, che equivale a rimuovere una flotta di 4 milioni di auto dalle strade, migliorando inoltre la qualità dell'aria locale. Eni ha inoltre sviluppato una tecnologia [5] che fissa permanentemente la CO<sub>2</sub> all'interno di fasi minerali naturali per produrre un additivo per cementi, decarbonizzando le industrie ad alte emissioni e i settori Hard-to-Abate. I minerali a base di silicati reagiscono spontaneamente con la CO<sub>2</sub> generando carbonati molto stabili, inerti e atossici, fissandola in modo naturale e permanente, consentendo la formulazione del cemento.

# Direct Air Capture

## Stato dell'arte

L'attuale sviluppo della tecnologia non è compatibile con le aspettative future a causa dei costi, delle risorse energetiche, della scalabilità, della mancanza di investimenti e sostegno politico [3]. Riguardo all'elevato consumo energetico dei DAC, le ricerche sono orientate al potenziale uso di energie rinnovabili a basso costo come fonte di energia, inclusa anche l'energia in eccesso: infatti, se il processo di cattura è ottimizzato, il DAC ha una buona flessibilità quando accoppiato con l'eolico, che è intermittente e volatile. Uno studio [6] svolto in Marocco, riguardante la sostenibilità tecnica ed economica combinando DAC con fotovoltaico ed eolico, ha ottenuto un costo livellato del DAC di circa 55 €/tCO<sub>2</sub> nel 2050, con una potenziale riduzione di costi fino al 50%. Il costo di cattura del sistema ibrido a fotovoltaico-vento-batteria è stato analizzato come ulteriore caso studio [7], ottenendo un costo livellato di 133-222 €/tCO<sub>2</sub> nel 2020, ridotto a 32-54 €/tCO<sub>2</sub> nel 2050 in uno scenario conservativo. Un altro studio, condotto in Europa [8], dimostra che è possibile catturare fino a 500 MtCO<sub>2</sub>/anno usando solo l'energia rinnovabile in eccesso. I costi odierni si attestano a 500-600 \$ e nel futuro continueranno a rimanere alti, fino a 200 \$/tCO<sub>2</sub> nel 2050. Un ulteriore studio [9] condotto nel 2018 su un impianto pilota dimostra che il costo livellato di un DAC è compreso tra i 94-232 \$/tCO<sub>2</sub> catturata. La produzione dei sorbenti, fondamentali per il processo di cattura, è fortemente legata al consumo energetico e al costo economico: dovrebbero infatti resistere a centinaia di migliaia di cicli rigenerativi per essere economicamente sostenibili.



## Cattura per assorbimento solido

Il sequestro di CO<sub>2</sub> avviene utilizzando un sorbente a base debole, generalmente ammina, posto all'interno dei collettori di aspirazione dell'aria (catturata dalle ventole). Quando il sorbente è saturo, il collettore si chiude e inizia la fase di desorbimento, arrivando a temperature di 80-100°C e pressioni di 0,2-0,3 atmosfere. L'anidride carbonica viene rilasciata e raccolta in elevata purezza e concentrazione, mentre il sorbente viene raffreddato per poter essere impiegato nel ciclo successivo [10].

Le basse temperature per il desorbimento (quindi un minor dispendio energetico) permettono l'alimentazione dell'impianto a energia geotermica, calore di scarto o energie rinnovabili attraverso pompe di calore. La rigenerazione individuale delle unità permette un'elevata modularità, facilitando la scalabilità del processo. Il sistema non opera su base continua: i collettori necessitano di essere sigillati dall'aria ambientale durante il processo di rigenerazione. I sorbenti, inoltre, devono essere ad elevate prestazioni, avere costi ridotti e lunga vita economica in un ambiente di aria impura.

È la tecnologia utilizzata dall'azienda svizzera Climeworks [11], il cui ciclo completo dura 3,5 ore, di cui 30-40 minuti impiegati nella fase di desorbimento. Le condizioni ottimali di processo si hanno in presenza di aria secca: il sorbente cattura anche il vapore acqueo, incrementando l'energia necessaria per la rigenerazione. Per ogni tonnellata di CO<sub>2</sub> catturata, viene prodotta fino a una tonnellata di acqua in condizioni climatiche moderate. La capacità produttiva attuale dell'azienda è di 150 collettori di CO<sub>2</sub> l'anno, che corrispondono alla rimozione di 7500 tCO<sub>2</sub>/anno. L'azienda dichiara che gli impianti presenti in Svizzera (alimentata ad energia elettrica e calore di scarto) e in Islanda (alimentata a energia geotermica) richiedono 700kWh/tCO<sub>2</sub> di energia elettrica e 11,9 GJ/tCO<sub>2</sub> di calore, inferiore a 100°C (in contrasto con un impianto ad ammina, che necessita di 2,77 GJ/tCO<sub>2</sub> di energia termica [10]). L'azienda punta di ridurre a 500 kWh/tCO<sub>2</sub> l'energia elettrica e a 5,4 GJ/tCO<sub>2</sub> quella termica. Secondo un Life Cycle Assessment (LCA), il consumo energetico per la produzione di sei sorbenti a fase solida oscilla tra 36-188 kWh/tCO<sub>2</sub> catturata [12]. I consumi di sorbente dell'impianto sono di 7,5 g/kgCO<sub>2</sub> catturata e per catturare l'1% delle emissioni di CO<sub>2</sub> globali del 2019 (0,368 GtCO<sub>2</sub>/anno) sono richiesti circa il 18% di etanolammina e silice amorfa sintetica prodotta globalmente oggi. Dall'etanolammina viene prodotta la polietilenimmina (ammina utilizzata nel sorbente), la cui produzione di 1 kg richiede 2,35-12,6 MJ di calore da gas naturale e 0,27-0,42 kWh di energia elettrica [12].

## Cattura per assorbimento liquido

Il sorbente utilizzato è un liquido a base forte, generalmente un idrossido, che scorre attraverso le superfici del contattore legandosi chimicamente alla  $\text{CO}_2$  presente in aria. La base forte facilita l'assorbimento, ma è necessario un processo di rigenerazione più complesso per rompere il legame chimico, arrivando a temperature di circa  $900^\circ\text{C}$ . La presenza di acqua in tutto il processo è necessaria, in quanto evapora nel contattore di  $\text{CO}_2$ . Le condizioni climatiche sfavorevoli del processo sono sia un clima caldo e secco, in quanto le perdite d'acqua sono incrementate, sia basse temperature, essendo che la viscosità del solvente aumenta.

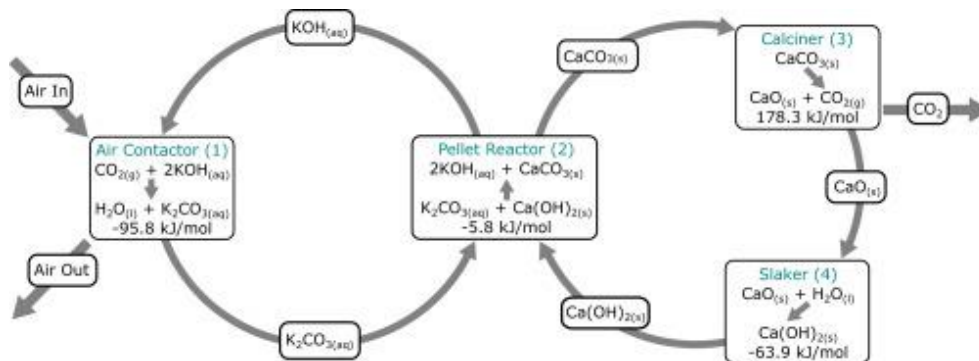


Figura 1: Descrizione del processo di reazione [9].

In questo caso il sistema opera continuamente, richiedendo economiche strutture per il raffreddamento dell'acqua e, poiché la superficie liquida è continuamente rinnovata, la vita del contattore è più lunga nonostante le polveri e i contaminanti atmosferici [9]. L'alta integrazione del sistema riduce la modularità, raggiungendo una condizione ottimale economica di circa  $1 \text{ MtCO}_2/\text{anno}$ . Il sistema di rigenerazione è complesso, costoso, richiede alte temperature (attualmente utilizzando gas naturale) e l'acqua è necessaria per venire incontro alle perdite d'acqua durante il processo in ambienti secchi [9].

Questa tecnologia è utilizzata dall'azienda canadese Carbon Engineering [13], che la sviluppa dal 2009, e fornisce tre configurazioni diverse di impianti [9]:

1. La configurazione base viene alimentata a gas naturale per riuscire a raggiungere le elevate temperature richieste ed è progettata per lo stoccaggio permanente. Le emissioni del gas naturale sono catturate dall'impianto stesso e vengono miscelate con l'anidride carbonica dell'aria. Il fabbisogno energetico ammonta a  $8,81 \text{ GJ/tCO}_2$ ;
2. La seconda configurazione implementa l'utilizzo di energia elettrica per coprire parte della richiesta ed è ottimale per l'ubicazione nelle zone a energie a basse emissioni di carbonio a basso costo. L'apporto energetico è di  $5,25 \text{ GJ/tCO}_2$  di gas naturale e  $366 \text{ kWh/tCO}_2$  di elettricità.
3. L'ultima variazione è ottimizzata per fornire la  $\text{CO}_2$  nella produzione di combustibili sintetici: l'impianto DAC è accoppiato a un elettrolizzatore che produce idrogeno, per la sintesi, e ossigeno, per il processo di cattura.



Il mercato odierno produce sorbenti a fase liquida a base di idrossido di sodio o di potassio (sottoprodotti del cloro), che permettono la cattura di 300-500 MtCO<sub>2</sub>/anno, a costo di un dispendio energetico stimato a 611-1055 kWh/tCO<sub>2</sub> catturata, più del doppio dell'elettricità richiesta per il funzionamento di un impianto DACCS [14].

## **Impronta ecologica**

Le tecnologie attuali del DAC richiedono molta energia, specie durante la fase di desorbimento. L'elettricità è necessaria principalmente per l'azionamento delle ventole e delle pompe per il vuoto, mentre l'energia termica è usata per riscaldare il collettore nel processo di desorbimento. Per rimuovere 30 GtCO<sub>2</sub>/anno, mantenendo il riscaldamento globale ben al di sotto dei 2°C entro il 2100, il fabbisogno energetico dei DACCS sarà di circa 50 EJ/anno di elettricità (più di metà dell'energia elettrica globale prodotta oggi, che sarà circa il 10-15% nel 2100), e 250 EJ/anno di calore (più della metà del calore prodotto nel mondo oggi) [14].

L'efficienza di cattura del carbonio è definita come l'ammontare netto di CO<sub>2</sub> catturata dall'impianto, essendo che il carbonio catturato dall'atmosfera è parzialmente compensato dalle emissioni derivanti dalla produzione dei sorbenti, dalla costruzione dell'impianto, dal fine vita utile e dal funzionamento dei DAC stessi. La fonte di energia utilizzata è un parametro chiave per la rimozione netta di carbonio nei DAC, in quanto l'energia elettrica è il più grande contributo nelle emissioni e presenta una dipendenza lineare. L'efficienza di rimozione del carbonio è definita come il rapporto tra le emissioni di CO<sub>2</sub> evitate dal sistema e la CO<sub>2</sub> catturata, ed è calcolata aggiungendo le emissioni di CO<sub>2</sub> dovute al trasporto e allo stoccaggio all'efficienza di cattura del carbonio [15].

La LCA di Climeworks negli impianti esistenti dimostra che entrambi forniscono CO<sub>2</sub> con un'impronta ecologica negativa "from cradle-to-gate", usando calore di scarto/elettricità con un'impronta inferiore a 500 gCO<sub>2</sub>e/kWh quando si utilizza una pompa di calore. L'efficienza di cattura raggiunta è rispettivamente del 93,1% e del 85,4% (impronta di -0,93 e -0,85 tCO<sub>2</sub>e/tCO<sub>2</sub> catturata) e raggiunge un massimo quando si usa l'eolico, arrivando a 95,1-96,4% in funzione della fonte di calore. Considerando il ciclo vita completo, le emissioni negative si ottengono quando la CO<sub>2</sub> viene stoccata permanentemente in giacimenti sotterranei e l'efficienza di rimozione e di cattura hanno valori simili. Differente è il caso in cui la CO<sub>2</sub> viene impiegata per la produzione di combustibili sintetici: la neutralità viene raggiunta solo nei paesi in cui l'impronta ecologica della rete è inferiore a 120 gCO<sub>2</sub>e/kWh, permettendo la produzione di metano sintetico con un impatto minore rispetto a quello prodotto da combustibili fossili (Islanda, Norvegia, Svezia, Francia).

Passando ai DAC a fase liquida, se si considera un ciclo vita completo con stoccaggio permanente ed elettricità da centrale a ciclo combinato a gas naturale, con un'impronta di 500 gCO<sub>2</sub>e/kWh, l'efficienza di rimozione è stimata al 62%, raggiungendo l'84% se si utilizza energia solare per la produzione di energia elettrica [15]. Una LCA utilizzando i dati dell'impianto pilota di Carbon Engineering, accoppiato con la sintesi Fischer-Tropsch per la produzione di diesel sintetico, e ipotizzando un'impronta dell'energia elettrica di 13

gCO<sub>2</sub>e/kWh (elettricità fornita da un impianto idroelettrico), ha mostrato che si ottengono emissioni di 0,51 tCO<sub>2</sub>e/tCO<sub>2</sub> catturata (104 gCO<sub>2</sub>e/kWh considerando la combustione), [16]. Per produrre combustibili sintetici con un'impronta minore rispetto ai convenzionali diesel a petrolio, le emissioni dell'elettricità dovrebbero essere inferiori a 139 gCO<sub>2</sub>e/kWh. Uno studio successivo dimostra che con gli stessi dati si può raggiungere un'efficienza di rimozione compresa tra il 31 e il 68,3% utilizzando diverse fonti di energia [17].

# Biocarburanti e Combustibili Sintetici

I biocarburanti sono prodotti principalmente da materie prime biologiche o biomasse, come cereali, canna da zucchero, olio vegetale e rifiuti agricoli. Comprendono l'etanolo, prodotto principalmente dalla fermentazione di materie prime zuccherine come mais e canna da zucchero, e il biodiesel, creato dalla transesterificazione degli oli vegetali o grassi animali. Il Brasile è il maggior produttore mondiale di etanolo da canna da zucchero, il quale viene comunemente miscelato con la benzina per ridurre le emissioni di anidride carbonica. Questo è possibile grazie alla diffusione dei motori ibridi, i quali possono elaborare differenti tipi di combustibile senza la necessità di cambiare la struttura del motore né i materiali. Il problema risiede nel fatto di trovare un equilibrio per l'utilizzo delle piantagioni per la produzione di biocarburanti o la produzione alimentare umana.

I combustibili sintetici, invece, vengono prodotti chimicamente attraverso processi di sintesi, spesso utilizzando materie prime non biologiche come ad esempio il gas naturale, il carbone o le biomasse. Possono includere gas sintetico (come gas di sintesi), diesel sintetico (noto anche come diesel da gasolio Fischer-Tropsch), metanolo sintetico e idrogeno.

## Metanolo e dimetil-etero

Il metanolo è il più semplice degli alcoli e la sua formula chimica è  $CH_3OH$ . Viene impiegato nella produzione di una varietà di prodotti chimici, tra cui la formaldeide, che viene utilizzata per la produzione di vernici, resine e plastica. È tossico solo quando ingerito in quantità superiori a 30 mL e, a differenza dell'etanolo, non è per consumo interno. Il metanolo ha eccellenti caratteristiche di combustione: contiene circa metà della densità energetica della benzina (LHV 44 MJ/kg contro i 19,9 del metanolo), ma ha un numero di ottano più alto (RON 107, MON 92) e dal punto di vista incendio è molto più sicuro della benzina. Viene inoltre utilizzato nelle celle a combustibile dirette al metanolo (DMFC). Si può convertire a basso costo un motore a benzina per farlo funzionare a metanolo. In Brasile circa l'80% delle auto prodotte sono veicoli a combustione flessibile (FVV) e possono funzionare indistintamente con miscele di metanolo e benzina, da M15 a M85.

Dalla deidratazione bimolecolare del metanolo viene prodotto il dimetil-etero (DME), il cui utilizzo è più adatto nei motori diesel grazie a un numero di cetano maggiore (55-60 contro i 40-55 del diesel). Il DME è un composto chimico incolore, non tossico, non corrosivo, non cancerogeno ed ecologico. Non forma perossidi esplosivi, consentendo lo stoccaggio e la manipolazione in sicurezza. Nonostante abbia un punto di ebollizione di  $-24,9^{\circ}C$ , è generalmente gestito come liquido e conservato in serbatoi pressurizzati. Il DME è un ottimo carburante sostitutivo per la generazione di energia elettrica, così come per il riscaldamento domestico.

## Processo Fischer-Tropsch

È un processo chimico industriale, sviluppato nei primi anni del secolo scorso, utilizzato per produrre combustibili sintetici a partire da gas di sintesi (principalmente monossido di carbonio e idrogeno) in presenza di un catalizzatore. Il processo si articola in tre fasi:

1. Produzione del gas di sintesi attraverso la reazione di materia prima mediante processi di gassificazione o riformazione. Le materie prime utilizzate possono essere carbone, gas naturale o biomassa;
2. Reazione del gas di sintesi in presenza di un catalizzatore, generalmente a base di cobalto, a temperature comprese tra i 170-220°C e pressioni di 1-10 atmosfere. Durante la reazione vengono prodotti idrocarburi più pesanti insieme ad acqua e altri sottoprodotti;
3. Separazione e raffinazione degli idrocarburi desiderati, come ad esempio diesel sintetico, cera e altri composti chimici.

In tal modo è possibile ottenere una miscela idrocarburica di 130-140 g partendo da 1 m<sup>3</sup> di miscela, con un rendimento in peso compreso tra il 61,9 e il 66,7%. Le benzine ottenute hanno un numero di ottano non superiore a 40 e sono dunque necessari ulteriori trattamenti di reforming catalitico o l'aggiunta di antidetonanti per innalzarlo.

## Produzione di metanolo da gas naturale

I gas di sintesi vengono prodotti dal gas naturale in un processo che si compone di:

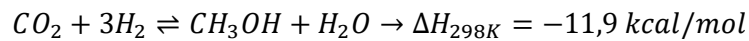
1. Steam reforming:  $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \rightarrow \Delta H_{298K} = 49,1 \text{ kcal/mol}$ ;
2. Ossidazione parziale:  $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2 \rightarrow \Delta H_{298K} = -8,6 \text{ kcal/mol}$ ;
3. Dry reforming:  $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \rightarrow \Delta H_{298K} = 59 \text{ kcal/mol}$ .

Aggiustando il rapporto CO/H<sub>2</sub> vicino a 1:2, il gas di sintesi può essere convertito in metanolo usando un catalizzatore a base di rame/zinco [18]:



## Produzione di metanolo da idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub>

Il metanolo si forma quasi esclusivamente per idrogenazione della CO<sub>2</sub> contenuta nel gas di sintesi sulla superficie del catalizzatore. Per essere convertito in metanolo, parte del CO deve prima subire una reazione di spostamento del gas d'acqua per fornire idrogeno e formare CO<sub>2</sub> aggiuntiva che, reagendo, produrrà metanolo.



È stato dimostrato che facendo reagire una miscela di CO e H<sub>2</sub>, accuratamente purificata da CO<sub>2</sub> e acqua, non si produce metanolo (o se ne produce molto poco) [18] [19].

## Produzione migliorata di metanolo dal gas naturale

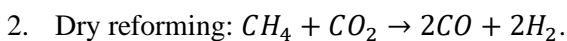
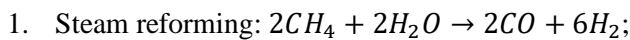
Il Laboratorio Nazionale di Brookhaven negli Stati Uniti ha sviluppato il “processo Carnol”, in cui l'idrogeno viene prodotto dalla decomposizione termica del metano, ottenendo carbonio come sottoprodotto. L'idrogeno generato viene fatto reagire con la CO<sub>2</sub> recuperata dalle emissioni delle centrali elettriche a combustibili fossili e da altri gas di scarico industriali per produrre metanolo. Nel complesso, le emissioni nette di anidride carbonica in questo processo sono praticamente nulle, in quanto la CO<sub>2</sub> rilasciata dalla combustione del metanolo viene riciclata dalle fonti di emissione esistenti [18]. Il carbonio solido formato come sottoprodotto può essere gestito e immagazzinato molto più facilmente rispetto alla CO<sub>2</sub> gassosa, e può essere smaltito o utilizzato come materiale commerciale in alcune applicazioni. La reazione si compone di tre processi:

1. Decomposizione termica del metano:  $CH_4 \rightarrow C + 2H_2, \Delta H_{298K} = 17,9 \text{ kcal/mol}$ ;
2. Sintesi del metanolo:  $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$ ;
3. Processo Carnol complessivo:  $3CH_4 + 2CO_2 \rightarrow 2CH_3OH + 2H_2O + 3C$

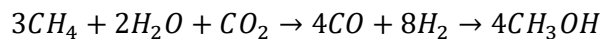
La decomposizione termica del metano avviene quando questo viene riscaldato a temperature superiori di 800°C in assenza di aria. Il processo Carnol è carbon neutral nel senso che tutto il carbonio presente nel metano viene convertito in carbonio solido. Mentre lo steam reforming del metano produce 3 moli di idrogeno per ogni mole di metano utilizzato, questo processo produce solo 2 moli. Il vantaggio sta appunto nella formazione del carbonio solido, che non ha effetto sull'atmosfera ed è più gestibile rispetto al carbonio gassoso [18].

## Il processo di bireforming

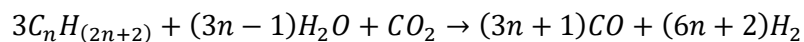
Uno studio condotto da George A. Olah nel 2009 ha sviluppato un modo vantaggioso per utilizzare una combinazione specifica di steam reforming e dry reforming del metano (o gas naturale) in un processo chiamato bireforming, coinvolgendo  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  in un rapporto di 3:2:1. I catalizzatori utilizzati possono essere gli stessi dello steam e dry reforming separati, combinando successivamente i due flussi. È stato inoltre sviluppato anche un sistema che combina il dry reforming e lo steam reforming in un unico passaggio. Il range di temperatura utile delle reazioni è compreso tra 800-1000°C. L'energia necessaria può provenire da qualsiasi fonte energetica, preferibilmente rinnovabile.



Dunque la reazione di bireforming complessiva risulta essere:



Oltre al metano, il gas naturale contiene idrocarburi più pesanti in varie concentrazioni, i quali possono subire il bireforming:



La combinazione dei due reforming, in passaggi separati o in un'unica combinata, può essere utilizzata per la conversione delle emissioni di  $\text{CO}_2$  da centrali elettriche a combustibili fossili in metanolo.

# Impronta ecologica della sintesi di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> in metanolo

La CO<sub>2</sub> catturata dai DAC può essere accoppiata con l'idrogeno per produrre combustibili sintetici, anche chiamati "power-to-liquids" (PtL). Nonostante le tecnologie di conversione di combustibili sintetici siano state sviluppate per anni, ad oggi esistono solo un numero limitato di impianti, il più dei quali è solo in scala dimostrativa. Tra le varie tecnologie disponibili sviluppate finora, i carburanti prodotti possono essere metano, carburanti liquidi sintetici per benzina, diesel o carburante per jet, o altri carburanti/sostanze chimiche come ad esempio alcoli o ammoniaca. Gli idrocarburi prodotti dal processo di sintesi sono principalmente paraffine, che portano a una combustione più pulita rispetto ai corrispettivi fossili. Pertanto, possono potenzialmente soddisfare limiti più rigorosi rispetto alle miscele commerciali attuali, rendendoli maggiormente idonei per raggiungere gli obiettivi ambientali in termini di emissioni di gas serra, come anche la riduzione di inquinanti. Può essere anche prodotto il metanolo, utilizzato sia per la produzione di biodiesel sia come componente di miscelazione per i carburanti marittimi. La produzione di biodiesel odierna utilizza principalmente metanolo da fonte fossile, impattando negativamente la sua impronta ecologica: aggiungere una componente completamente rinnovabile nella catena di approvvigionamento può contribuire in modo significativo alla riduzione dell'impronta di carbonio.

## Caso studio

Questo studio [3] seleziona tre percorsi per la produzione di carburanti sintetici utilizzando idrogeno, generato dall'elettrolisi, e CO<sub>2</sub>, catturata dal DAC, seguito da una reazione di sintesi.

Vengono utilizzati i dati della LCA dell'impianto DAC a fase solida di Climeworks per calcolare l'impronta ecologica e la produzione di metano, metanolo e diesel (quest'ultimo rappresentativo della categoria degli idrocarburi liquidi) secondo le reazioni elencate di seguito:

- Produzione di metano attraverso la reazione di metanazione:  $CO_2 + 4H_2 \Rightarrow CH_4 + 2H_2O$
- Produzione di metanolo dalla sintesi di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>:  $CO_2 + 3H_2 \Rightarrow CH_3OH + H_2O$
- Produzione di diesel da metanolo dalla sintesi diretta del DME:  $2CH_3OH \Rightarrow CH_3 - O - CH_3 + H_2O$
- Sintesi delle olefine:  $CH_3 - O - CH_3 \Rightarrow (CH_2)_2 + 2H_2O$
- Oligomerizzazione:  $0,5n(CH_2)_2 \Rightarrow CnH_2n$
- Idrogenazione:  $CnH_2n + H_2 \Rightarrow CnH_2n + 2$

L'analisi considera due futuri scenari europei, "EU Reference Scenario 2020" (REF2020) e "Fit for 55" (FF55) per gli anni 2020, 2030 e 2050, insieme a tre diversi casi di fornitura di energia:

1. Il DAC e la produzione di idrogeno vengono alimentati da energia elettrica fornita dalla rete;

2. Il DAC e l'idrogeno sono alimentati da fotovoltaico ed eolico;
3. Il DAC viene alimentato dalla rete elettrica, mentre l'idrogeno viene prodotto da fotovoltaico ed eolico.

Viene inoltre supposto che i combustibili sintetici vengano prodotti in Europa vicino al mercato, quindi il loro trasporto non viene valutato. Le conversioni analizzate nello studio sono riassunte in Figura 2: reazioni di produzione dei combustibili sintetici:

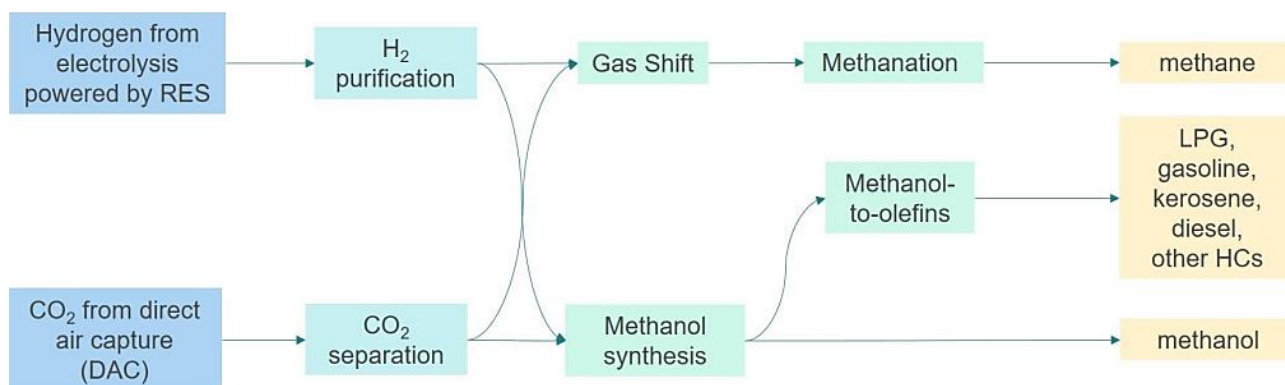


Figura 2: reazioni di produzione dei combustibili sintetici.

I dati utilizzati nell'analisi sono i seguenti [3]:

Processo	Valore	Note
Fornitura elettrica del DAC	2520 MJ/tCO <sub>2</sub> catturata	Valori Climeworks
Fornitura di calore del DAC	11.898 MJ/tCO <sub>2</sub> catturata	Valori Climeworks
Pompa di calore COP	2,51	Design di Climeworks
Impronta costruzione impianto	0,015 gCO <sub>2</sub> e/gCO <sub>2</sub> catturata	4 ktCO <sub>2</sub> /anno di capacità impianto Climeworks
Impronta sorbente	0,046 gCO <sub>2</sub> e/gCO <sub>2</sub> catturata	Valore più alto dei sei sorbenti
Generazione di elettricità per fonte e intensità di carbonio	A livello dell'Unione Europea	Fit for 55 e EU Reference Scenario 2020
Impronta fotovoltaico	A livello dell'Unione Europea	Range di 38-81 gCO <sub>2</sub> e/kWh (dati 2011)
Impronta eolico	3 gCO <sub>2</sub> e/MJ	
Consumo energetico per elettrolisi dell'acqua	184 MJ/kgH <sub>2</sub>	
LHV metano	50 MJ/kg	
Emissioni dalla sintesi del metano	0,6 gCO <sub>2</sub> e/MJ	Assumendo l'impronta della rete a 392 gCO <sub>2</sub> e/kWh



Emissioni di combustione del metano	55 gCO <sub>2</sub> e/MJ	
LHV metanolo	19,9 MJ/kg	
Emissioni dalla sintesi del metanolo	2,1 gCO <sub>2</sub> e/MJ	Assumendo l'impronta della rete a 392 gCO <sub>2</sub> e/kWh
Emissioni di combustione del metanolo	69 gCO <sub>2</sub> e/MJ	
Emissioni di gas naturale	64 gCO <sub>2</sub> e/MJ	GMCG1, condizionamento e distribuzione non inclusi
Emissioni di metanolo fossile	91,6 gCO <sub>2</sub> e/MJ	GRME1, condizionamento e distribuzione non inclusi
Emissioni diesel fossile	92,2 gCO <sub>2</sub> e/MJ	COD1, condizionamento e distribuzione non inclusi
REDII riduzione emissioni del 70% GHG	28,2 gCO <sub>2</sub> e/MJ	

La Renewable Energy Directive II (REDII) nel 2021 ha stabilito che i combustibili sintetici possono essere utilizzati come fonte per raggiungere le emissioni nette negative solo nel caso in cui le loro emissioni siano del 70% in meno del Fossil Fuel Comparator (FFC), impostato a 94 gCO<sub>2</sub>e/MJ – da cui il valore di soglia di 28,2 gCO<sub>2</sub>e/MJ [20]. I combustibili sintetici rientrano nella categoria dei Renewable Fuels of Non-Biological Origin, definiti dalla Commissione Europea come “combustibili liquidi e gassosi il cui contenuto energetico deriva da fonti rinnovabili diverse dalla biomassa”.

Per i casi in cui fotovoltaico ed eolico vengono utilizzati come fonti energetiche, sia per il DAC che per l'elettrolisi, viene calcolata una media ponderata dell'impronta di carbonio combinata.

Nel calcolo delle emissioni di CO<sub>2</sub> dalla conversione metanolo-diesel è stato considerato un modello che ipotizza un processo a valle per la produzione di metanolo, considerando metanolo e idrogeno come materie prime, che reagiscono insieme in una serie di trasformazioni verso la produzione di paraffine. La formula utilizzata è la seguente:

$$\text{Emissioni Diesel [gCO}_2\text{e/MJ]} = \text{emissioni di Metanolo} \times 1,113 + \text{emissioni Idrogeno} \times 0,0245$$

Dove i coefficienti correttivi considerano il rapporto stechiometrico delle reazioni multiple che avvengono, l'efficienza di reazione e la geometria di reazione. L'impronta di carbonio del combustibile in esame è calcolata “from cradle-to-gate” e valutata in grammi di CO<sub>2</sub> equivalente per MJ di combustibile.

## Risultati – impronta ecologica del DAC

	2020	2030 FF55	2030 REF2020	2050 REF2020
<b>Rete elettrica</b>	Cinque paesi hanno impronta positiva	Tutti i paesi hanno emissioni negative	Un solo paese ha impronta positiva	Tutti i paesi hanno emissioni negative
<b>Fotovoltaico ed eolico</b>	Tutti i paesi hanno emissioni negative	Tutti i paesi hanno emissioni negative	Tutti i paesi hanno emissioni negative	Tutti i paesi hanno emissioni negative

I paesi europei che riescono ad avere un'impronta ecologica negativa utilizzando la rete elettrica già nel 2020 sono quelli che nel loro mix energetico utilizzano fonti rinnovabili, quali l'idroelettrico e il nucleare, riducendone le emissioni. L'impronta ecologica del DAC aggregata a livello europeo vale (valori in tCO<sub>2</sub>e/tCO<sub>2</sub> catturata):

	2020	2030 FF55	2030 REF2020	2050 REF2020
<b>Rete elettrica</b>	-0,407	-0,708	-0,587	-0,794
<b>Fotovoltaico ed eolico</b>	-0,890	-0,888	-0,888	-0,885

Dunque, emissioni della rete di 468 gCO<sub>2</sub>e/kWh è la soglia al di sopra del quale il DAC inizia ad avere un'impronta positiva.

Nel caso in cui fotovoltaico ed eolico siano inclusi nel mix energetico, ogni paese sarebbe in grado di raggiungere emissioni negative di almeno -0,81 tCO<sub>2</sub>e/tCO<sub>2</sub> già dal 2020. La media europea si attesterebbe a -0,89 tCO<sub>2</sub>e/tCO<sub>2</sub> per tutti gli anni e scenari considerati [3].

## Risultati – impronta ecologica dei combustibili sintetici

La Figura 3: mostra le emissioni di CO<sub>2</sub> attraverso differenti stadi di produzione di metanolo: produzione di idrogeno, cattura della CO<sub>2</sub> dal DAC e combustione. La sintesi del combustibile non viene conteggiata in quanto le emissioni sono trascurabili se comparate con gli altri stadi. Inoltre, i grafici del metano e del diesel sono equivalenti a quello del metano raffigurato.

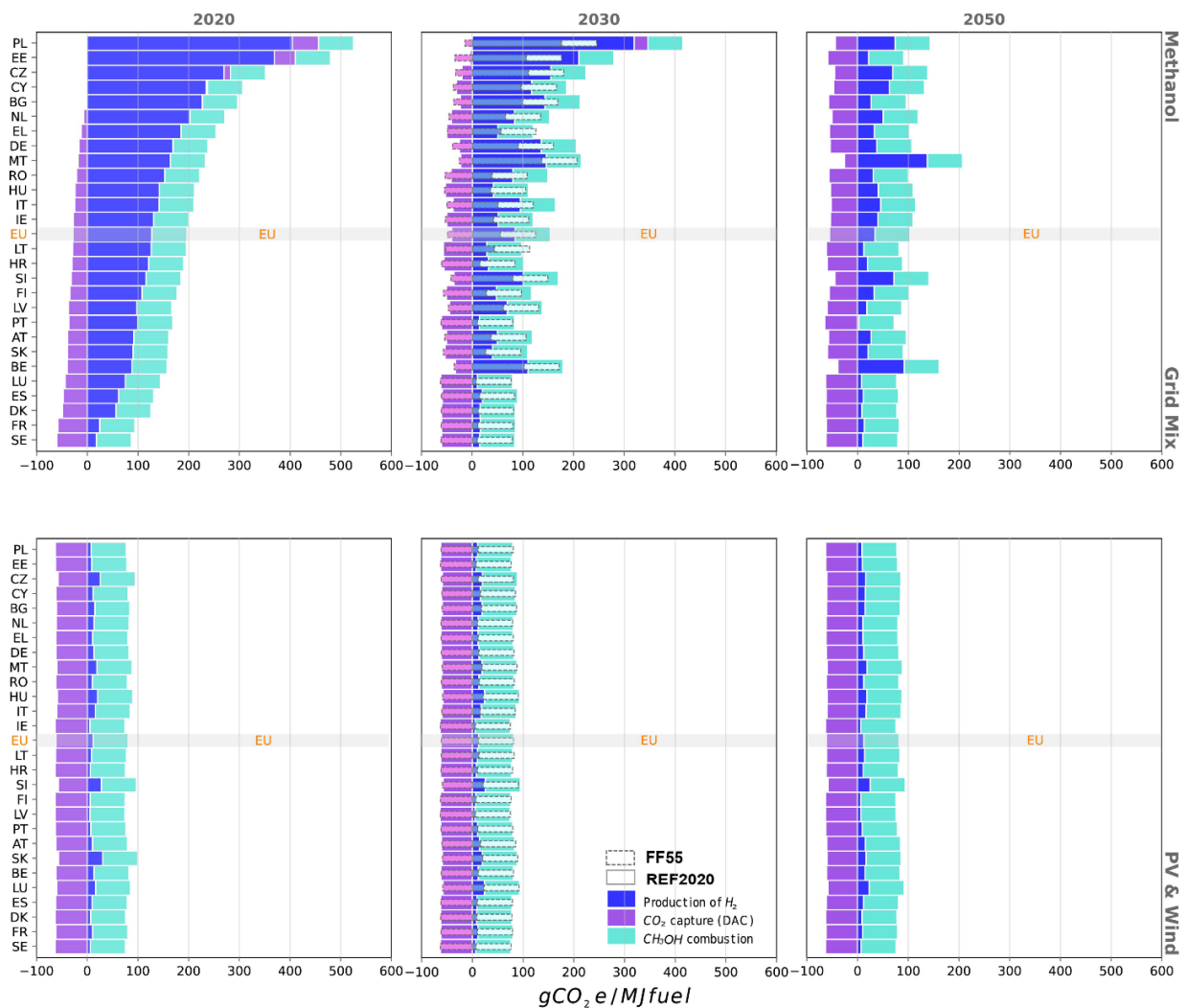


Figura 3: Emissioni della produzione di metanolo nel caso della rete e di fotovoltaico ed eolico, negli scenari REF2020 e FF55, negli anni 2020, 2030 e 2050 [3].

Nel 2020, utilizzando la rete elettrica per alimentare il DAC e il processo di elettrolisi, la produzione di idrogeno ricopre circa il 60% delle emissioni totali (produzione idrogeno + combustione metanolo), che verranno ridotte dalla cattura del DAC del 16%. Nel 2030 l'impronta si riduce significativamente, specie nei paesi che nel 2020 avevano un'impronta ecologica più elevata. Nel 2050 le emissioni dalla produzione di idrogeno sono minori di quelle della combustione del metanolo, eccetto per pochi paesi.

Nel caso in cui si utilizzino fotovoltaico ed eolico accoppiati sia nel funzionamento del DAC che nella produzione di idrogeno, le emissioni di produzione del metanolo sono piuttosto stabili in tutti i paesi, con valori di 13-45 gCO<sub>2</sub>e/MJ negli anni considerati.

Le emissioni derivanti dalla produzione dei combustibili da fonte fossile sono:

- Gas naturale: 64 gCO<sub>2</sub>e/MJ;
- Metanolo fossile: 91,6 gCO<sub>2</sub>e/MJ;
- Diesel: 92,2 gCO<sub>2</sub>e/MJ.

La LCA del REDII non tiene conto delle emissioni dovute alla costruzione, smantellamento o smaltimento dei rifiuti delle infrastrutture. In ogni caso, il fattore di emissione di fotovoltaico ed eolico usato nello studio considera un ampio range di emissioni a monte. Dunque, i risultati ottenuti in termini di conformità alla soglia REDII sono ritenuti conservativi [3].

Utilizzando la rete elettrica, nel 2020, solo pochi paesi riescono a produrre i carburanti considerati con una minore impronta rispetto l'equivalente fossile. In conformità al REDII (28,2 gCO<sub>2</sub>e/MJ), solo uno riesce a produrre metano al di sotto del valore di soglia (27,3 gCO<sub>2</sub>e/MJ). Le emissioni massime della rete che permettono la produzione dei carburanti con emissioni minori dei corrispettivi fossili sono:

- Metano: 96 gCO<sub>2</sub>e/kWh (38,8 per conformarsi al REDII);
- Metanolo: 137,6 gCO<sub>2</sub>e/kWh (35,3 per conformarsi al REDII);
- Diesel: 121,3 gCO<sub>2</sub>e/kWh (30,2 per conformarsi al REDII).

Nel 2030, nello scenario REF2020, dieci paesi in più riusciranno a produrre almeno uno dei tre combustibili con un impatto minore rispetto all'equivalente fossile, nonostante la media europea rimanga al di sopra in ogni caso. La media europea sarà al di sotto nello scenario FF55, insieme ad altri tre paesi, producendo metanolo con emissioni di 78 gCO<sub>2</sub>e/MJ e diesel con 88 gCO<sub>2</sub>e/MJ.

Infine, nel 2050 secondo lo scenario REF2020 la maggior parte dei paesi riuscirà a produrre tutti e tre i carburanti ottenendo emissioni minori.

Considerando la soglia REDII, l'unione europea non riuscirà a rispettarla per nessun carburante, anno o scenario, raggiungendo il minor valore nel 2050, nello scenario REF2020:

- Metano: 48,9 gCO<sub>2</sub>e/MJ;
- Metanolo: 51 gCO<sub>2</sub>e/MJ;
- Diesel: 57,6 gCO<sub>2</sub>e/MJ.

Utilizzando invece fotovoltaico ed eolico come fonti di energia, tutti i paesi riusciranno a produrre tutti i carburanti considerati con emissioni minori rispetto ai corrispettivi fossili, per tutti gli anni considerati. La media europea rientra anche nella soglia REDII per tutti i carburanti, anni e scenari, con valori compresi tra 19,3 e 25,8 gCO<sub>2</sub>e/MJ, sebbene non tutti i paesi riescano a conformarsi.

Infine, il caso ibrido (DAC alimentato dalla rete elettrica, fotovoltaico ed eolico per l'idrogeno) permette ai paesi che hanno un'impronta di rete maggiore di produrre carburanti conformandosi alla soglia REDII, in quanto, come visto, la produzione di idrogeno rappresenta il maggior contributo delle emissioni dalla rete. A differenza del caso della rete, la media europea potrà produrre metano nel 2050 conformandosi alla soglia REDII [3].

# Carburanti sintetici nei motori a combustione interna

Uno studio [21] del 2022 ha valutato le prestazioni della combustione e delle emissioni di vari combustibili sintetici, paragonati alla benzina convenzionale RON95 E10. I combustibili esaminati provengono dalla sintesi “methanol-to-gasoline” (MtG) e sono i seguenti:

- MtG con 10% (V/V) di etanolo (MtG-E10), analizzato con lo scopo di ottenere un equivalente alla benzina convenzionale (si prevede un comportamento analogo nella combustione e nelle emissioni);
- MtG con 20% (V/V) di etanolo (MtG-E20);
- MtG con 15% (V/V) di metanolo (MtG-M15);
- MtG con 15% (V/V) di 2-butanolo (MtG-2Bu15);
- Un carburante sviluppato da Porsche, POSYN (Porsche synthetic fuel), il quale è sostanzialmente privo di componenti aromatici, ottenendo un punto di ebollizione decisamente minore dei combustibili in esame e del RON95 E10.

La produzione dei carburanti considerati ha la possibilità di essere rinnovabile e le relative proprietà sono elencate nella tabella sottostante:

Proprietà	RON95 E10	MtG-E10	MtG-E20	MtG-M15	MtG-2Bu15	POSYN
Contenuto di carbonio [% (m/m)]	82,77	82,85	79,25	77,66	83,82	82,18
Contenuto di idrogeno [% (m/m)]	13,71	13,52	13,52	13,30	12,63	15,15
Contenuto di ossigeno [% (m/m)]	3,53	3,63	7,22	9,04	3,56	2,67
Contenuto aromatico [% (V/V)]	26,3	30,0	25,5	28,5	~29	<0,3
Densità (a 20°C) [kg/m <sup>3</sup> ]	741,8	739,6	744,8	741,6	744,0	718,4
Rapporto stechiometrico [kg/kg]	14,08	14,02	13,45	13,11	13,83	14,5

Potere calorifico inferiore [MJ/kg]	41,59	41,40	39,74	38,86	40,91	42,84
Densità energetica [MJ/L]	30,85	30,62	29,60	28,82	30,44	30,78
RON	96,7	96,6	100,0	98,4	95,6	100
MON	85,5	85,9	87,3	86,6	85,5	91

Confrontati con il RON95 E10, tutti i carburanti sintetici dimostrano una resistenza alla denotazione più alta, un maggior calore di vaporizzazione, un ridotto potere calorifico inferiore e una minor temperatura adiabatica del fronte di fiamma.

Il motore da ricerca utilizzato nella fase di test è un monocilindrico quattro tempi a iniezione diretta e accensione comandata, le cui specifiche tecniche sono riportate in Tabella 1:

Tabella 1: specifiche del motore da ricerca utilizzato [21].

	Unit	Value
Displacement volume	cm <sup>3</sup>	500
Stroke	mm	113.2
Bore	mm	75
Stroke/bore ratio	1	1.51
Connecting rod length	mm	220
Compression ratio	1	10.8
Number of valves	1	4
Intake valve event length (at 1 mm valve lift)	° CA	178
Exhaust valve event length (at 1 mm valve lift)	° CA	178
Maximum intake valve lift	mm	8.8
Maximum exhaust valve lift	mm	8.4
Max. peak cylinder pressure	bar	190
Maximum fuel pressure	bar	200
Fuel injector	6-hole solenoid	

I componenti di scarico gassosi quali HC incombusti, ossigeno, monossido di carbonio, CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> sono stati determinati da un flusso di massa di gas di scarico parziale, campionato a monte della valvola di controllo della contropressione.

Infine, per testare e validare il MtG–E10 rispetto al RON95 E10 è stato utilizzato un motore quattro cilindri BMW 2.0L GDI sovralimentato, disponibile in commercio.

## Metodologia

La fasatura di combustione  $CA_{50}$  è definita come l'angolo di manovella a cui corrisponde il 50% del rilascio di calore. Il ritardo all'accensione  $CA_{0-10}$  e  $CA_{10-90}$  è il tempo, espresso in gradi di manovella, che porta a un rilascio di calore dallo 0% al 10% e dal 10% al 90%, rispettivamente. Lo scopo principale di ogni test è stato quello di mantenere una fasatura di combustione di  $CA_{50} = 7-8^\circ$  CA dopo il punto morto superiore (aTDC), aggiustando il tempo di azionamento della scintilla fino a che non sia stato raggiunto il  $CA_{50}$  (o il limite alla detonazione).

Per tutte le ricerche svolte [21] la resistenza alla detonazione è stata impostata a 3,0 bar. Ogni misura consiste di 200 cicli consecutivi con risoluzione di  $0,1^\circ$  CA, in cui la pressione indicata nel cilindro, nel condotto di aspirazione e di scarico erano note. Le pressioni statiche, temperatura, flussi di massa e gas di scarico sono stati misurati con trasduttori di pressione convenzionali e termocoppie, con un intervallo di tempo medio di 30 secondi. La pressione relativa nel cilindro è stata riferita alla pressione di aspirazione a un angolo di manovella di  $-180^\circ$  CA aTDC ad ogni ciclo.

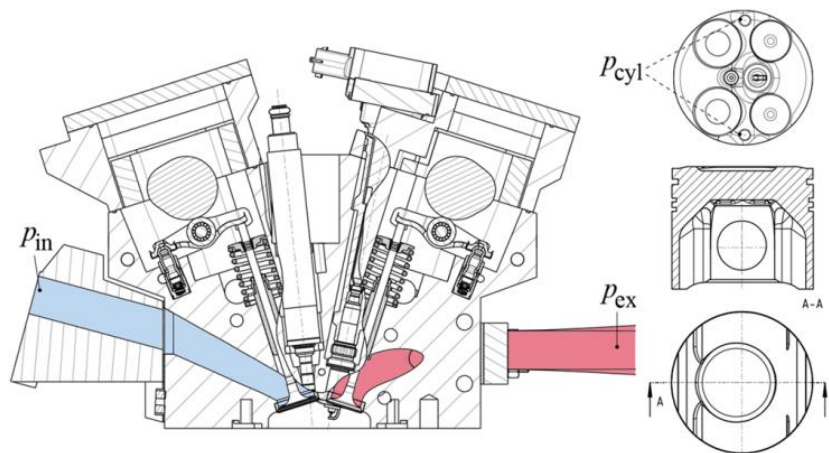


Figura 4: sezione del motore da ricerca utilizzato (testa del cilindro, camera di combustione, geometria del pistone [21]).

La prima indagine effettuata riguardava la variazione di carico del motore, ovvero la pressione media indicata netta ( $IMEP_{net}$ ) per studiare la resistenza alla detonazione dei carburanti. La variazione è stata eseguita ad una velocità del motore di 2500 rpm e  $\lambda = 1,0$ . Partendo da 3 bar, il carico è stato incrementato di 3 bar alla volta, finché non si è raggiunto il picco massimo di pressione consentita nel cilindro o la fasatura di combustione limite di  $CA_{50} = 30^\circ$  CA aTDC. Il carico è stato aumentato regolando la pressione di aspirazione. Per pressioni di aspirazione inferiori a quella atmosferica, la contropressione allo scarico era uguale alla pressione atmosferica, mentre per pressioni maggiori di quella atmosferica la sovralimentazione forniva la pressione richiesta. Analogamente, la contropressione allo scarico è stata aumentata chiudendo la valvola di controllo della contropressione di scarico per eguagliare la pressione di aspirazione.

La seconda indagine riguardava la variazione del rapporto aria/combustibile per ricercare il limite magro, il quale è definito come il più alto valore di  $\lambda$  il cui coefficiente di variazione della  $IMEP_{net}$  ( $CoV_{IMEP}$ ) non eccede il limite del 5%. In analogia alla variazione della  $IMEP_{net}$ , la variazione di  $\lambda$  è stata eseguita a 2500 rpm con il carico fissato a  $IMEP_{net} = 16$  bar. Partendo dalla stechiometria,  $\lambda$  è stato incrementato di 0,1 alla volta fino a che la stabilità limite della combustione di  $CoV_{IMEP} = 5\%$  non è stata superata.

Riguardo il motore BMW, la pressione media effettiva è stata analizzata a 3000 rpm.

## **Risultati – variazione di carico**

Siccome le proprietà del MtG–E10 sono molto simili a quelle del RON95 E10, le prestazioni della combustione sono pressoché identiche, anche nel motore BMW. La  $IMEP_{net}$  massima raggiunta è di 21 bar in entrambi i casi. Inoltre, il rendimento indicato netto non mostra particolari discrepanze in tutto il range di carico, raggiungendo un massimo del 38,2% per il RON95 E10 e del 38,3% nel MtG–E10, con un carico  $IMEP_{net}$  di 12 bar. I rendimenti indicati netti massimi raggiunti dagli altri carburanti sono:

- MtG–E20: 38,6%;
- MtG–M15: 39,3%;
- MtG–2Bu15: 38,6%;
- POSYN: 39,2%.

L'aumento di rendimento generale è attribuibile a una concentrazione alcolica maggiore nel caso delle miscele MtG, mentre per quanto riguarda il POSYN il motivo risiede nelle 3,4 unità in più nel RON. Inoltre, il MtG–M15 ha ottenuto un rendimento maggiore del MtG–E20, nonostante una minor concentrazione in volume del 5%. Dato che entrambi hanno mostrato una fasatura di combustione vicina al target, valutata in condizioni di rendimento indicato massimo, la maggior efficienza del metanolo non deriva dal RON, ma da due fattori:

- Maggior calore di vaporizzazione, che risulta in un maggiore raffreddamento della carica evaporativa;
- Minor temperatura adiabatica di fiamma.

La combinazione di queste proprietà antidetonanti riduce la temperatura di combustione e, di conseguenza, le perdite di calore a parete. Infine, il metanolo ha una velocità laminare di fiamma leggermente maggiore, garantendo una combustione più veloce.

Discorso perfettamente inverso nel caso del MtG–2Bu15, dimostrando efficienze comparabili al MtG–E10, nonostante una concentrazione in volume maggiorata del 5%. Ciò può esser condotto alle proprietà meno preferibili del 2-butanolo rispetto al MtG–E10, riducendo il RON di una unità.

La fasatura di combustione target era impostata a 7-8° CA aTDC ed è stata mantenuta fino a  $IMEP_{net} = 9$  bar nel RON 95 E10, MtG–E10 e MtG–2Bu15, mentre il MtG–E20 e il MtG–M15, grazie a un RON più alto,



hanno raggiunto i 12 bar. Il carico più elevato è stato raggiunto dal POSYN, 15 bar, che ha un RON identico al MtG-E20.

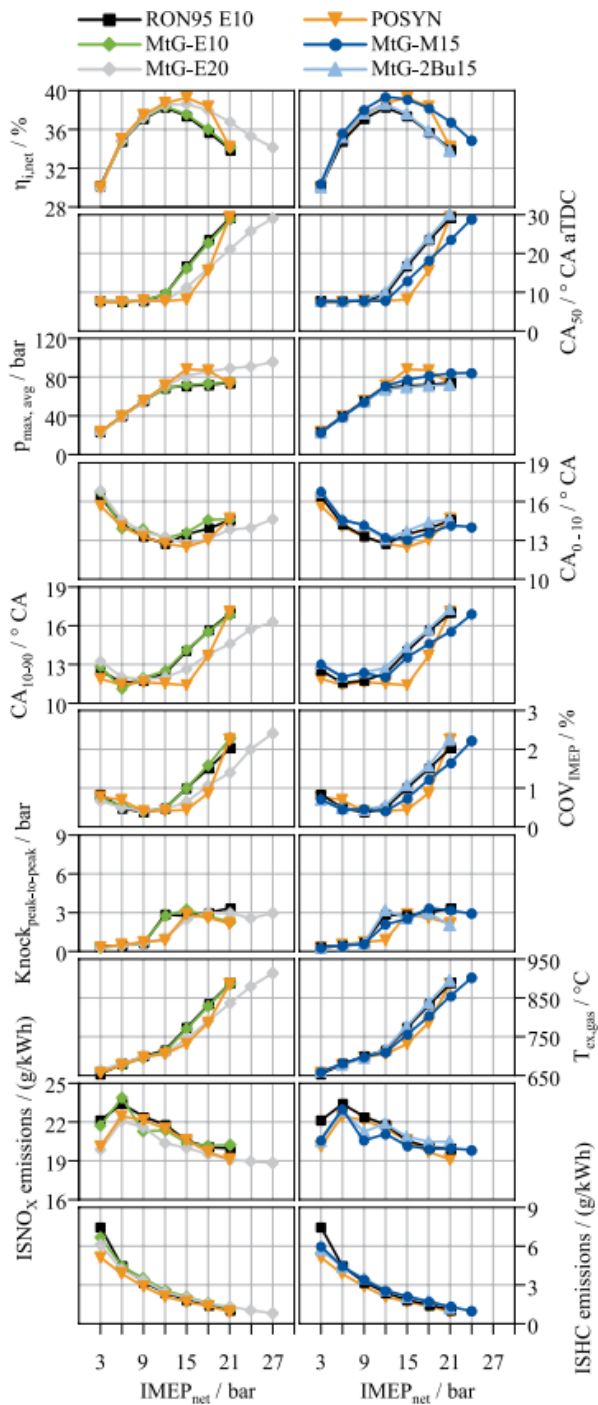


Figura 5: risultati della variazione di carico a  $\lambda=1$  con il motore da ricerca a 2500 rpm [21].

Il ritardo di accensione e la durata di combustione sono risultati simili in tutti i carburanti considerati e le miscele MtG non sono influenzate dalle varie frazioni alcoliche. Ci sono però differenze a carichi prossimi alla comparsa della detonazione, a causa delle varie fasature di combustione. Nel caso di MtG-E20 e MtG-M15, una  $CA_{50}$  più avanzata porta a una durata di combustione più corta di  $2,4^\circ$  e a  $1,5^\circ$  CA, con un carico di

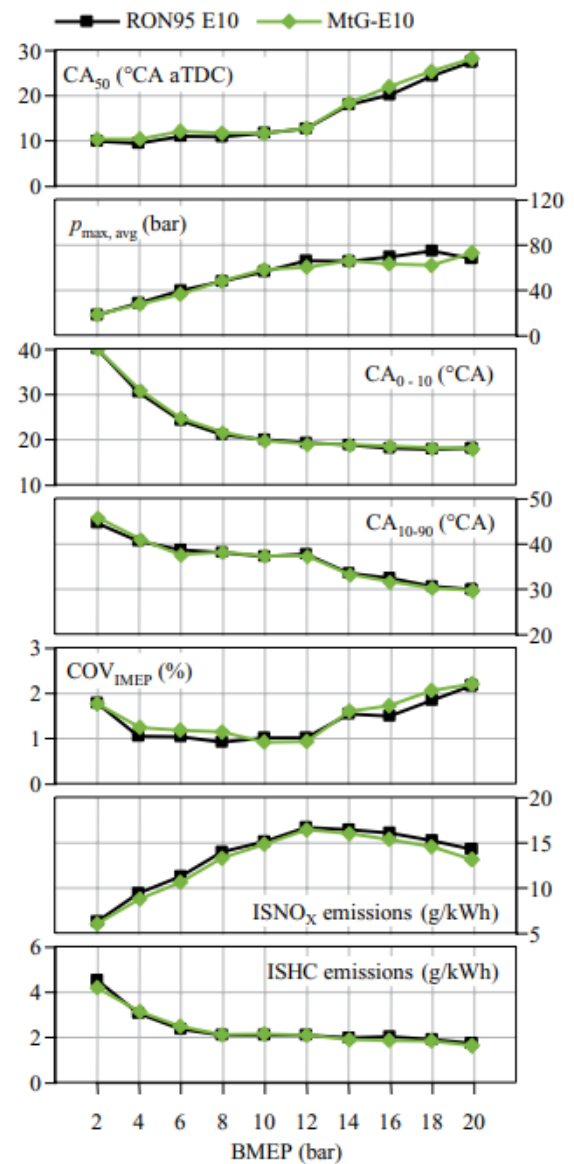


Figura 6: risultati della variazione di carico a  $\lambda=1$  con il motore multicilindrico BMW a 3000 rpm [21].

IMEP<sub>net</sub> di 21 bar rispetto al carburante di riferimento e alle altre miscele. Una combustione avanzata porta a una maggiore stabilità di combustione (CoV<sub>IMEP</sub>) e a una minor temperatura degli end-gas.

L'elevato contenuto di ossigeno del MtG-E20 e del MtG-M15, rispetto al carburante di riferimento, porta a un minor punto di ebollizione, il quale aumenta la volatilità e la vaporizzazione, migliorando l'omogeneizzazione del carburante e l'ossidazione. Il POSYN ha un punto di ebollizione notevolmente ridotto, attribuibile allo scarso contenuto di aromi nella miscela, garantendo, anche in questo, caso una buona omogeneità e ossidazione. Inoltre, la maggior velocità laminare della fiamma delle miscele, rispetto alla benzina tradizionale, può portare a una combustione più veloce e completa, riducendo le emissioni di HC [22]. Questi aspetti consentono di ridurre le emissioni specifiche indicate di idrocarburi incombusti (ISHC) rispetto al RON95 E10, specie ad una IMEP<sub>net</sub> < 9 bar, in cui tutti i carburanti hanno operato nella stessa fase di combustione.

La densità energetica delle miscele MtG è influenzata negativamente dall'aggiunta di frazioni alcoliche, più accentuato nel caso del MtG-M15: rispetto al MtG-E10, questa è minore del 6,2%, compensata però dal maggior rendimento indicato, specialmente a carichi elevati. Ad una IMEP<sub>net</sub> di 21 bar, il rendimento è più alto del 7,7%, sovra-compensando la ridotta densità energetica. Causa inoltre una durata di iniezione più lunga, portando a un minor tempo per l'omogeneizzazione della miscela nella fase gassosa e ad una quota maggiore di carburante sulle pareti. Il tempo impiegato in più non supera i 2° CA rispetto al RON95 E10 grazie dell'effetto contrastante dell'aumento del rendimento indicato, soprattutto nel MtG-E20 e nel MtG-M15. Il POSYN richiede un tempo di iniezione minore di circa 4° CA rispetto al RON95 E10. Un funzionamento a carico elevato nel MtG-E20 e nel MtG-M15 causa emissioni leggermente maggiori di ISHC e ciò può essere trascurato come principale fattore che contribuisce a questo incremento di emissioni. Un effetto più pronunciato delle alte emissioni a carichi elevati (IMEP<sub>net</sub> > 12 bar) è presumibilmente causato dalla differente fasatura di combustione: più avviene in ritardo, minori sono le emissioni di ISHC nel RON95 E10, MtG-E10 e MtG-2Bu15 (carburanti più limitati dalla detonazione), ottenendo una post-ossidazione migliorata nello scarico come conseguenza della maggior temperatura degli end-gas [23]. Le differenze nelle emissioni di ISHC nelle miscele analizzate dipendono sia dalla composizione delle stesse che dalla combustione. Tuttavia, a causa delle differenze relativamente piccole in entrambi i fattori, le emissioni risultanti di tutti i carburanti sono molto simili [21].

Nel range di carico in cui la fasatura di combustione target è ottenuta (IMEP<sub>net</sub> < 9 bar), le miscele MtG-E20, MtG-M15 e MtG-2Bu15 mostrano chiare riduzioni di 2,3 g/kWh nelle emissioni indicate specifiche degli ossidi di azoto (ISNO<sub>x</sub>), attribuito all'elevato calore di vaporizzazione che riduce la temperatura nel cilindro, (oltre a una minor temperatura adiabatica della fiamma), portando a una temperatura degli end-gas minore [23]. Il raffreddamento aumenta all'aumentare della frazione alcolica e alla diminuzione della lunghezza della catena alcolica. Questo beneficio nelle emissioni degli ISNO<sub>x</sub> si attenua verso carichi elevati a causa della combustione più avanzata rispetto al carburante di riferimento. Benefici comparabili sono stati osservati nel POSYN nonostante la scarsità di ossigeno come amplificatore per il calore di vaporizzazione: la motivazione

è spiegata da uno studio [24] che sostiene che le emissioni  $\text{NO}_x$  aumentano all'aumentare del contenuto aromatico del carburante (di cui il POSYN ne è praticamente privo).

## **Risultati – variazione del rapporto aria/combustibile**

La variazione del rapporto aria/combustibile è stata valutata a 2500 rpm con un carico  $\text{IMEP}_{\text{net}} = 16$  bar, confermando quanto riscontrato nella variazione di carico: il più alto rendimento indicato netto è stato ottenuto dal POSYN e sia il comportamento della combustione che delle emissioni sono pressoché identiche tra MtG-E10 e RON95 E10.

A stechiometria, il  $\text{CA}_{50}$  target (7-8° CA) non è stato ottenuto da nessun carburante in esame. MtG-E20, MtG-M15 e il POSYN mostrano una fasatura di combustione più avanzata rispetto agli altri carburanti a causa del RON elevato, il quale porta al più alto rendimento indicato netto e pressione massima nel cilindro, con il minor ritardo di accensione e durata di combustione.

Incrementando  $\lambda$ , tutti i carburanti mostrano un ritardo nella combustione, mentre un anticipo del  $\text{CA}_{50}$  è nuovamente possibile per valori superiori a 1,2 fino al limite magro di 1,6, raggiunto da ogni combustibile. Questo ritardo del  $\text{CA}_{50}$  provoca un maggior ritardo all'accensione e una maggior durata della combustione. Più il  $\text{CA}_{50}$  è avanzato (portando a temperature di combustione maggiori), più sono le emissioni  $\text{ISNO}_x$ . In condizioni magre, l'alto contenuto di ossigeno nel MtG-E20 e nel MtG-M15 provoca un ulteriore aumento degli  $\text{ISNO}_x$ .

Solo il POSYN ha raggiunto il  $\text{CA}_{50}$  prefissato nel limite magro. L'avanzamento del  $\text{CA}_{50}$  nel MtG-E20, MtG-M15 e nel POSYN porta a una temperatura ridotta degli end-gas di 20-40°C, un aumento degli ISHC e un aumento degli  $\text{ISNO}_x$ , specialmente nel range  $\lambda = 1,1-1,5$ . Analogamente alla variazione di carico, la miscela MtG-E10 non mostra variazioni rispetto al RON95 E10. D'altro canto, MtG-2Bu15 ha performato peggio rispetto al carburante di riferimento, in particolar modo al di sopra del rapporto 1,3. Il suo massimo rendimento indicato netto a  $\lambda = 1,6$  era il 2% in meno rispetto al combustibile di riferimento, mentre il POSYN era del 5,1% sopra. Nonostante il limite a 1,6 per ogni carburante, MtG-E20, MtG-M15 e il POSYN hanno ottenuto un miglioramento della stabilità di combustione nel limite magro.

Durante il funzionamento a stechiometria, la Figura 8 mostra una chiara influenza della fasatura di combustione, rispetto alla durata di combustione sulla frazione delle perdite dovute alla durata della combustione. Dato che MtG-E20, MtG-M15 e il POSYN hanno una più alta resistenza alla detonazione e dunque un  $\text{CA}_{50}$  più avanzato, le loro perdite dovute alla durata di combustione (2,55%, 3,39% e 3,49%) è circa la metà in meno rispetto al carburante di riferimento (5,73%). Di conseguenza, il rendimento indicato netto è maggiore del 4,98% nel MtG-E20, 6,26% nel MtG-M15 e 7,24% nel POSYN. MtG-E10 e MtG-2Bu15 mostrano livelli comparabili di perdite dalla durata di combustione e di rendimento indicato netto rispetto al carburante di riferimento. Comunque, le differenze dei carburanti in termini di rendimento indicato netto e perdite dovute alla durata della combustione non si discostano significativamente tra  $\lambda = 1$  e 1,6, essendo

i valori di  $CA_{50}$  circa uguali. Come si può notare, la curva di rilascio di energia, e dunque anche la durata di combustione, incrementa con una combustione magra. L'incremento della frazione dei gas inerti durante la combustione magra porta a una minor temperatura degli end-gas e perdite di energia. Una diminuzione lineare della temperatura degli end-gas è dovuta all'incremento del rapporto aria/combustibile, che riduce la post-ossidazione portando a un incremento delle perdite per via di carburante incombusto per tutti i carburanti per  $\lambda = 1,6$ .

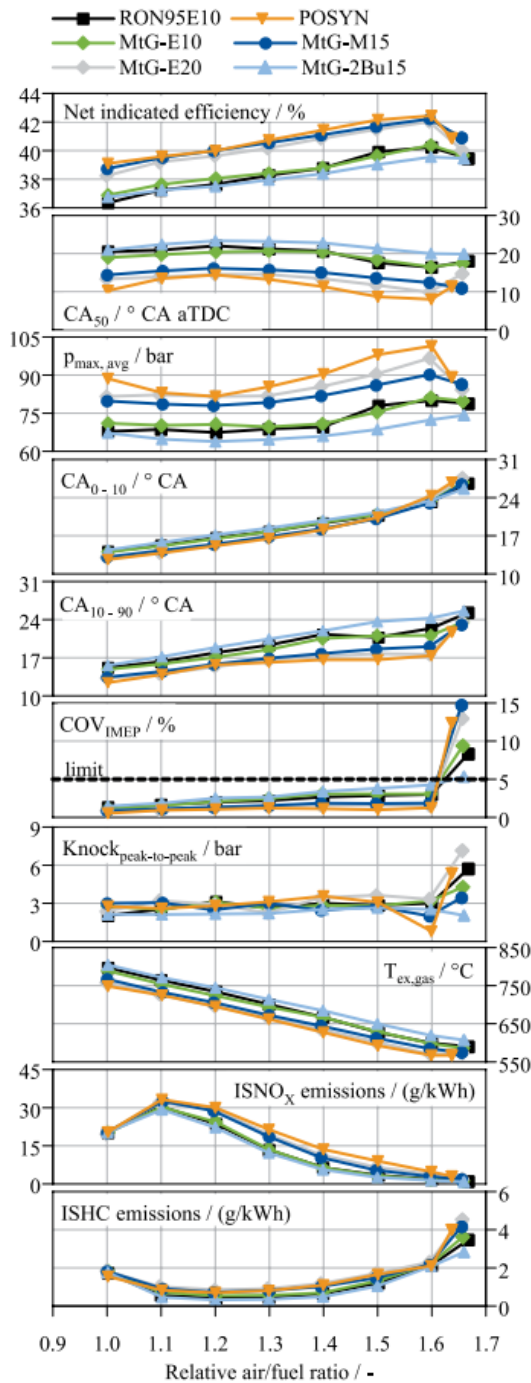


Figura 7: risultati della variazione del rapporto aria/combustibile con il motore da ricerca a 2500 rpm e  $IMEP_{net} = 16$  bar [21].

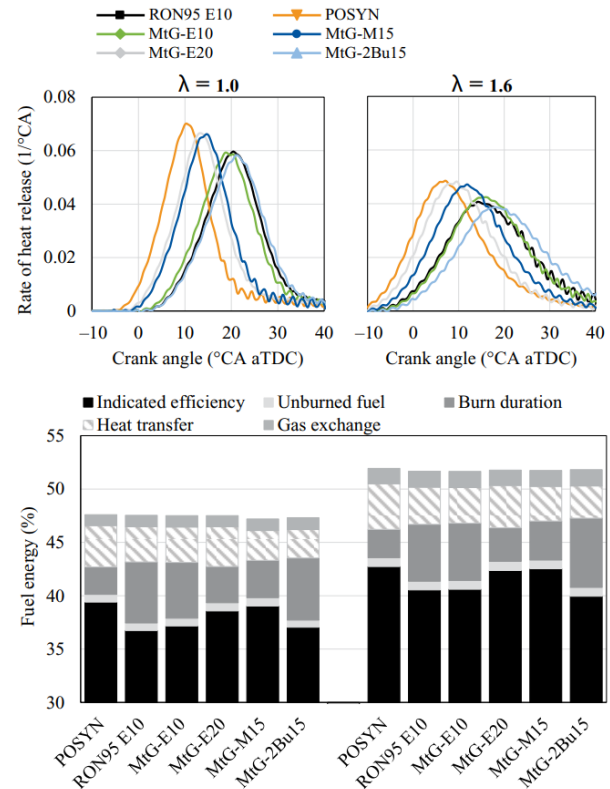


Figura 8: curva di rilascio del calore e quota di energia persa a  $\lambda = 1,0-1,6$  a 2500 rpm e  $IMEP_{net} = 16$  bar [21]

## Conclusioni

Il ruolo dei DAC, oggi e negli anni a venire, sarà di vitale importanza sia per abbattere le emissioni di anidride carbonica nell'atmosfera che per sequestrare gli eccessi degli ultimi 150 anni, ritornando nel range di valori abituali della Terra. Fondamentale sarà l'unione tra DAC e fonti di energia rinnovabile per accelerare la produzione di energia pulita e di carburanti ad impatto zero, i quali saranno implementati nei settori Hard-to-Abate, garantendo il loro funzionamento con combustibili simili a quelli attuali ma inquinando meno o non inquinando affatto. La produzione di carburanti sintetici partendo dalla CO<sub>2</sub> sequestrata dall'atmosfera è una realtà e permette la circolazione dei veicoli con motore a combustione attuali con emissioni minori o al più uguali a quelle utilizzando i combustibili odierni. Si arriverà alla creazione di un "ciclo del carbonio", similmente al ciclo dell'acqua, dove l'essere umano riuscirà a controllare la quantità di CO<sub>2</sub> presente in atmosfera, in un processo perfettamente sostenibile.

# Ringraziamenti

Ringrazio il Professor Bianchini per aver alimentato la mia curiosità iniziale riguardo questo argomento. Ringrazio il Professor Corti per avermi aiutato nella ricerca e aver realizzato la mia idea in un progetto completo.

Ringrazio i miei primi compagni di corso, Simone, Enrico, Francesco, Ikram, Giacomo e Leonardo, con cui ho condiviso un nuovo capitolo della mia vita.

Ringrazio i miei nuovi compagni di corso, che ho conosciuto quando ho ripreso a frequentare l'università, Francesco, Davide, Gianmarco, Sara e Maya, aiutandomi nello studio e rendendo più facili le ore di lezione.

Ringrazio il mio "vecchio" professore di storia delle scuole superiori, Professor Guidotti, per essere stato un ottimo insegnante anche dopo il diploma.

Ringrazio i miei amici Francesco, Ludovica, Daniele, Gloria e Chiara, che hanno portato gioia e spensieratezza nel mio tempo libero.

Un ringraziamento speciale va ai miei amici Federico e Simone, che hanno sempre spronato a migliorare me stesso, a proseguire gli studi e a credere in me.

Un ringraziamento speciale va ai miei genitori, per la pazienza, per aver reso questo percorso di studi possibile e per aver sempre creduto in me.

Un ultimo ringraziamento va a me stesso, per la tenacia, determinazione e testardaggine nel non mollare mai, anche nei momenti più bui, che mi hanno permesso di completare con successo il percorso di studi.

# Bibliografia

- [1] IEA, «Net Zero by 2050 - A Roadmap for the Global Energy Sector,» 2021. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>.
- [2] IEA, «Direct Air Capture,» 2022. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture>.
- [3] R. Gonzalez Sanchez, A. Chatzipanagi, G. Kakoulaki, M. Buffi e S. Szabo, «The Role of Direct Air Capture in EU's Decarbonisation and Associated Carbon Intensity for Synthetic Fuels Production.,» *Energies*, 16(9), p. 3881, 2023.
- [4] ENI, «HyNet North West: un progetto pilota per raggiungere l'obiettivo Net Zero,» 2022. [Online]. Available: <https://www.eni.com/it-IT/media/storie/cattura-co2-carbonio.html>.
- [5] ENI, «CCUS: efficaci tecnologie nel processo di decarbonizzazione,» [Online]. Available: <https://www.eni.com/it-IT/media/storie/ccus-tecnologie-innovative.html>.
- [6] C. Breyer, M. Fasihi e A. Aghahosseini, «Carbon dioxide direct air capture for effective climate change mitigation based on renewable electricity: a new type of energy system sector coupling,» *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 25, pp. 43-65, 2020.
- [7] M. Fasihi, O. Efimova e C. Breyer, «Techno-economic assessment of CO2 direct air capture plants,» *Journal of cleaner production*, 224, pp. 957-980, 2019.
- [8] J. Wohland, D. Witthaut e C. F. Schleussner, «Negative emission potential of direct air capture powered by renewable excess electricity in Europe.,» *Earth's future*, 6(10), pp. 1380-1384, 2018.
- [9] D. W. Keith, G. Holmes, D. S. Angelo e K. Heidel, «A process for capturing CO2 from the atmosphere.,» *Joule*, 2(8), pp. 1573-1594, 2018.
- [10] H. Herzog, «Direct Air Capture,» in *Greenhouse Gas Removal Technologies*, Royal Society of Chemistry, 2022, p. 502.
- [11] Climeworks, «Orca: the first large-scale plant,» [Online]. Available: <https://climeworks.com/plant-orca>.
- [12] S. Deutz e A. Bardow, «Life-cycle assessment of an industrial direct air capture process based on temperature–vacuum swing adsorption.,» *Nature Energy*, 6(2), pp. 203-213, 2021.
- [13] CarbonEngineering, «Our Story,» [Online]. Available: <https://carbonengineering.com/our-story/>.
- [14] G. Realmonte, L. Drouet, A. Gambhir, J. Glynn, A. Hawkes, A. C. Köberle e M. Tavoni, «An inter-model assessment of the role of direct air capture in deep mitigation pathways,» *Nature communications*, 10(1), p. 3277, 2019.
- [15] M. De Jonge, J. Daemen, J. Loriaux, Z. Steinmann e M. Huijbregts, «Life cycle carbon efficiency of Direct Air Capture systems with strong hydroxide sorbents.,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 80, pp. 25-31, 2019.

- [16] C. M. Liu, N. K. Sandhu, S. T. McCoy e J. A. Bergerson, «A life cycle assessment of greenhouse gas emissions from direct air capture and Fischer–Tropsch fuel production.,» *Sustainable Energy & Fuels*, 4(6), pp. 3129-3142, 2020.
- [17] M. Marchese, G. Buffo, M. Santarelli e A. Lanzini, «CO<sub>2</sub> from direct air capture as carbon feedstock for Fischer-Tropsch chemicals and fuels: Energy and economic analysis,» *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 46, p. 101487, 2021.
- [18] G. A. Olah, A. Goepfert e G. S. Prakash, «Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons.,» *The Journal of organic chemistry*, 74(2), pp. 487-498, 2009.
- [19] C. R. Second, E. Edition, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp e W. V. V. G. C. KGaA, «Handbook of heterogeneous catalysis,» 2008.
- [20] European Commission, «Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic,» 2021. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52021DC0550>.
- [21] C. Wouters, B. Lehrheuer, S. Pischinger, P. Seifert, T. Raabe, M. Kolbeck e A. C. ... Kulzer, «Evaluation of synthetic gasoline fuels and alcohol blends in a spark-ignition engine.,» *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 15(04-15-03-0017), pp. 333-347, 2022.
- [22] A. C. Kulzer, H. P. Deeg, J. Villforth, D. Schwarzenthal, M. Schilling, E. Barrientos, ... e M. Lindner, «Sustainable mobility using fuels with pathways to low emissions,» *SAE International Journal of Advances and Current Practices in Mobility*, 2(2020-01-0345), pp. 1870-1892, 2020.
- [23] M. Thewes, M. Muether, S. Pischinger, M. Budde, A. Brunn, A. Sehr, ... e J. Klankermayer, «Analysis of the impact of 2-methylfuran on mixture formation and combustion in a direct-injection spark-ignition engine,» *Energy & Fuels*, 25(12), pp. 5549-5561, 2011.
- [24] U.S. Environmental Protection Agency, *Assessing the Effect*, Tech. Report No. EPA 420-R-13-002, 2013.
- [25] M. Bos, S. Kersten e D. Brilman, «Wind power to methanol: Renewable methanol production using electricity, electrolysis of water and CO<sub>2</sub> air capture,» *Applied energy*, 264, p. 114672, 2020.
- [26] E. Prats-Salvado, N. Monnerie e C. Sattler, «Synergies between direct air capture technologies and solar thermochemical cycles in the production of methanol,» *Energies*, 14(16), p. 4818, 2021.