

AIDIC

Gruppo di Lavoro per la TRANSIZIONE ENERGETICA

POSITION PAPER SU

IL METANOLO: UN VETTORE PER LA TRANSIZIONE ENERGETICA



Ottobre 2022

AIDIC

Position paper sul Metanolo per la Transizione Energetica

INDICE

- 1) Introduzione: le attese per il futuro energetico
- 2) Vettori energetici per il trasporto
- 3) Il metanolo: proprietà fisiche
- 4) Caratteristiche tossicologiche del metanolo e riscontri storici
- 5) Il metanolo nell'ambiente
- 6) Il metanolo come materia prima per la chimica
- 7) Il metanolo come vettore energetico
- 8) Il metanolo come carburante nell'autotrazione
- 9) Il metanolo come carburante marino
- 10) Il metanolo nella produzione di carburante avio
- 11) La produzione di metanolo nel breve, medio e lungo termine
- 12) George Olah e la Methanol Economy
- 13) Conclusioni

1) Introduzione: la premessa

L'impegno sul climate change: Art. 2 COP 21 di Parigi 2015

"Mantenere l'aumento della temperatura media globale ben al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali, e proseguire l'azione volta a limitare l'aumento di temperatura a 1,5° C rispetto ai livelli pre-industriali, riconoscendo che ciò potrebbe ridurre in modo significativo i rischi e gli effetti dei cambiamenti climatici. "

Le previsioni della International Energy Agency (IEA) impostate su tre ipotetici scenari a diverso grado di difficoltà:

NZE Net Zero Emissions by 2050 Scenario, che definisce uno scenario ristretto ma realizzabile percorso per il settore energetico globale per raggiungere zero emissioni nette di CO₂ entro il 2050.

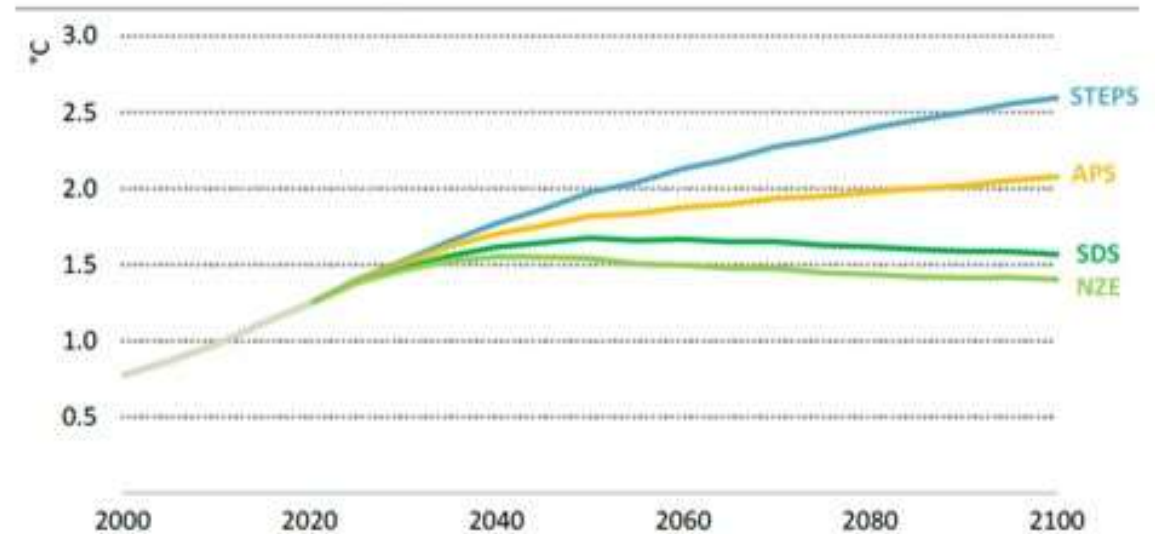
APS Annunciato Pledges Scenario, che presuppone che tutti gli impegni climatici siano stati presi dai governi di tutto il mondo, compresi i contributi determinati a livello nazionale (NDC) e gli obiettivi zero netto a lungo termine saranno raggiunti in pieno e in tempo.

STEPS Scenario delle politiche dichiarate, che riflette le impostazioni delle politiche correnti basate su una valutazione settore per settore delle politiche specifiche in atto, nonché di quelle che sono state annunciate dai governi di tutto il mondo.

1) Introduzione: la premessa

Secondo la IEA, già al 2040 dovrebbe essere possibile contenere la crescita della temperatura tra 1,5 e 2 °C nei tre scenari NZE, SDS e APS. Al 2050 nella ipotesi più sfidante (NZE) dovrebbe essere possibile raggiungere la neutralità carbonica, che nel caso dello scenario SDS potrebbe essere raggiunta intorno al 2100.

Figure 1.5 ▶ Global median surface temperature rise over time in the WEO-2021 scenarios



IEA. All rights reserved.

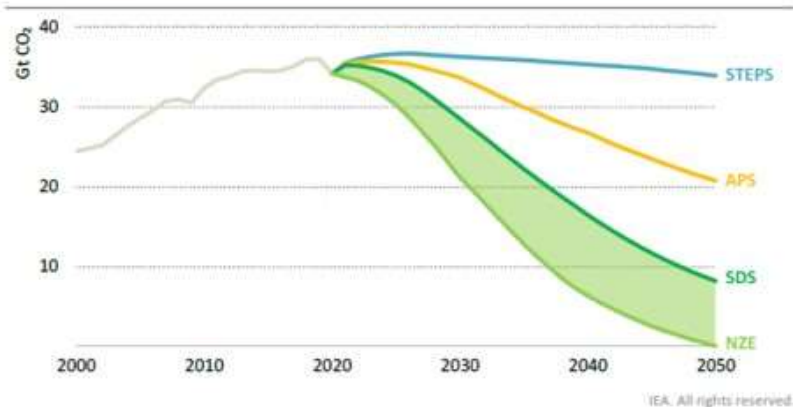
The temperature rise is 2.6 °C in the STEPS and 2.1 °C in the APS in 2100 and continues to increase. It peaks at 1.7 °C in the SDS and 1.5 °C in the NZE around 2050 and then declines

Source: IEA analysis based on outputs of MAGICC 7.5.3.

1) Introduzione: la premessa

Le analisi della IEA ci indicano quali potranno essere le emissioni della CO₂ nel tempo, in accordo con i diversi scenari, e di conseguenza, danno indicazioni sull'utilizzo delle fossili nelle varie ipotesi.

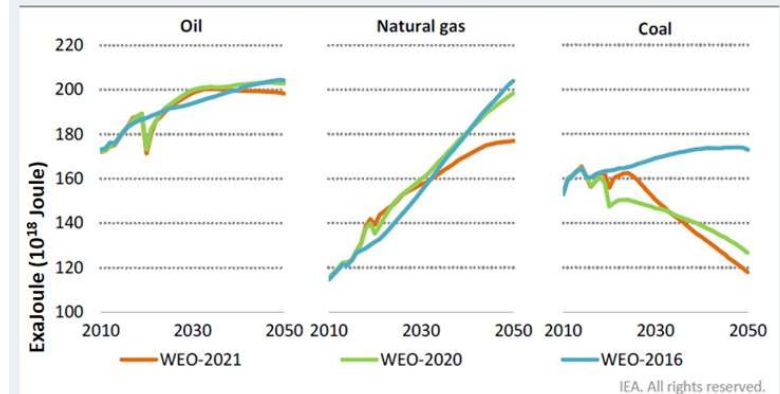
Figure 1.4 > CO₂ emissions in the WEO-2021 scenarios over time



The APS pushes emissions down, but not until after 2030; the SDS goes further and faster to be aligned with the Paris Agreement; the NZE delivers net zero emissions by 2050

Note: APS = Announced Pledges Scenario; SDS = Sustainable Development Scenario; NZE = Net Zero Emissions by 2050 Scenario.

Figure 1.2 > Oil, natural gas and coal demand in the Stated Policies Scenario in World Energy Outlook 2021, 2020 and 2016



Oil demand peaks for the first time in the WEO-2021 STEPS; natural gas has been revised down from the WEO-2020; coal use is a lot lower than projected five years ago

Note: WEO-2016 numbers are the New Policies Scenario extrapolated to 2050.

Possiamo quindi prudentemente assumere che potremo arrivare agli obiettivi della COP 21 entro il 2050, in uno scenario compreso tra APS e SDS nel quale le fossili daranno ancora un contributo non trascurabile alle emissioni di CO₂ (Probabilmente le cosiddette Hard to Abate). Queste emissioni saranno disponibili per essere controllate tramite CCUS o trasformate in e-fuels o sun-fuels per la produzione di vettori energetici sostenibili.

1) Introduzione: la premessa

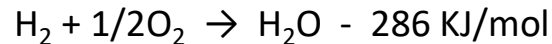
La pressione esercitata dal timore per il cambiamento climatico sta accelerando le azioni per la riduzione delle emissioni di CO₂ e la sostituzioni delle fonti fossili con fonti rinnovabili. In questo ambito si colloca anche la scelta di vettori energetici più compatibili con l'adozione di fonti energetiche rinnovabili. Il trasporto elettrico e l'idrogeno sembrano essere i vettori di elezione per il loro comportamento "end of pipe". Anche se elettricità e idrogeno hanno un indubbio fascino evocativo, non sono gli unici che possono annullare le emissioni di gas serra e quindi la scelta più appropriata va fatta sulla base del comportamento lungo l'intero ciclo di vita dei potenziali candidati.

Occorre inoltre tenere presente che le azioni sul climate change devono coinvolgere tutto il pianeta, poiché azioni unilaterali che non tengano conto del contesto generale, possono portare localmente a gravi danni economici e sociali senza contribuire realmente alla soluzione del problema.

Lo scopo di questo documento è quello di fare una analisi dei pro e dei contro delle varie opzioni considerate.

2) Vettori energetici per il trasporto: l'Idrogeno

La combustione dell'idrogeno avviene con il solo rilascio di vapor d'acqua e questo aspetto costituisce la maggiore attrattiva per questo carburante:



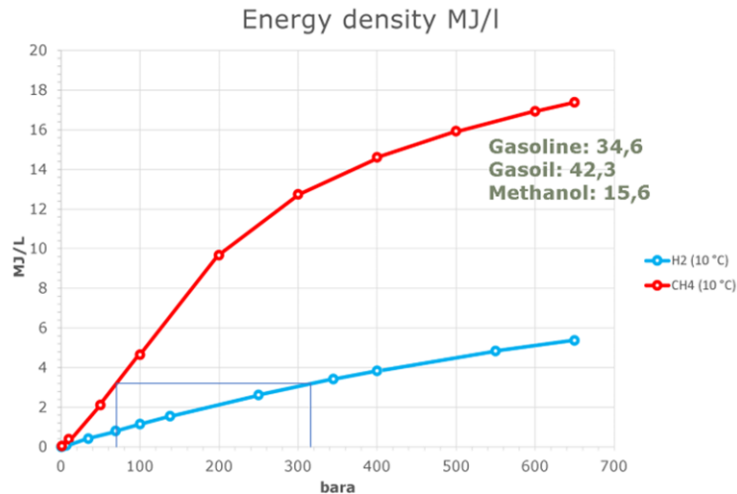
Altro aspetto positivo è la densità energetica ponderale che è la più elevata tra i combustibili.

Sfortunatamente l'idrogeno è il gas meno denso che si conosca, quindi per generare una quantità di energia interessante per unità di volume, deve essere compresso a pressioni molto elevate:

Tipo di stoccaggio	Densità ponderale (MJ/Kg)	Densità volumetrica (MJ/L)
Idrogeno (700 bar)	143	5,6
Gas naturale (200 bar)	53,6	10
Benzina	45,9	34,6
Gasolio	45,8	42,3
Batteria al Litio ione	0,54 – 0,72	0,9 – 1,9
Metanolo	19,7	15,6
Etanolo	30	24

https://it.wikipedia.org/wiki/Densità_energetica

2) Vettori energetici per il trasporto: l'Idrogeno



https://www.engineeringtoolbox.com/methane-density-specific-weight-temperature-pressure-d_2020.html
<https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?Action=Page&ID=C1333740>

Inoltre, sempre a causa della bassa densità, i costi di compressione dell'idrogeno sono molto elevati. Di fianco si riporta ancora un confronto con il metano.

La densità energetica per unità di volume dell'idrogeno è molto bassa. Per un confronto pratico possiamo comparare le densità energetiche di metano e idrogeno (10°C) a diverse pressioni. Ad esempio per avere la stessa densità energetica di un metanodotto ad alta pressione (70 bar), l'idrogeno dovrebbe essere compresso a 320 bar. L'idrogeno non può essere trasportato usando i metanodotti esistenti. L'aggiunta di piccole quantità di idrogeno al metano negli attuali gasdotti, riduce il contenuto energetico per unità di volume della miscela gassosa.

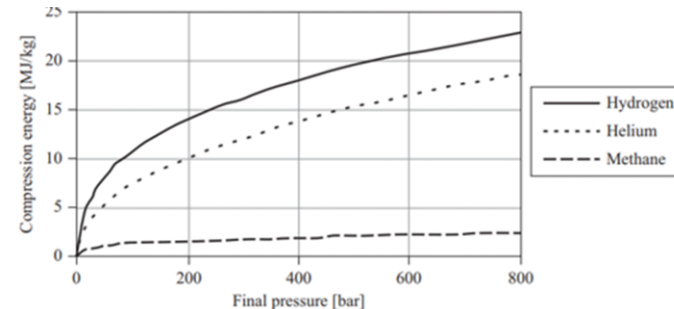


Figure 1.3 Adiabatic compression work for hydrogen, helium and methane [22]

https://afdc.energy.gov/files/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf

2) Vettori energetici per il trasporto: l'Idrogeno

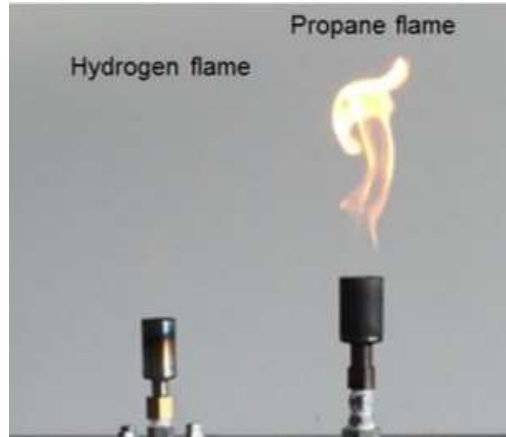


Fig.6: Flame images of hydrogen (left) and propane (right) taken by an ordinary CIS showing entirely invisible characteristics of the hydrogen flame.

T. Okino et al.,

<https://www.imagesensors.org/Past%20Workshops/2017%20Workshop/2017%20Papers/P34.pdf>

A differenza delle fiamme da idrocarburi, la fiamma di idrogeno è invisibile e questo amplifica le misure di sicurezza necessarie per la gestione di questo gas, quando compresso ad elevate pressioni.

2) Vettori energetici per il trasporto: l'Idrogeno

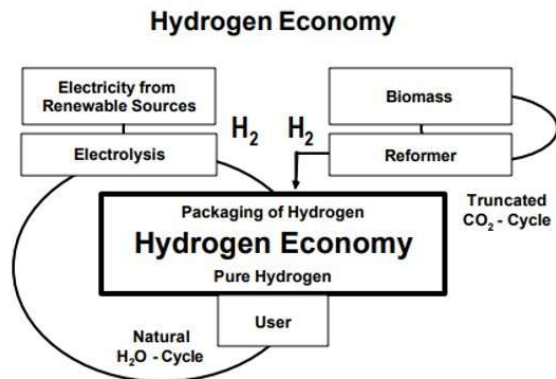


Figure 14 Pure Hydrogen Economy based on the natural cycle of water. Pure hydrogen is provided to the user

All difficulties with the pure Hydrogen Economy appear to be directly related to the nature of hydrogen. Most of the problems cannot be solved by additional research and development. We have to accept that hydrogen is the lightest of all gases and, as a consequence, that its physical properties do not fully match the requirements of the energy market. Production, packaging, storage, transfer and delivery of the gas, in essence all key component of an economy, are so energy consuming that alternatives should and will be considered. Mankind cannot afford to waste energy for idealistic goals, but economy will look for practical solutions and select the most energy-saving procedures. The "Pure-Hydrogen-Only-Solution" may never become reality.

Come riportato in questa approfondita analisi di Ulf Bossel e Baldur Eliasson, la natura stessa dell'idrogeno lo rende poco adatto ad essere un vettore per il mercato energetico. Gli autori suggeriscono di trasformare l'idrogeno in idrocarburi o in metanolo e utilizzare su larga scala i vettori liquidi derivati. Da questo discende che il migliore uso dell'Idrogeno per contrastare le emissioni «Hard to abate», possa essere quello di convogliare la CO_2 , in adeguati centri di raccolta e idrogenarla alla miscela di CO e Idrogeno dalla quale è possibile ottenere gli e-fuels liquidi.

2) Vettori energetici per il trasporto: l'elettricità.

L'elettricità appare come il vettore energetico d'elezione per il trasporto da fonti rinnovabili, non solo per l'assenza di emissioni allo scarico, ma anche perché le principali fonti di energia rinnovabile (Fotovoltaico ed eolico) la producono direttamente. L'utilizzo di elettricità nei trasporti richiede oggi l'impiego di batterie al Litio ione, che presentano diversi inconvenienti che vanno considerati con grande cautela.

Esse sono costituite da due elettrodi: l'elettrodo positivo a base di ossidi di Cobalto (o di Manganese) dopati con Litio e l'elettrodo negativo a base di Grafite. La conduzione elettrica è assicurata da un mezzo liquido (elettrolita), costituito generalmente dal sale LiPF_6 (esafluorofosfato di litio) in soluzione all'interno di una miscela di carbonato di etilene e carbonato di propilene o tetraidrofurano.

La batteria agli ioni di litio presenta un rischio di degradazione dovuta a reazione violenta e pericolosa di combustione in caso di cattivo utilizzo. Questa reazione può avere luogo quando la temperatura della batteria supera i $65\text{ }^\circ\text{C}$ ed è molto probabile a più di $75\text{ }^\circ\text{C}$ (Wang, Q., Sun, J. and Chu, G., 2005. *Lithium Ion Battery Fire And Explosion. Fire Safety Science 8: 375-382. doi:10.3801/IAFSS.FSS.8-375*)

In caso di incendio della batteria, si forma e viene rilasciato acido fluoridrico per reazione di decomposizione termica dell'anione PF_6 -dell'elettrolita contenuto nella batteria. Un rapporto dell'INERIS sulle batterie delle auto elettriche precisa questo rischio (<http://www.ineris.fr/centredoc/dossier-inerismag30-1347611239.pdf>) .

2) Vettori energetici per il trasporto: l'elettricità.

Il litio è il 25° elemento più abbondante nella crosta terrestre, con una concentrazione di 20 mg per kg di crosta.

Sebbene tale elemento sia largamente disponibile, non si trova in natura allo stato metallico: a causa della sua reattività, infatti, si presenta sempre legato ad altri elementi o composti. È presente in minima parte in quasi tutte le rocce ignee (specialmente il granito) ed anche in molte salamoie naturali.

Per questo motivo i depositi di Litio estraibile si trovano concentrati in poche parti del mondo (Cile, che è di gran lunga il maggior produttore, seguito da Australia, Argentina e Cina). Le riserve mondiali stimate di Litio sono di 14 milioni di tonnellate con una produzione annua attuale di ca. 35000 tonnellate.

<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2017-lithi.pdf>



Miniere di Litio nel deserto di Atacama in Cile.

2) Vettori energetici per il trasporto: l'elettricità.

La produzione mondiale di Cobalto , è intorno a 100 mila tonnellate l'anno, estratte quasi tutte insieme a rame o nickel. La produzione è concentrata per il 60% nella Repubblica Democratica del Congo.

Le riserve mondiali stimate di Cobalto ammontano a 7 milioni di tonnellate.

In una Tesla Model S si stima ci siano 63 kg di carbonato di litio, ma anche 54 kg di grafite e 22,5 kg di cobalto.

http://www.ilsole24ore.com/art/finanza-e-mercati/2017-02-16/non-solo-litio-cobalto-grafite-ecco-metalli-che-volano-l-effetto-tesla-214339.shtml?uuid=AEawKcX&refresh_ce=1.



Miniera di rame e cobalto di Tenke Fungurume in Congo.

Recentemente, Elon Musk, grazie all'accordo con Glencore, si è garantito il **25% della produzione** di cobalto della super miniera situata nella regione del Katanga, nel sud-est Repubblica Democratica del Congo, dove si trovano i due terzi delle riserve di cobalto mondiale.

La quantità che Musk acquisterà è pari al **4% dell'intera produzione globale**: 6.000 tonnellate del prezioso metallo blu all'anno, **quattro volte** quanto acquistato da Tesla nel 2019. (<https://insideevs.it/news/429439/batterie-tesla-cobalto-glencore/>)

Inoltre, molte società cinesi hanno grandi partecipazioni nelle riserve di metalli della Repubblica Democratica del Congo (https://www.repubblica.it/green-and-blue/2021/06/15/news/la_cina_detiene_il_72_delle_riserve_di_cobalto-306024070/)

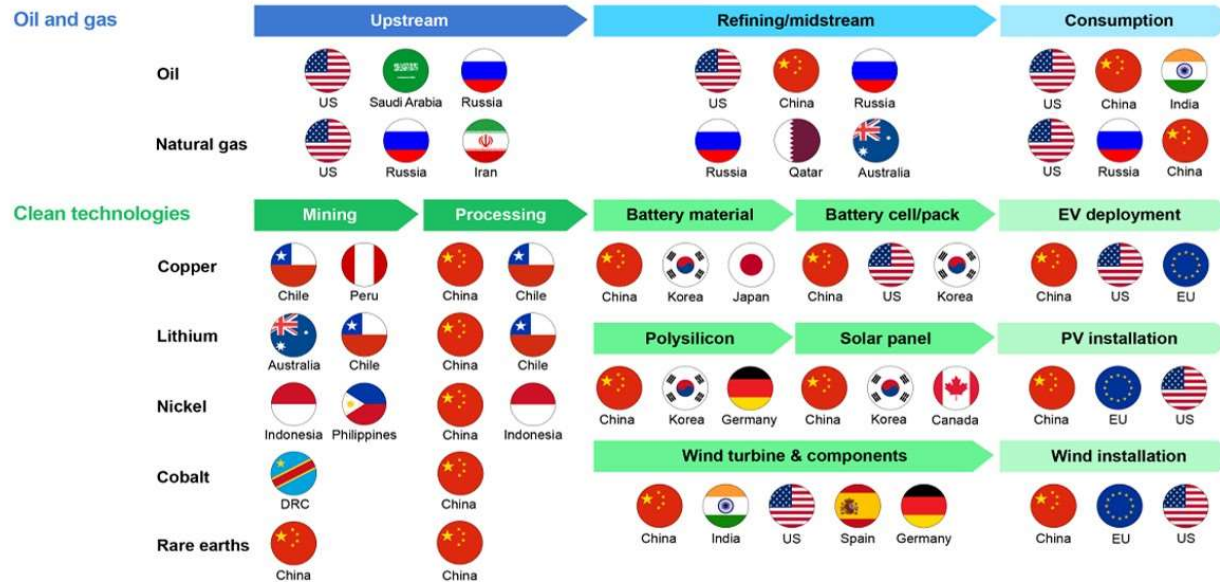
2) Vettori energetici per il trasporto: l'elettricità.



Come riportato sopra, la Cina oltre ad avere acquisito assets nella produzione dei metalli, sta anche diventando leader nella produzione delle batterie al Litio. Inoltre tra i 10 maggiori produttori mondiali di pannelli fotovoltaici, sette (LONGI, Astroenergy, Sun-Tech, Risen Energy, Jinko Solar, JA Solar, TRINA Solar) sono cinesi. Questa situazione può portare ad uno scenario in cui una sola nazione possa avere il controllo mondiale di assets strategici come energia rinnovabile, mobilità, comunicazioni, IT.

2) Vettori energetici per il trasporto: l'elettricità.

Indicative supply chains of oil and gas and selected clean energy technologies



IEA. All rights reserved.

Notes: DRC = Democratic Republic of the Congo; EU = European Union; US = United States; Russia = Russian Federation; China = People's Republic of China. Largest producers and consumers are noted in each case to provide an indication, rather than a complete account.

<https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions>

La transizione verso un sistema energetico pulito mette in gioco nuovi modelli commerciali di energia, paesi e considerazioni geopolitiche

2) Vettori energetici per il trasporto: l'elettricità.

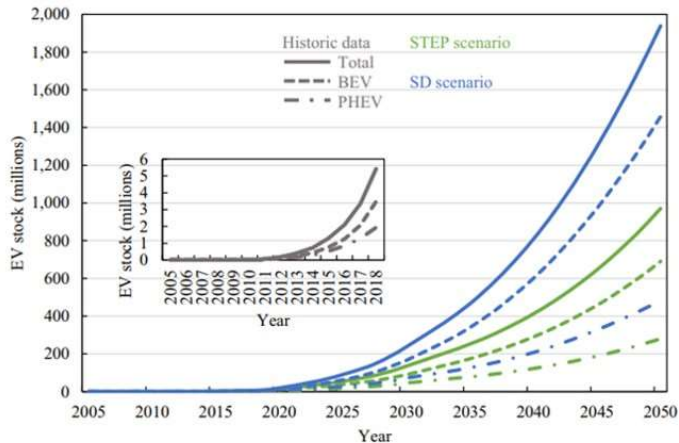


Fig. 1 Global EV stock development projected until 2050. BEV battery electric vehicle, PHEV plug-in hybrid electric vehicle, STEP scenario the Stated Policies scenario, SD scenario Sustainable Development scenario. <https://www.nature.com/articles/s43246-020-00095-x.pdf>, B. Steubing et al., 2020, derivato da scenari IEA

Il dr. B. Steubing, dell'Università di Leiden, rielaborando alcune previsioni della IEA ha ricostruito il grafico a lato. Da questo ha stimato che in uno scenario di batterie dominate dai sali di Nichel, Cobalto e Litio, la domanda dei metalli possa aumentare di fattori 18-20 per il Litio, 17-19 per il Cobalto, 28-31 per il Nichel e 15-20 per la maggior parte degli altri materiali dal 2020 al 2050. Questi aumenti fanno prevedere una drastica espansione delle catene di approvvigionamento e una probabile richiesta di scoperta di risorse aggiuntive. In assenza di capacità di riciclo queste risorse non possono essere definite rinnovabili.

2) Vettori energetici per il trasporto: l'elettricità.

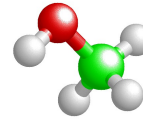
Riciclabilità: "Attualmente, a livello globale, è molto difficile ottenere cifre dettagliate su quale percentuale di batterie agli ioni di litio vengono riciclate, ma il valore che tutti citano è di circa il 5%", afferma il dottor Anderson, co-direttore del Birmingham Center for Strategic Elements and Critical Materials.

(<https://www.bbc.com/news/business-56574779#:~:text=They%20contain%20hazardous%20materials%2C%20and,%25%2C%22%20says%20Dr%20Anderson>)

D.A. Thomson et al., Green Chemistry 22 (2020) 7585-7603.

E' probabile che l'ampliamento del mercato delle batterie al Litio possa facilitare una riduzione dei costi di riciclo. Ma in assenza di indicazioni più precise, dobbiamo considerare questo come un punto critico. Il controllo quasi monopolistico dei metalli necessari per le batterie al Litio da parte della Cina e l'incognita sull'efficienza del loro riciclo, rendono prudente considerare anche vettori diversi dall'elettricità nei trasporti, se non come alternativa, almeno come complemento a questa.

3) Il Metanolo: proprietà.



CH₃OH Metanolo o Alcol Metilico

Punto di ebollizione: 64,7 °C , *è liquido a temperatura ambiente.*

Tensione di vapore: 12.8 kPa a 20 °C, *(Benzina 40-90 kPa nelle condizioni di utilizzo), quando usato in blend con benzina, la tensione di vapore può essere portata a specifica modificando opportunamente il taglio dei componenti la benzina.*

Densità: 793 Kg/m³, *è più denso della benzina.*

Numero di Ottano: 113÷120 [(RON+MON)/2], *è un componente altoottanico e in blend con la benzina permette di raggiungere valori ottanici elevati.*

Potere calorifico inferiore: 19,7 MJ/Kg, *(Benzina 43,6 MJ/Kg) ha un potere calorifico inferiore più basso di quello della benzina. Questa proprietà, peggiorativa sul lato consumo di carburante rispetto alla benzina, è in realtà compensata da una maggiore densità e dalle ottime proprietà in combustione, che assieme al più alto numero di ottano consentono di aumentare l'efficienza di rendimento del motore.*

Il metanolo bulk è corrosivo nei confronti di alcuni metalli e loro leghe e può alterare il comportamento di alcuni plastomeri ed elastomeri. Questi difetti possono essere facilmente eliminati in una benzina M15 (Al 15 % di metanolo) con una opportuna additivazione che rende il carburante utilizzabile da qualsiasi vettura oggi in circolazione senza la richiesta di alcuna modifica. Per contenuti di metanolo più alti ad esempio M85 (85% metanolo) è sufficiente cambiare alcune guarnizioni delle vetture e sostituire gli elementi in Alluminio.

4) Il Metanolo: caratteristiche tossicologiche.

Il metanolo è un alcol tossico per l'uomo, ma non più di molte altre sostanze con cui conviviamo giornalmente, come benzina, ammoniaca, acido muriatico, fitosanitari, elettricità e altro.

- Il metanolo è un composto classificato tossico per ingestione, inalazione e contatto con la pelle; ha una tossicità specifica per il sistema oculare, provocando cecità (*)
- Valore Limite di Esposizione (8 ore): 260 mg/m³ (**)
- La dose letale minima è di 0.3 – 1 g/kg di peso corporeo;
- Dal 1984 in Italia è vietato l'utilizzo del metanolo nella produzione di alimenti e bevande, di prodotti per l'igiene personale e di tutti i prodotti di uso domestico (***)

(*) Regolamento CE N. 1272/2006

(**) Allegato XXXVIII, D.lgs 81/2008 e s.m.i.

(***) Legge n. 408 del 28 Luglio 1984

5) Il Metanolo: effetti ambientali

Il metanolo, come l'etanolo, è solubile in acqua a differenza degli idrocarburi.

Nel caso di perdite accidentali gli idrocarburi si accumulano nel terreno o sulla superficie dell'acqua mentre il metanolo è trasportato più facilmente per diffusione e convezione.

Il metanolo subisce una degradazione più veloce degli idrocarburi nei vari ambienti.

La combinazione delle due caratteristiche porta a una velocità di dimezzamento della sua concentrazione nell'ambiente superiore a quella degli idrocarburi, come riportato in tabella.

Residui inquinanti	Classificazione	T. Dimezzam.to giorni a 20 °C
Benzene	Readily biodegrad.	7.22
Toluene	Readily biodegrad	3.64
Etilbenzene	Readily biodegrad	6.13
Xileni	Readily biodegrad	12.6-13.3
1-2 dicloroetano	Persistent	nd
Cloruro di vinile	Persistent	nd
Acetone	Readily biodegrad	19.8
Etilene	Readily biodegrad	21
Propilene	Readily biodegrad	21
Butadiene	Readily biodegrad	21
Metanolo	Readily biodegrad	5.87
Glicol etilenico	Readily biodegrad	15.4
Acrilonitrile	Biodegradable	150
Cumene	Persistent	693.15
MTBE (Metil-t- butiletere)	Persistent	nd

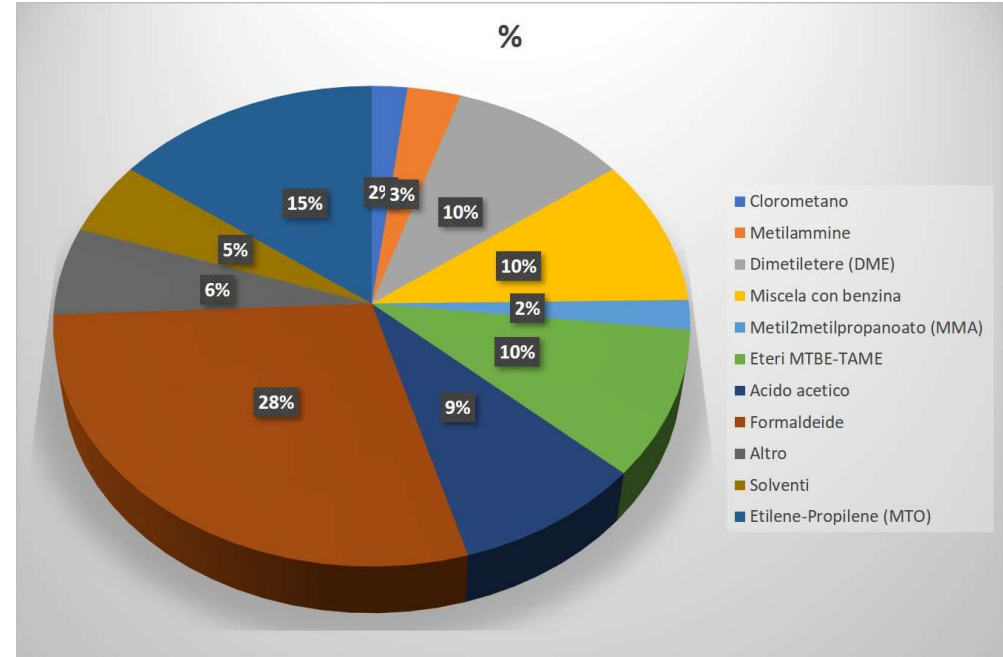
6) Il Metanolo: materia prima per la chimica

Il metanolo è il più semplice degli alcoli, noto anche come alcol metilico o come *spirito di legno*: originariamente veniva ottenuto come prodotto naturale per distillazione a secco del legno.

Negli anni '20 fu messa a punto la sintesi industriale che consentì impieghi su larga scala, principalmente nel campo della chimica.

Il metanolo è un composto reattivo e flessibile, che può essere impiegato per la produzione di una vasta gamma di prodotti, in settori diversi.

Produzione di metanolo suddivisa per utilizzo finale (2015)

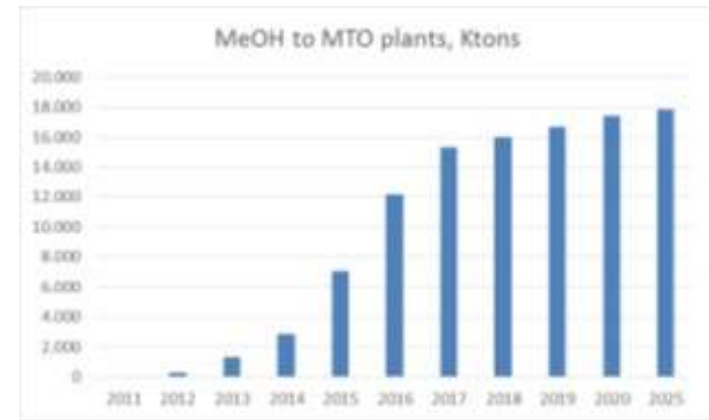


Produzione mondiale: 80 Mton/anno

6) Il Metanolo: principali utilizzi chimici odierni

Produzione	Impieghi principali
Formaldeide	Resine
Di-metil tereftalato	Polimeri (PET)
Acido acetico	Acetato di vinile, acido tereftalico
Metil-meta-acrilato	Poli-metil-meta-acrilato, resine
Metil-ammine	Solventi, agrochimica, intermedi
Cloro-metani	Solventi, anticongelanti, fluidi siliconici, elastomeri

Utilizzi emergenti: methanol to olefins (MTO), to gasoline (MTG). Il metanolo può essere convertito ad olefine (etilene e propilene), da cui si ottengono materie plastiche di uso comune (polietilene e polipropilene). Con la tecnologia MTG può essere convertito a una miscela di idrocarburi aromatici. **Da aromatici e olefine si può derivare tutta la chimica oggi sostenuta dal petrolio.**



7) Il Metanolo: vettore energetico – emissioni di CO₂ per unità di energia prodotta

	Rapporto C/H	Pot Cal Sup (kJ/g)	CO ₂ rilasciata (moli/MJ)	CO ₂ rilasciata (Kg/MJ)	CO ₂ rilasciata (Kg/Kg)
Carbone	1/1	39.3	2.0	0.088	3.5
Petrolio	1/2	43.6	1.6	0.070	3.1
Metano	1/4	51.6	1.2	0,053	2.7
Metanolo	1/4	22.7	1.4	0.061	1.4

7) Il Metanolo: vettore energetico – produzione di energia elettrica e calore

Un'altra applicazione interessante in via di sviluppo del metanolo è il suo utilizzo come combustibile alternativo al diesel o al gas naturale per la produzione di energia elettrica.

L'impiego di metanolo in turbine per la generazione di energia elettrica porta a vantaggi importanti dal punto di vista ambientale ed operativo:

- 80% in meno di emissioni di NOx, azzeramento emissioni di SOx, particolato praticamente assente
- assenza di impurità chimiche (Na, K, Pb, V, Ca) che rende trascurabili i problemi di corrosione, minimizzando l'incidenza della manutenzione sugli elementi più critici.

La prima realizzazione di questa nuova applicazione è stata effettuata dalla Joint Venture tra Israel Electric Company e Dor Chemical che utilizza metanolo nell'impianto di generazione elettrica di Eilat (Israele).

In Cina ci sono già molte applicazioni per l'utilizzo del metanolo come fuel per boilers e cucine a gas.

<https://advancedbiofuelsusa.info/methanol-new-energy-applications-in-china-boilers-and-cook-stoves/>



Conversione di centrale elettrica con turbina a gas da alimentazione diesel a metanolo (Eilat, Israele)

8) Il Metanolo: carburante per autotrazione

- L'utilizzo degli alcoli come carburante è iniziato con l'invenzione dei motori a combustione interna. Infatti, i primi modelli di motore proposti da N. Otto e K. Benz furono ideati per l'utilizzo di alcoli come carburante.
- Il metanolo è un componente alto ottanico e può essere usato per la produzione di fuels alternativi in miscela con la benzina in diversi rapporti. Dagli anni '60 è stato usato come carburante per il gran premio di Indianapolis (Formula Indy).
- I più comuni fuels con metanolo oggi disponibili sono: M3, M15, M85 (il numero indica la percentuale volumetrica di metanolo nella benzina).
- In Cina, il fuel M15 è oggi il più utilizzato.
- Fiat Chrysler Automobiles (FCA) ha condotto con successo una sperimentazione su strada in Israele e in Italia in collaborazione con Eni S.p.A., con il fuel M15.

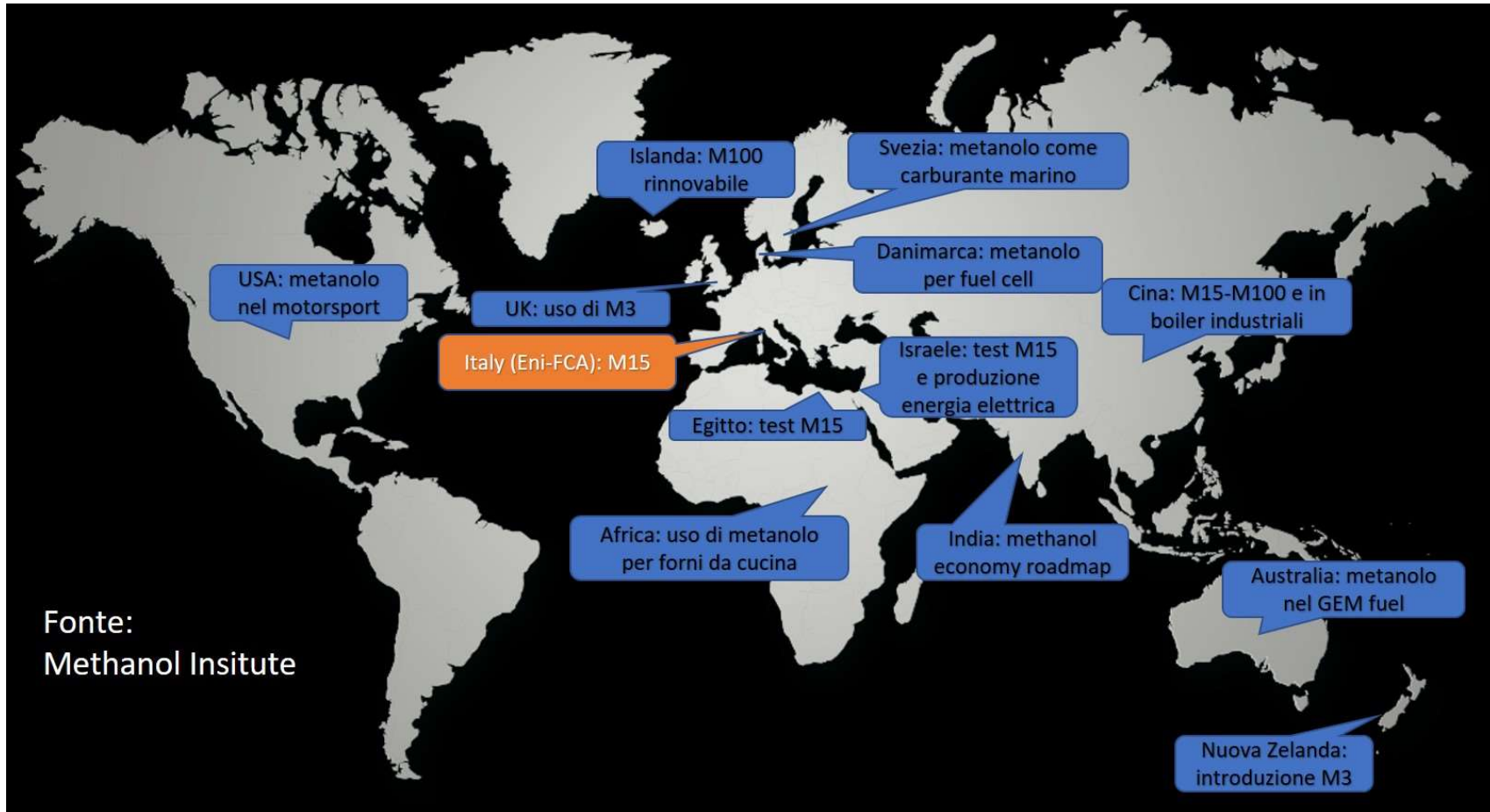


8) Il Metanolo: carburante per autotrazione

- Nel mondo sono già stati utilizzati anche carburanti con elevate percentuali di metanolo, come il fuel M85 utilizzato per circa 20 anni in California tra l'inizio degli anni '80 e i primi anni 2000. L'utilizzo di M85 richiede autovetture 'flessibili' al carburante (Flexible Fuel Vehicles) per poter gestire la maggiore concentrazione di alcoli.
- E' possibile anche l'utilizzo di metanolo puro (M100) in autotrazione. Con questa elevata concentrazione di metanolo è necessaria un'autovettura appositamente progettata. In Islanda è stata condotta una sperimentazione con una flotta di 6 veicoli alimentati a metanolo 'rinnovabile', ottenuto da syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) prodotto per via geotermica.



8) Il Metanolo: carburante per autotrazione, sperimentazioni su strada



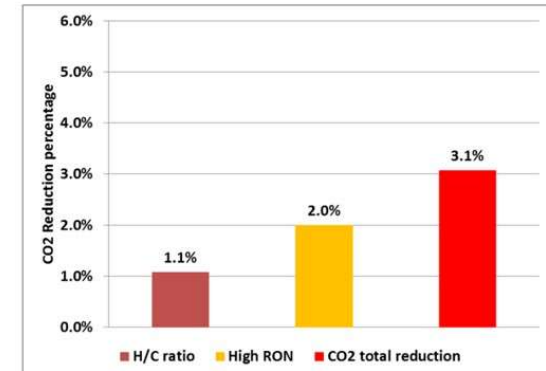
Fonte:
Methanol Insitute

8) Il Metanolo: carburante per autotrazione, riduzione emissioni

- ✓ Le eccellenti proprietà di combustione del metanolo permettono la produzione di carburanti che riducono le emissioni di sostanze inquinanti.
- ✓ La benzina M15 (15% di metanolo) permette di ridurre l'emissione di CO₂ allo scarico fino al 3% che corrisponde al 2% sull'intero ciclo well to wheels (WtW). Inoltre se la M15 è stabilizzata all'umidità con una quota pari al 5% di bioetanolo, la riduzione delle emissioni WtW di CO₂ arriva al 4.5% rispetto a una benzina convenzionale.
- ✓ L'utilizzo di metanolo per la produzione di carburanti permette anche la riduzione di altri inquinanti, come ossido di carbonio, idrocarburi incombusti e particolato, soprattutto per quanto riguarda il numero di particelle carboniose emesse dall'autovettura.
- ✓ L'utilizzo di concentrazioni superiori di metanolo in autovetture appositamente progettate potrebbe permettere riduzioni ancora più significative delle emissioni.
- ✓ Il metanolo può essere prodotto anche da materie prime bio o da energia rinnovabile. L'utilizzo di metanolo rinnovabile per la produzione di carburante M15 permetterebbe la riduzione delle emissioni sul ciclo di vita fino al 12%.



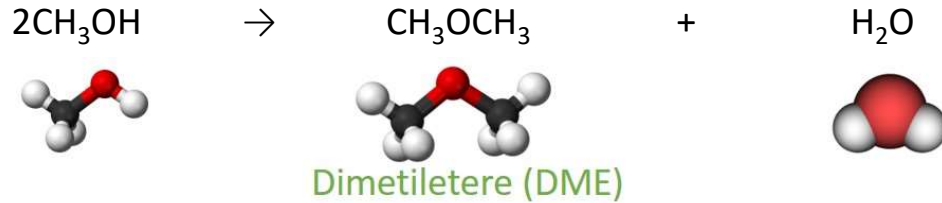
M15 (98 RON) vs reference Gasoline (95 RON) from roller bench



- 1,1% riduzione di CO₂ allo scarico per il maggior rapporto H/C
- 2% riduzione di CO₂ allo scarico per il maggior contributo ottanico

8) Il Metanolo: carburante per autotrazione - dimetiletere e diesel

Il metanolo può essere facilmente disidratato a dimetiletere, che è un vettore energetico secondario molto interessante per numerose applicazioni:



DME: possibili utilizzi

- come sostituto del gasolio diesel. DME ha un alto numero di Cetano (55) e può essere utilizzato in motori diesel opportunamente modificati;
- come sostituto del GPL per riscaldamento e cucina. La combustione del DME produce emissioni molto basse di NOx, CO e particolato;
- come sostituto dei clorofluorocarburi in cosmetica e vernici spray;
- come precursore nella produzione di dimetilsolfato e acido acetico;
- come liquido refrigerante;
- come propellente per razzi;
- come solvente per l'estrazione di composti organici.

9) Il Metanolo: carburante marino

Il metanolo è un combustibile trasparente con emissioni notevolmente inferiori rispetto ai tradizionali combustibili marini.

Elimina virtualmente SOx e particolato e riduce gli NOx del 60%.

Il metanolo convenzionale da gas naturale porta una immediata riduzione delle emissioni di CO₂ del 15 % che sale a più del 90% con metanolo rinnovabile.

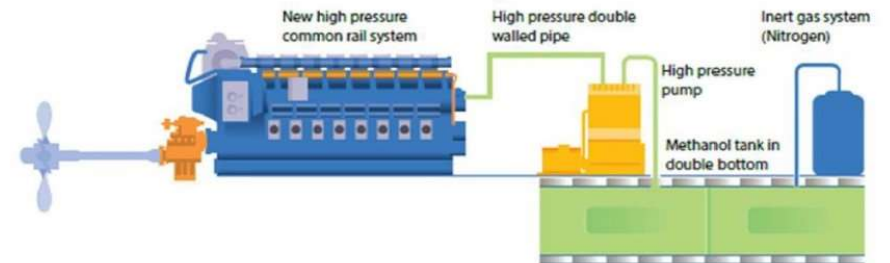
Il metanolo è già oggi competitivo in termini di costi con i carburanti marini tradizionali.

Il metanolo è sicuro da maneggiare ed è parte di una infrastruttura provata ed esistente.

E' disponibile in 122 porti nel mondo, con costi infrastrutturali relativamente bassi.

Il metanolo può essere usato con le tecnologie motoristiche esistenti con poche modifiche e con costi (CAPEX) significativamente più bassi in confronto con carburanti alternativi disponibili.

Più di 100000 ore di operatività sicura su navi già acquisita.



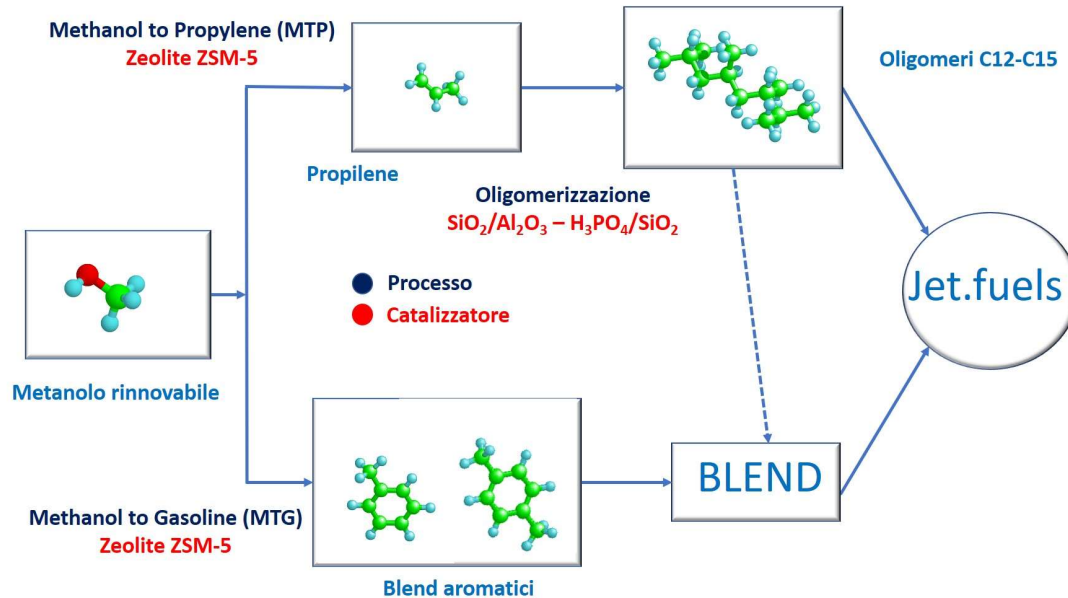
9) Il Metanolo: carburante marino

- LNG e metanolo rispettano i limiti emissivi imposti da IMO
- LNG sfavorito rispetto a metanolo per:
 - elevati costi di conversione delle navi esistenti (1000 €/kW vs 300 €/kW per metanolo);
 - necessità di installare serbatoi a bordo (perdita di spazio di carico)
 - emissioni di metano (methane leakage), gas a elevato effetto serra (Global Warming Potential, GWP: CH₄ = 28 – 36 vs. CO₂ = 1)
 - problematiche di sicurezza
- Altra possibile soluzione NH₃, ma ha maggiori problemi di sicurezza, ed immagazzina meno energia per kg (18.6 MJ/kg per NH₃ rispetto a 20.1 per MeOH)

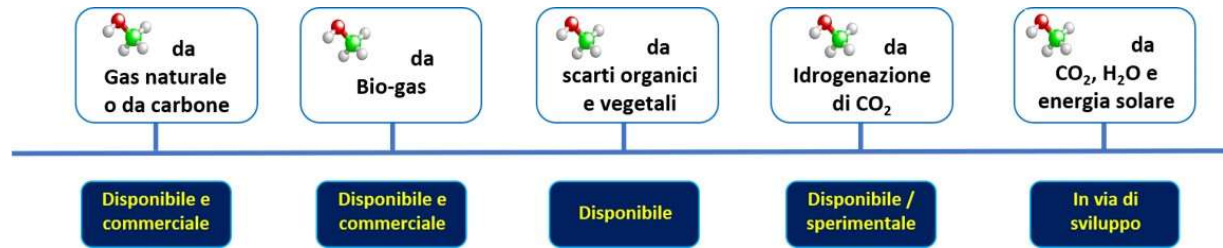


10) Il Metanolo: per la produzione di carburante avio

Il metanolo non può essere usato direttamente come carburante per aerei, ma può essere utilizzato come materia prima per la produzione di un jet-fuel di ottima qualità. I processi necessari per la trasformazione sono: Methanol to Gasoline (MTG) per produrre una miscela di aromatici con una frazione idonea per l'uso nei jet-fuel, Methanol to Olefins orientato alla produzione di propilene (MTO – MTO) seguito dall'oligomerizzazione del propilene ad una miscela di iso-olefine C12-C16, che può essere poi idrogenata. Le correnti dei due processi possono essere poi miscelate per la produzione di un Jet-A1. Tutti i processi citati sono ben noti e già realizzati alla scala industriale.



11) Il Metanolo: produzione



Il metanolo oggi si produce a partire dal carbone o dal gas naturale.

La produzione da bio-gas o da reflui urbani, scarti agroalimentari o industriali è tecnicamente possibile e in parte commercialmente disponibile.

La produzione di metanolo da CO₂ è dimostrata e c'è un processo offerto commercialmente. Economicamente oggi può essere conveniente in un'ottica di stoccaggio energetico.

Sono in corso studi avanzati per produrre metanolo da anidride carbonica e acqua, utilizzando il calore prodotto da un impianto solare termico.

Quando questa opzione sarà disponibile su larga scala, sarà possibile sviluppare un'offerta di energia (Sotto forma di metanolo), neutra rispetto alle emissioni di gas serra.

Una tecnologia di notevole interesse per la transizione energetica, sarebbe l'ossidazione diretta selettiva del gas naturale (GN) a metanolo con aria. La conversione è possibile ma difficile e fino ad ora non è ancora stata realizzata, ma numerose attività di ricerca sono in corso in diverse università estere. Questa soluzione consentirebbe di portare in produzione le risorse remote di GN e di trasportare il metanolo prodotto via nave evitando la necessità di lunghi gasdotti.

Nel seguito si riportano alcuni dettagli sulle tecnologie più interessanti per la produzione di metanolo rinnovabile.

11) Il Metanolo: produzione da biogas

Nella fotografia è riportata una immagine dell'unità dimostrativa installata presso la Fattoria Autonoma Tabacchi di Città di Castello (PG).



Show-room plant

Fattoria Autonoma
Tabacchi (FAT)

Città di Castello (PG)

(Picture: construction phase)
(Courtesy: FAT)



POLITECNICO
MILANO 1863

Bisotti et al., Impact of Methanol Synthesis Kinetics on Bulk Production Prediction: an In-Silico Assessment, ESCAPE-32 (MON 13 2022 1200-1220 presentation)

11) Il Metanolo: produzione da biogas

La tecnologia BIGSQUID mostra una buona attrattività economica, come evidenziato dalla tabella:

Technology	Production	Specific value	Income (8400 h/y)	Incentive (Italy)	Total income	CAPEX
Biogas	0.999 MWh	0.11 €/kWh	0.924 M€/y	0.12 €/kWh	1.932 M€/y	4.5 M€ Baseline
Bio-methane and Bio-LNG	2.5 kt/y	0.15 €/kg	0.375 M€/y	0.60 €/kg	1.875 M€/y	+3.0 M€
BIGSQUID Bio-H2	0.625 kt/y	1.0 €/kg*	0.625 M€/y	-	0.625 M€/y	+4.5 M€
BIGSQUID Bio-MeOH	4.0 kt/y	0.525 €/kg*	2.1 M€/y	0.36 €/kg	3.540 M€/y	+4.5 M€
BIGSQUID Bio-DME	3.0 kt/y	0.615 €/kg*	1.845 M€/y	0.485 €/kg	3.300 M€/y	+4.8 M€

Technology	CO ₂ release	Carbon efficiency	Classification
Biogas	7.852 kt/y	- Baseline	Carbon neutral
Bio-methane and Bio-LNG	4.711 kt/y	-40%	Carbon negative
BIGSQUID Bio-H2	7.852 kt/y	-	Carbon neutral
BIGSQUID Bio-MeOH	0.942 kt/y	-88%	Carbon negative
BIGSQUID Bio-DME	1.036 kt/y	-87%	Carbon negative

Occupational impact:

1.4

(different) professionals per plant per 15y

Market size:

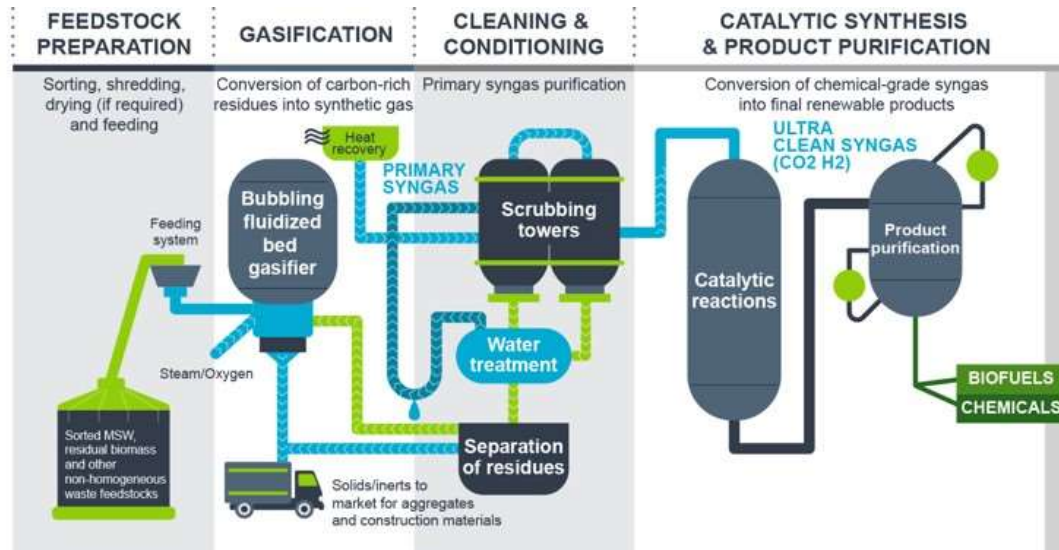
Italy (2'000 plants)
Europe (20'000 plants)

... ed ha una buona attrattività anche dal punto di vista ambientale e occupazionale.

* Fossil price

11) Il Metanolo: produzione "waste to methanol"

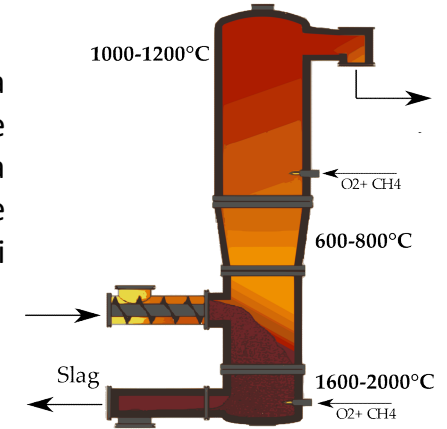
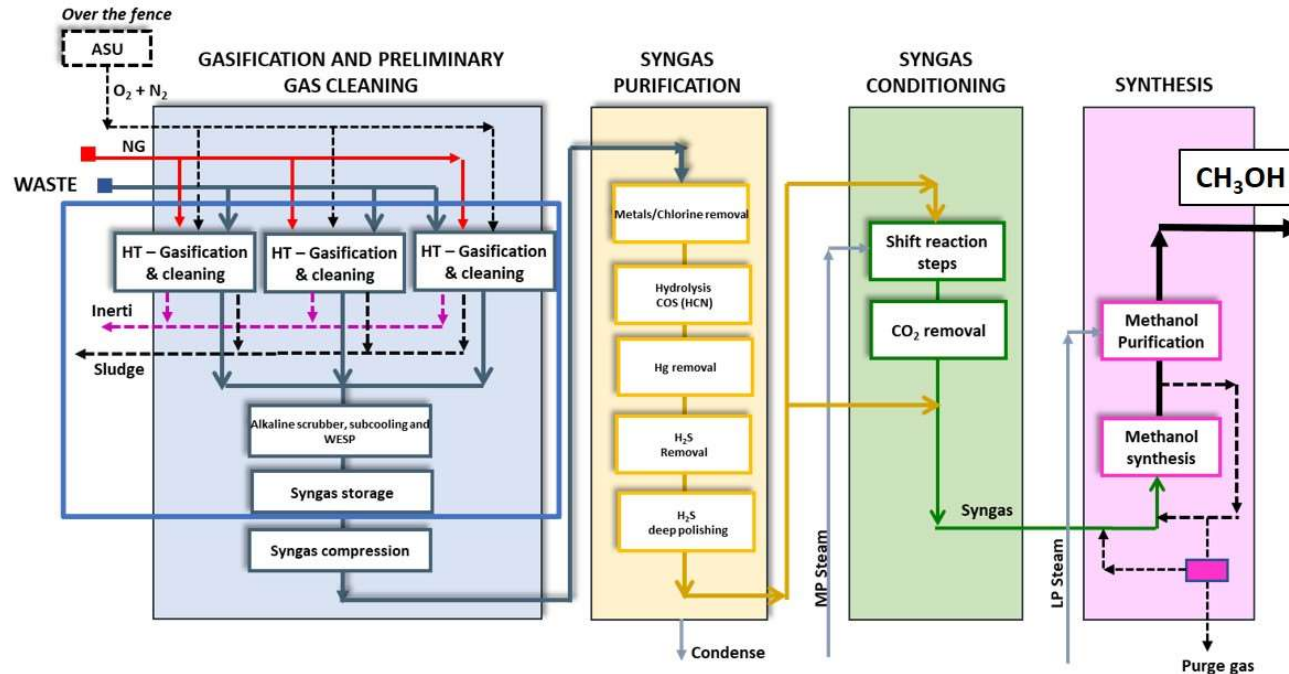
Diversi gruppi nel mondo stanno studiando una tecnologia per la conversione dei residui solidi urbani (RSU) in bio-Syn-gas, da cui ottenere bio-fuels e/o prodotti chimici. Le tecnologie descritte sono tutte basate sulla gasificazione degli RSU ad alta temperatura (800-1600 °C).



<https://enerkem.com/process-technology/carbon-recycling/>

11) Il Metanolo: produzione "waste to methanol"

Tra le tecnologie emergenti il processo MyRechemical (NextChem – Maire Tecnomont group) si basa sulla conversione chimica del rifiuto indifferenziato per mezzo di ossigeno puro come agente gassificante. Grazie alle elevate temperature raggiunte la tecnologia è molto flessibile rispetto alla qualità del rifiuto in ingresso. Il syn-gas può essere convertito in metanolo (sia recycle carbon che advanced la cui distribuzione dipende dal contenuto biogenico della carica). Da ca. 200 KTA di rifiuto si possono produrre ca. 100 KTA di metanolo con un costo di produzione di meno di 300€/ton.



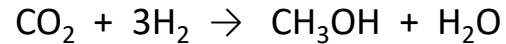
Inoltre il processo può essere integrato con H₂ da elettrolisi al fine di riuscire a convertire la totalità del carbonio in metanolo. In questo caso, la resa raddoppia per produrre quindi ca. 200 KTA di metanolo da 200 KTA di rifiuto ed il costo di produzione sarà molto dipendente dal costo dell'energia, ad es. per 40€/MWh, diventa ca. 340 €/ton. Ovviamente tale integrazione sarà vantaggiosa nel caso di elettrolisi alimentata da rete rinnovabile.

Courtesy of Mairetechimont SpA

<https://www.mairetechimont.com/it/media/news/nextchem-crece-nelleconomia-circolare-nasce-myrechemical-la-controllata-le-tecnologie-waste>

11) Il Metanolo: produzione da CO₂ e H₂ rinnovabile

La disponibilità di idrogeno rinnovabile (ad esempio da elettrolisi dell'acqua effettuata con elettricità rinnovabile) consente di produrre carburanti rinnovabili per motori a combustione interna, definiti e-fuels. Uno dei possibili e-fuels è il metanolo, che formalmente può essere ottenuto da questa reazione:



Una delle aziende più avanzate nello sviluppo di questa tecnologia è la Società Islandese Carbon Recycling International (CRI), che sta perseguendo l'ambizioso piano di sviluppo riportato nella figura sottostante.



11) Il Metanolo: produzione da CO₂ e H₂ rinnovabile

Secondo quanto dichiarato da CRI nel 2022 dovrebbe partire la costruzione del più grande impianto per la produzione di metanolo da CO₂:

"Carbon Recycling International sta progettando un nuovo impianto di produzione di CO₂-metanolo da collocare adiacente a una produzione di gas di cokeria (COG) nella città di Anyang, provincia di Henan, Cina. Dopo la messa in servizio nel 2022, l'impianto diventerà la più grande produzione mondiale di carburante da CO₂ con una capacità di 110.000 tonnellate di metanolo a bassa intensità di carbonio all'anno. L'investimento totale nella progettazione e nelle attrezzature dell'impianto di Shunli è di 90 milioni di dollari, con un finanziamento raccolto attraverso il finanziamento del debito e del capitale proprio. Lo stabilimento di Shunli è di proprietà dell'azionista della CRI Geely Tech., del gruppo Shuncheng, di Shunju, Shunfeng e MFE Shanghai.

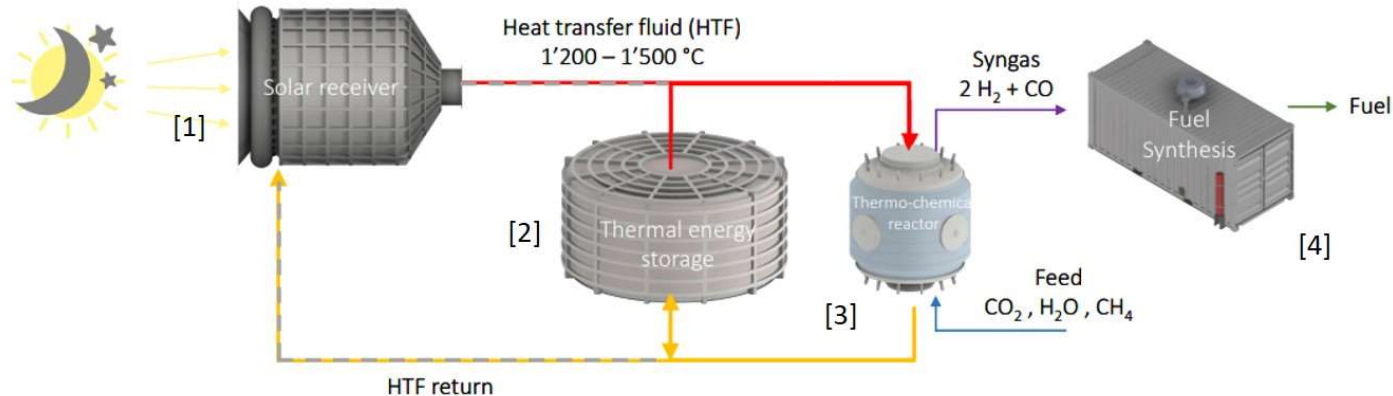
"

<https://www.carbonrecycling.is/projects#projects-shunli>



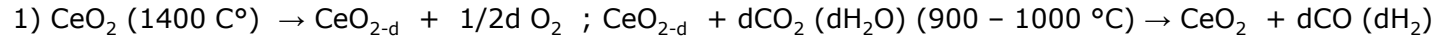
11) Il Metanolo: produzione da CO₂ e H₂O mediante solare termico.

Questa tecnologia sfrutta la capacità dell'ossido di Cerio di perdere reversibilmente una grande quantità di ossigeno quando riscaldato a 1400 °C. Dopo la riduzione se il materiale viene posto in contatto, a 900-1000 °C, con CO₂ o acqua, riprende l'ossigeno da questi liberando rispettivamente CO e H₂. Dalla miscela CO e H₂ (Syn-gas) è possibile produrre metanolo rinnovabile. Il sistema è costituito da un receiver che raccoglie la luce dal campo di specchi solari [1]. Un serbatoio di materiale ceramico per lo stoccaggio termico consente di aumentare l'efficienza energetica e di mantenere attivo il processo di produzione di metanolo, nelle ore serali e in condizioni di scarsità di luce [2]. Il reattore contenente ossido di Cerio opera la produzione del Syn-gas[3]. L'ultimo stadio converte il Syn-gas in metanolo, sfruttando i cascami termici delle sezioni precedenti [4].

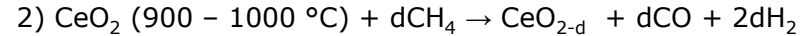


11) Il Metanolo: produzione da CO₂ e H₂O mediante solare termico.

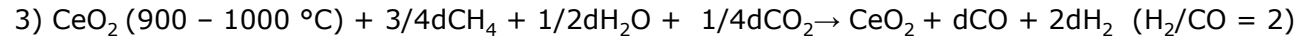
Le reazioni per la produzione del syn-gas dal processo citato sono le seguenti:



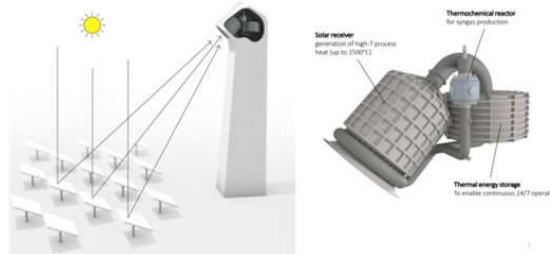
Il costo del metanolo prodotto per questa via, è ancora superiore al metanolo da GN soprattutto a causa dei costi del campo solare. E' possibile però una variante semplificativa, in accordo con la quale l'ossido di cerio può essere ridotto con metano a 900-1000 °C producendo Syn-gas fossile in accordo con la reazione seguente:



L'ossido di Cerio ridotto, può reagire poi alla stessa temperatura con CO₂ e H₂O producendo il Syn-gas rinnovabile.

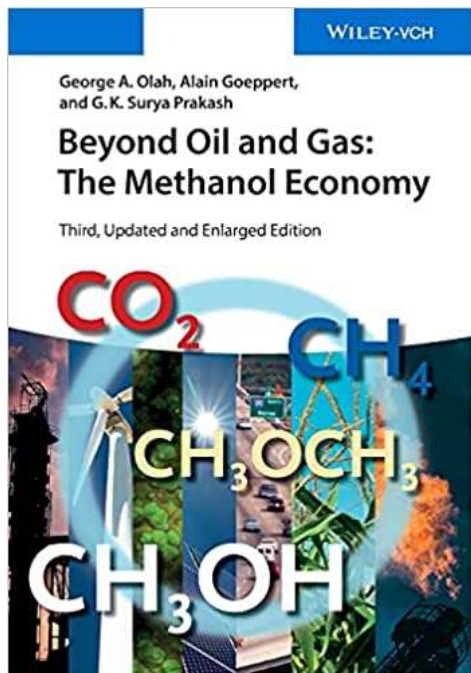


Dalle due correnti di Syn-gas riunite è possibile ottenere del metanolo rinnovabile per circa il 40 %. Questa opzione permette di ridurre le dimensioni del campo solare e rende il costo di produzione confrontabile con quello del metanolo fossile ottenuto da gas naturale.

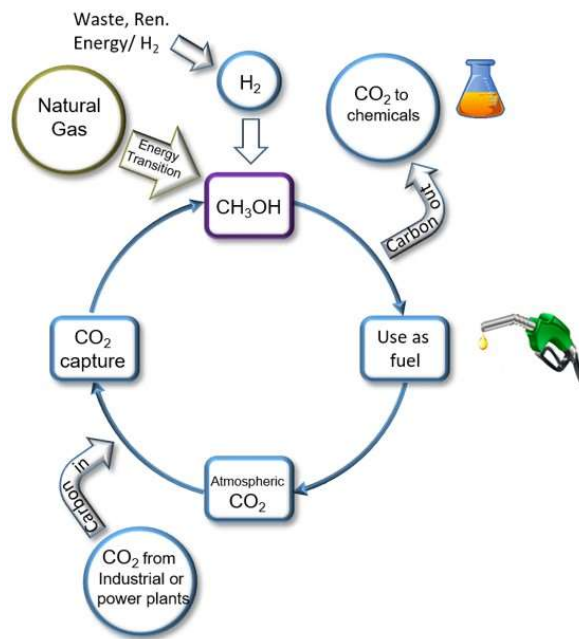


Courtesy of Synhelion, <https://synhelion.com/>

11) Il Metanolo: la methanol economy.



George A. Olah 1927 – 2017
Premio Nobel per la Chimica 1994



Il concetto alla base della methanol economy è semplice e attraente in quanto ipotizza una economia energetica circolare neutra rispetto alle emissioni di gas serra (G. Olah, S. Prakash Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, Wiley-VCH, 3a Ed. 2018.)

Il metanolo viene utilizzato come vettore energetico per la produzione di potenza, di carburanti e di chemicals, l'anidride carbonica generata da questa attività antropica viene catturata e idrogenata a metanolo utilizzando energia rinnovabile e chiudendo così il ciclo.

Questo ciclo è reso possibile dalla cattura della CO₂ dall'aria, che come sappiamo oggi non è ancora economicamente conveniente. Questo vulnus, come quello della riciclabilità delle batterie al Litio, saranno determinanti per definire il futuro dei vettori energetici.

Nel periodo di transizione, quando la disponibilità di energia rinnovabile è limitata, il metanolo può essere prodotto da gas naturale, contribuendo alla riduzione dei GHG sia spiazzando carbone nella produzione di vettori energetici, sia per le minori emissioni di CO₂ delle miscele benzina/metanolo, rispetto alla benzina pura.

11) Il Metanolo: conclusioni.

- Le azioni volte al contenimento del Climate Change, dovranno considerare anche quale possa essere l'utilizzo dei diversi vettori energetici disponibili, soprattutto in tema di mobilità.
- L'idrogeno, pur essendo attraente per le emissioni end-of-pipe, ha delle forti limitazioni applicative per la sua bassa densità.
- L'auto elettrica appare oggi come la soluzione più attraente, soprattutto per la sua capacità di ridurre localmente anche le emissioni nocive da Nox e particolato.
- Le batterie più avanzate (Li-ione) per questa applicazione hanno ancora problemi di costo, tecnologici (Produzione e distribuzione di e.e., tempi di ricarica, limiti di percorrenza) e ambientali (Disponibilità e approvvigionamento dei metalli, recupero delle batterie esauste, e emissioni correlate di gas serra).
- Si va delineando una situazione di controllo quasi monopolistico della produzione e del processamento dei metalli necessari per le batterie da parte della Cina.
- E' prudente quindi cercare una soluzione che possa essere alternativa, nel caso peggiore o complementare all'elettrico.
- Il metanolo sembra un vettore energetico particolarmente attraente per far fronte ai bisogni già presenti, ma soprattutto futuri di energia e mobilità ambientalmente compatibili.