

IMPATTI E MITIGAZIONE DELLE EMISSIONI DI CO₂

Università dell'Aquila
Facoltà di Ingegneria
5 Giugno 2017

↳ Associazione Italiana Di Ingegneria Chimica

AIDIC



Ingegnere
Ezio Nicola D'Addario
Presidente
Gruppo di Lavoro AIDIC
Carbon Capture Storage and Utilization

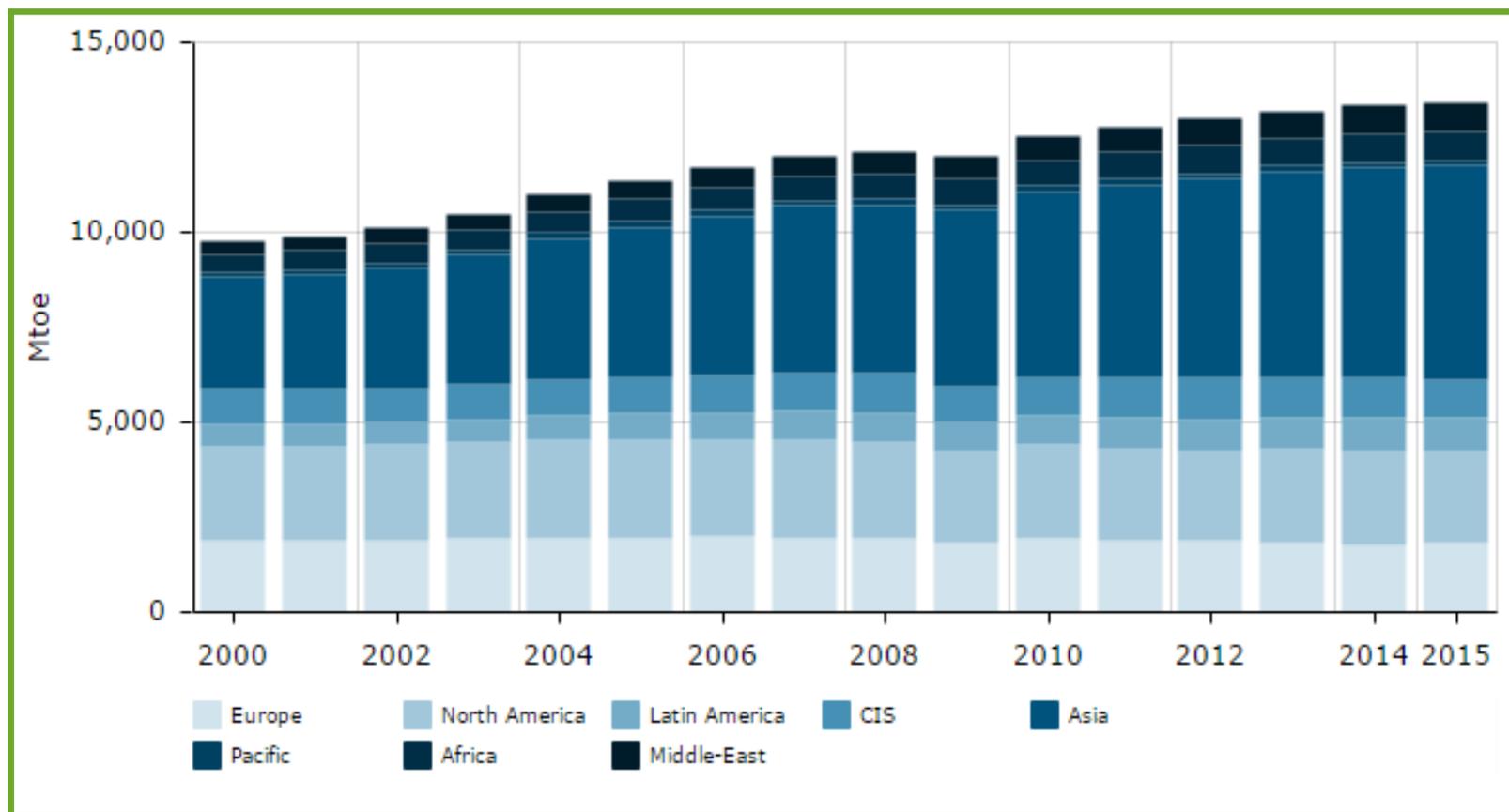


AGENDA

- ❖ Consumi energetici ed emissioni di CO₂
- ❖ Global Warming Potential e altre categorie di impatto ambientale
- ❖ Opzioni di riduzione delle emissioni di CO₂
- ❖ Emissioni da sorgenti puntiformi e Carbon Capture and Storage
- ❖ Emissioni da sorgenti diffuse e fotosintesi
- ❖ Opzioni di riuso del CO₂
- ❖ Approfondimento sui biocarburanti per autotrazione e trasporto aereo
- ❖ Confronti e prospettive



CONSUMI ENERGETICI GLOBALI



CIS: Comunità Stati Indipendenti, 9 stati ex URSS. Asia, %: Cina 59, India 15, Giappone 8, Sud-Corea 4, Indonesia 3, Malesia 2, Tailandia 2, etc.

<https://yearbook.enerdata.net/>



DISTRIBUZIONE CONSUMI ENERGETICI, 2015

Unit: Mtoe Highest ten ▾

China	3,101
United States	2,196
India	882
Russia	718
Japan	435
Germany	305
Brazil	299
South Korea	280
Canada	251
France	246
Iran	244
Indonesia	227

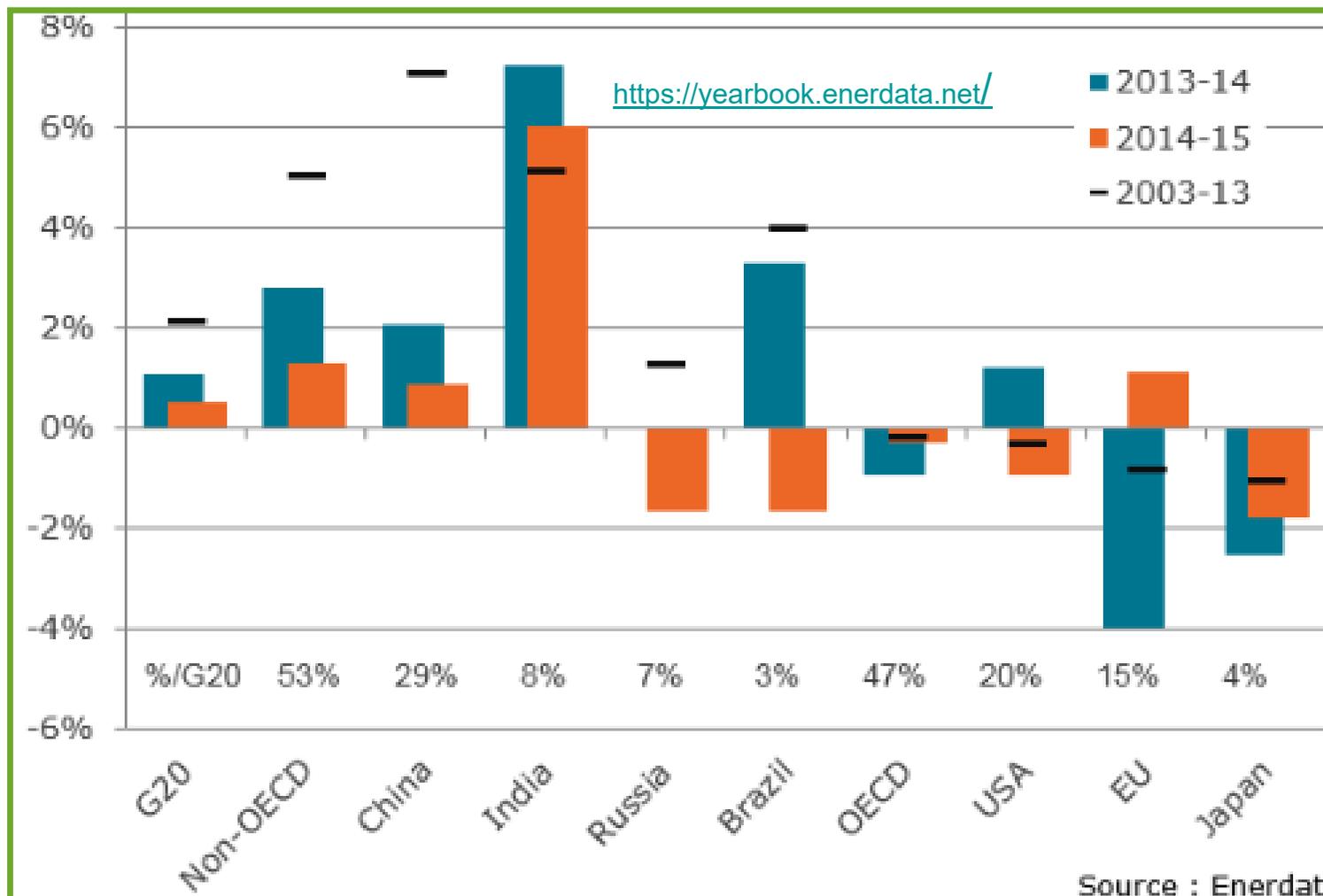
Unit: Mtoe Lowest ten ▲

New Zealand	21
Portugal	22
Norway	32
Romania	33
Colombia	34
Kuwait	38
Chile	38
Czech Rep.	40
Uzbekistan	45
Sweden	47
Algeria	53
Belgium	54

<https://yearbook.enerdata.net/>



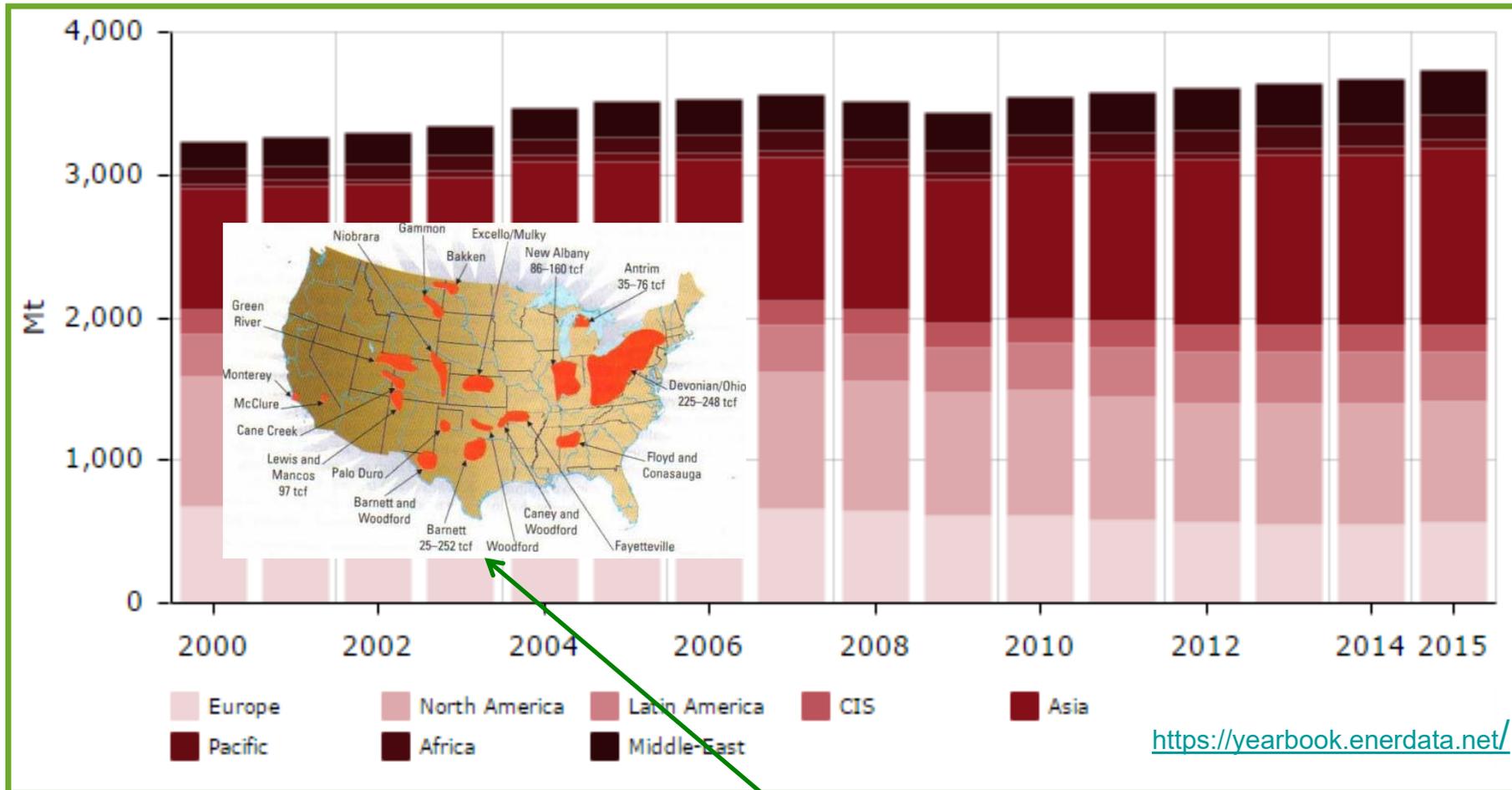
CRESCITA CONSUMI ENERGETICI, % annuo



Nel 2015 la crescita dei consumi energetici è stata guidata dall'India + 6%



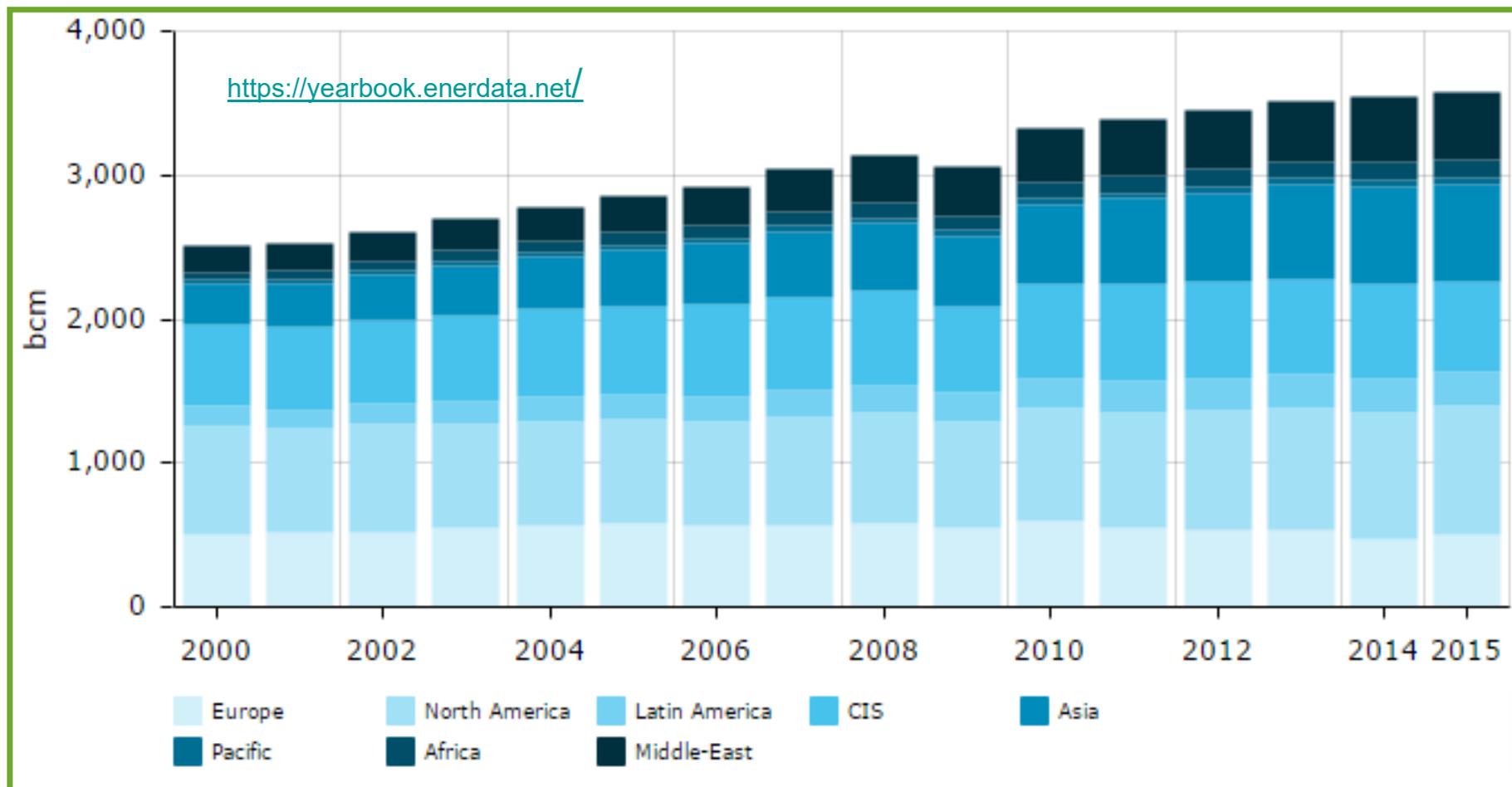
CONSUMI GLOBALI DI PETROLIO



Nel 2015 il 40% del petrolio USA è di tipo non convenzionale



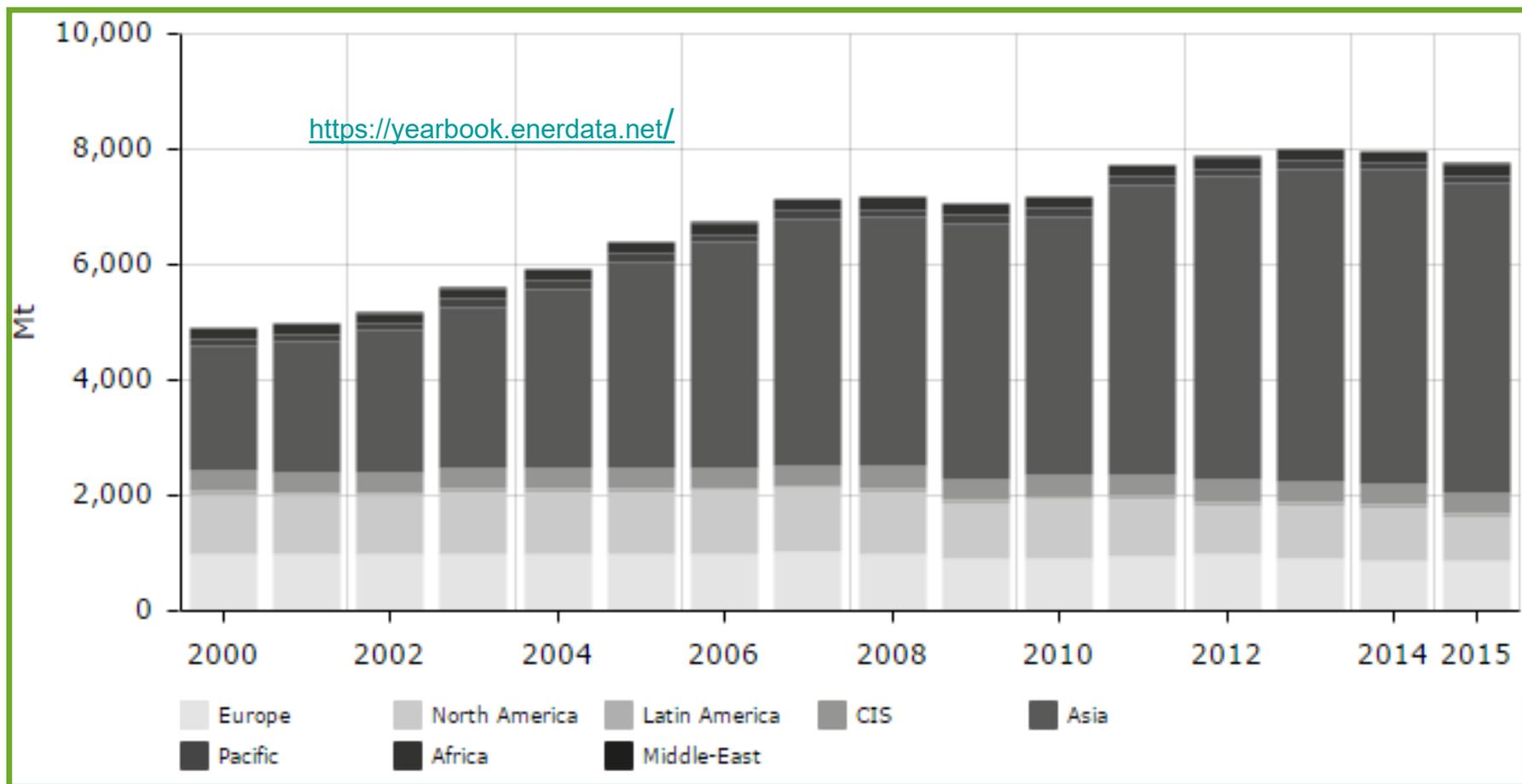
CONSUMI DI GAS NATURALE



Nel 2015 calo del 5% dei consumi del gas russo



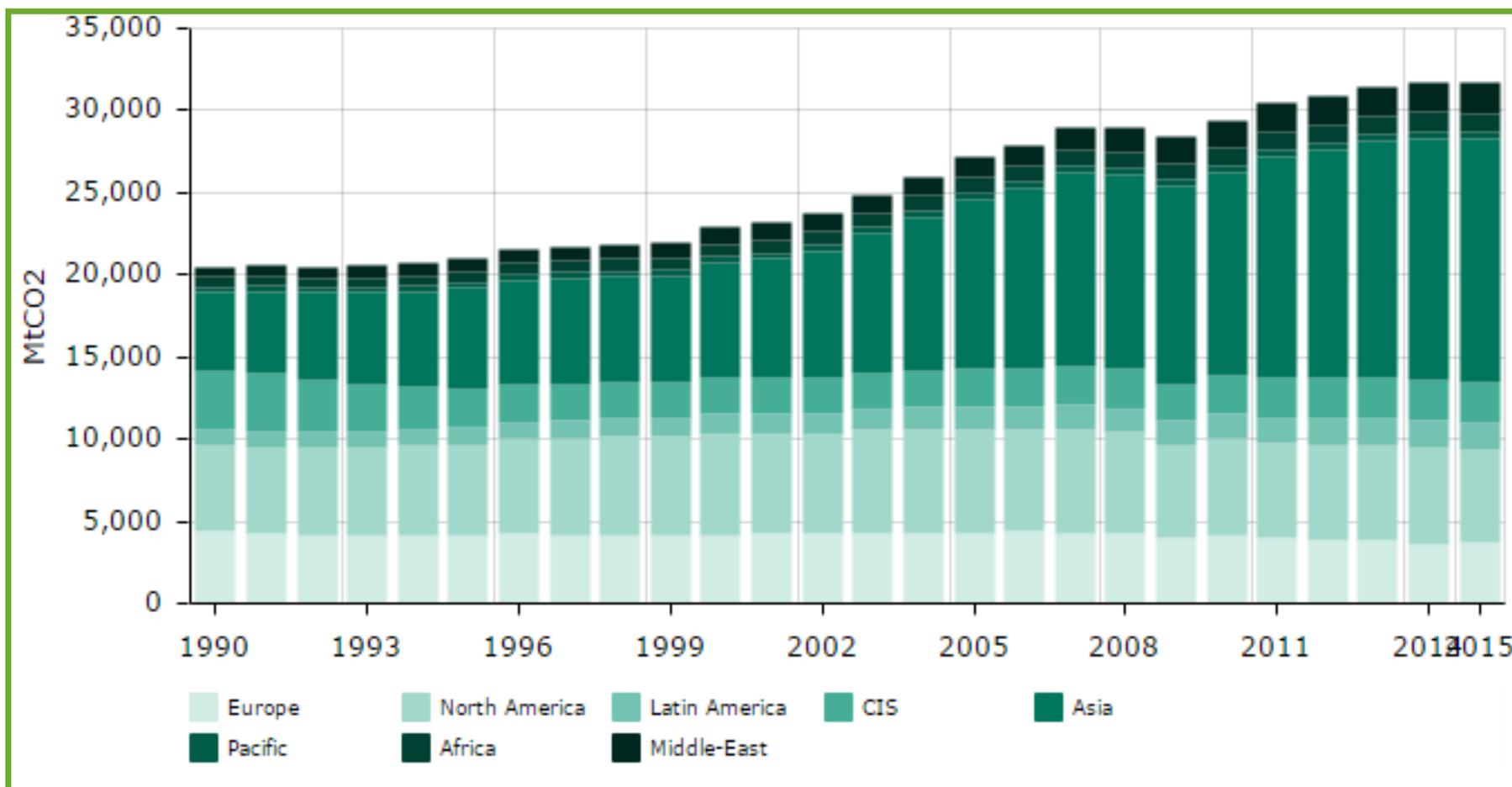
CONSUMI DI CARBONE



CINA 2015 48 % del consumo globale



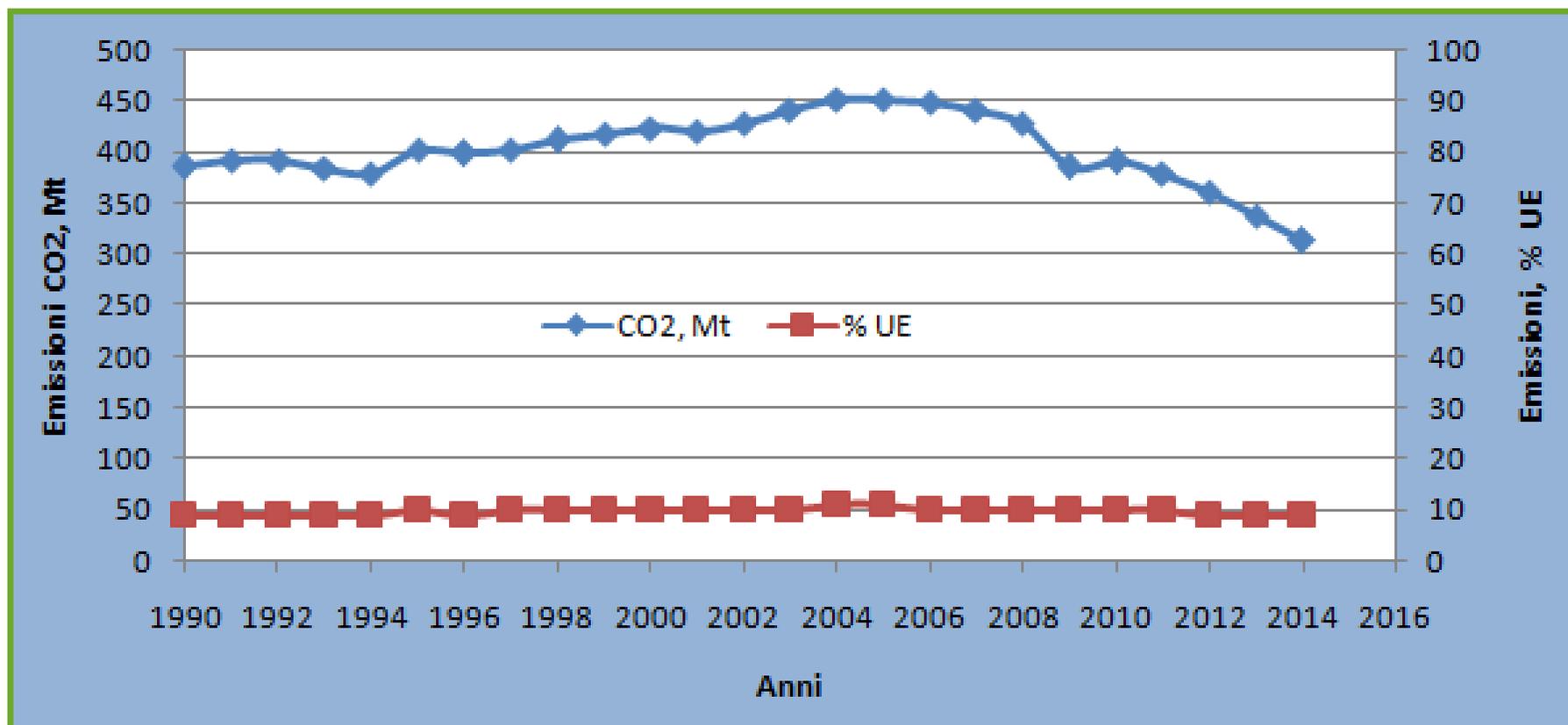
EMISSIONI GLOBALI DI CO₂



Le emissioni di CO₂ in Cina sono aumentate di 3,5 volte rispetto al 1990
Nel 2015 per la prima volta sono diminuite dello 0,4 %



EMISSIONI CO₂ ITALIA

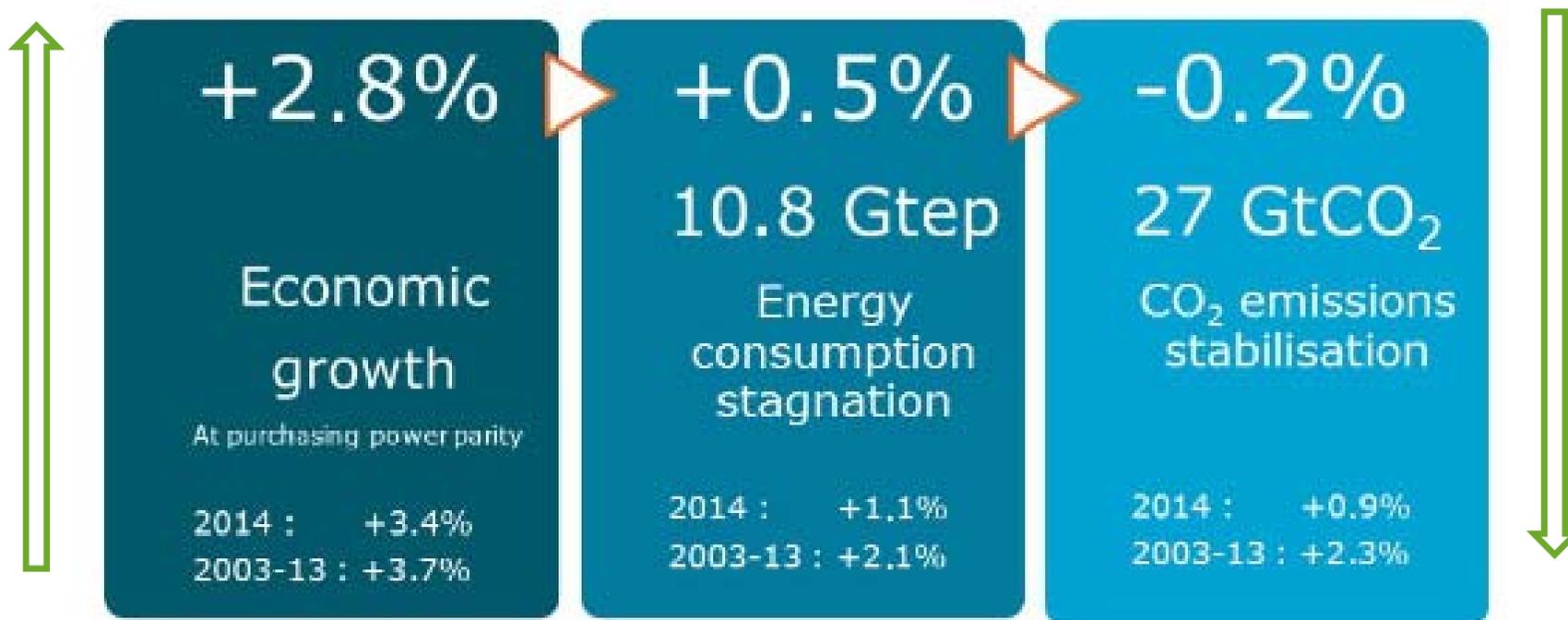


Dati tratti da: <https://yearbook.enerdata.net/>



CRESCITA ECONOMICA ED EMISSIONI

Energy: G20 key figures in 2015*

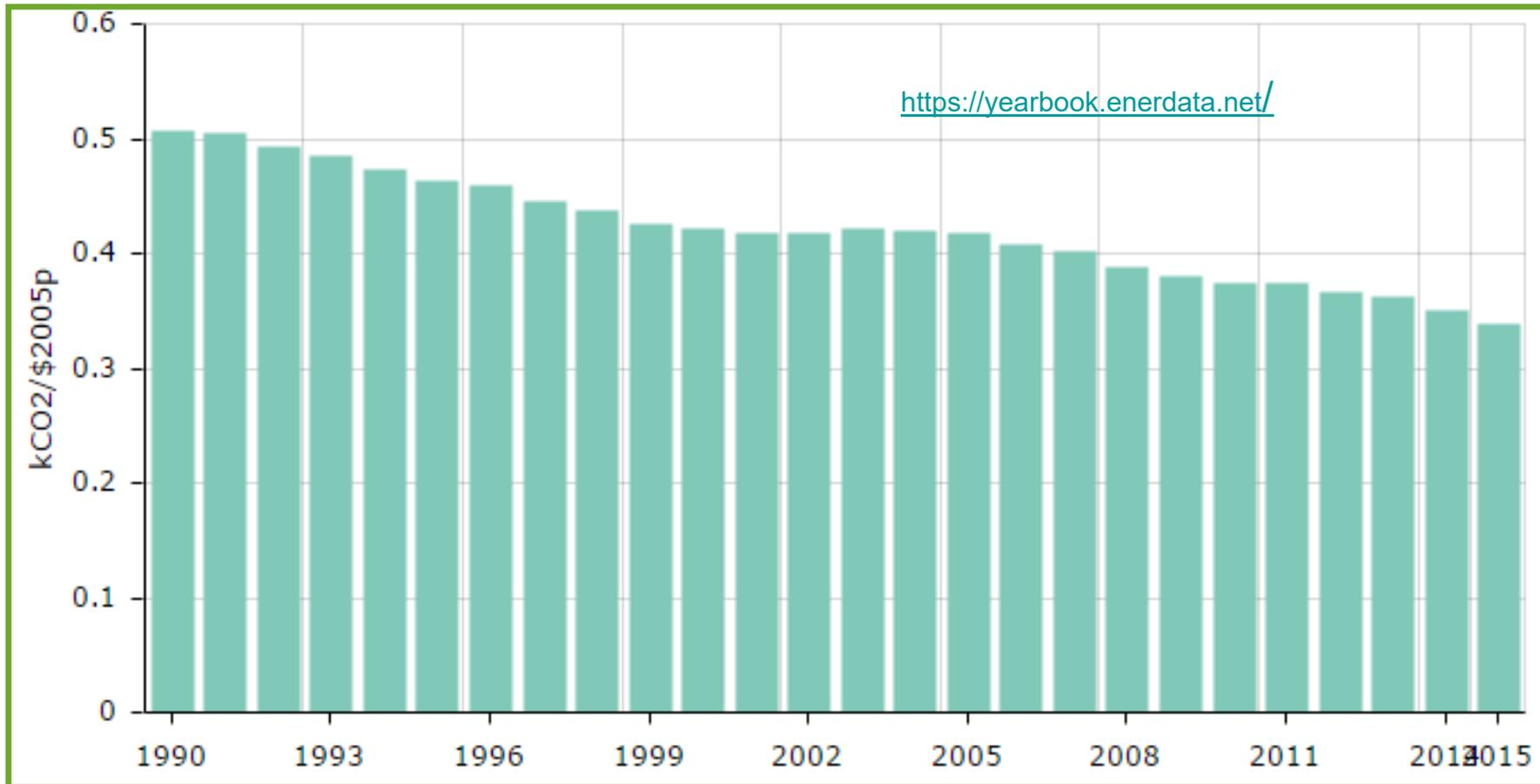


* Note: G20 countries account for about 80% of global energy consumption

<https://yearbook.enerdata.net/>



INTENSITA' DEL CO₂ A PARITA' DI POTERE D'ACQUISTO, kg/\$2005



Riduzione del 42% rispetto al 1990 per i paesi dell'annesso 1



INTENSITA' DEL CO₂ A PARITA' DI POTERE D'ACQUISTO, kg/\$2005



Year: 2013 Unit: kCO2/\$2005p Lowest ten ▲

Sweden	0.114
Norway	0.149
Colombia	0.157
France	0.169
Spain	0.200
Portugal	0.207
United Kingdom	0.214
Italy	0.216
Brazil	0.218
Belgium	0.260



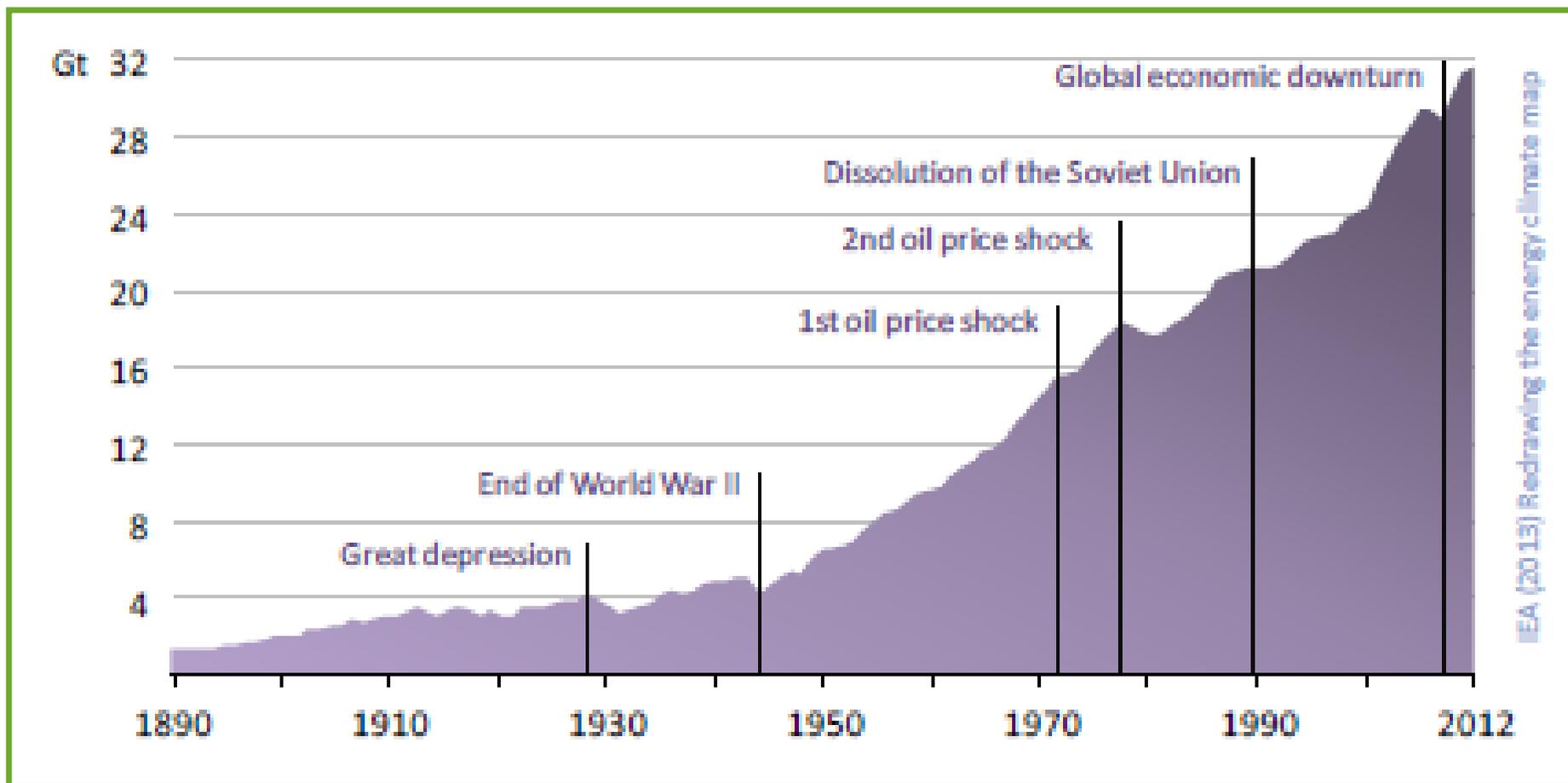
Year: 2013 Unit: kCO2/\$2005p Highest ten ▼

Kazakhstan	1.171
Uzbekistan	1.085
Ukraine	0.905
Saudi Arabia	0.802
Russia	0.737
China	0.712
South Africa	0.704
Iran	0.672
Kuwait	0.620
Taiwan	0.552

<https://yearbook.enerdata.net/>

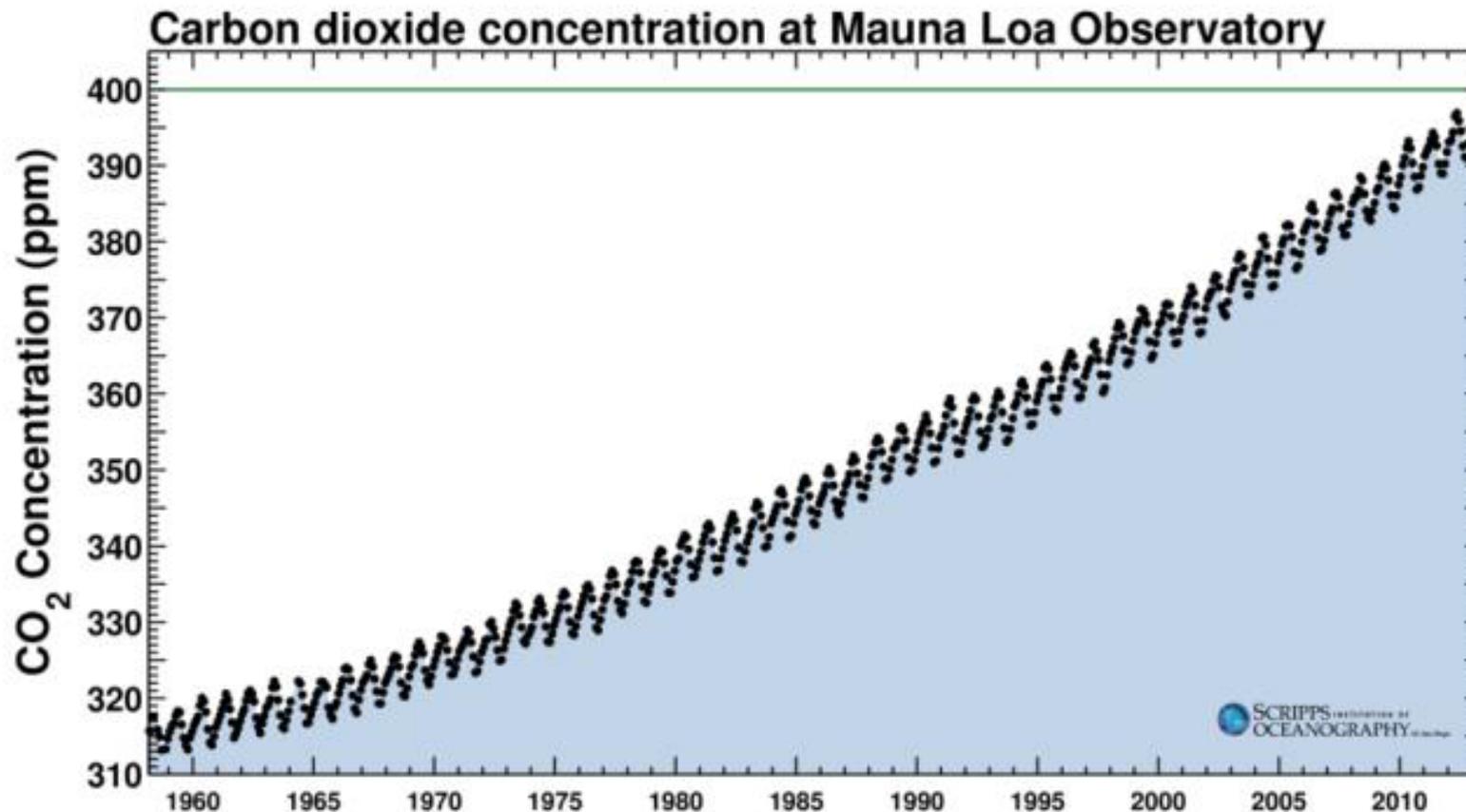


EMISSIONI GLOBALI DI CO₂ NEL TEMPO





CONCENTRAZIONE GLOBALE CO₂

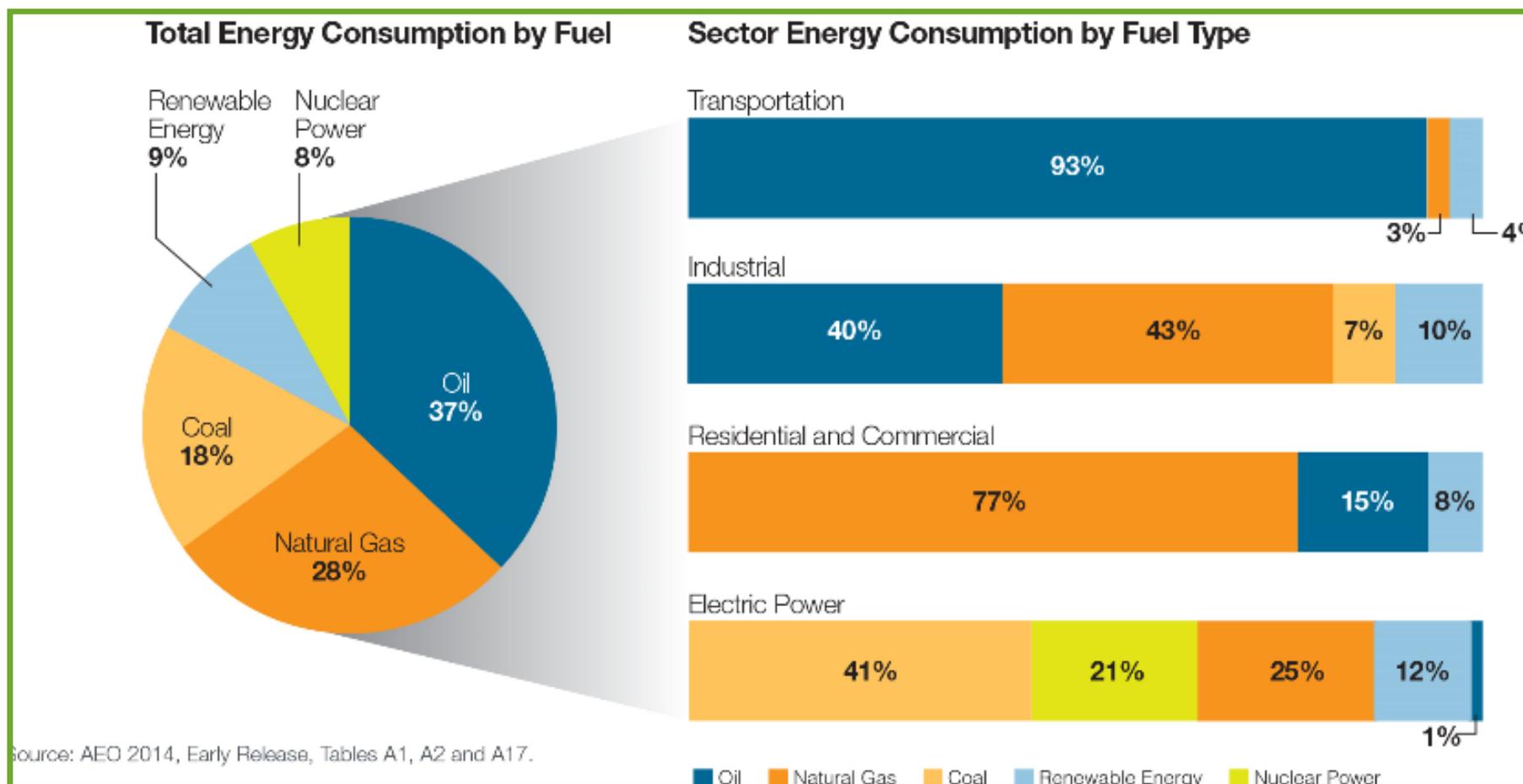


400 ppm registrate a maggio del 2013

Previsioni dell'aumento di temperatura di lungo tempo: 5,3 °C



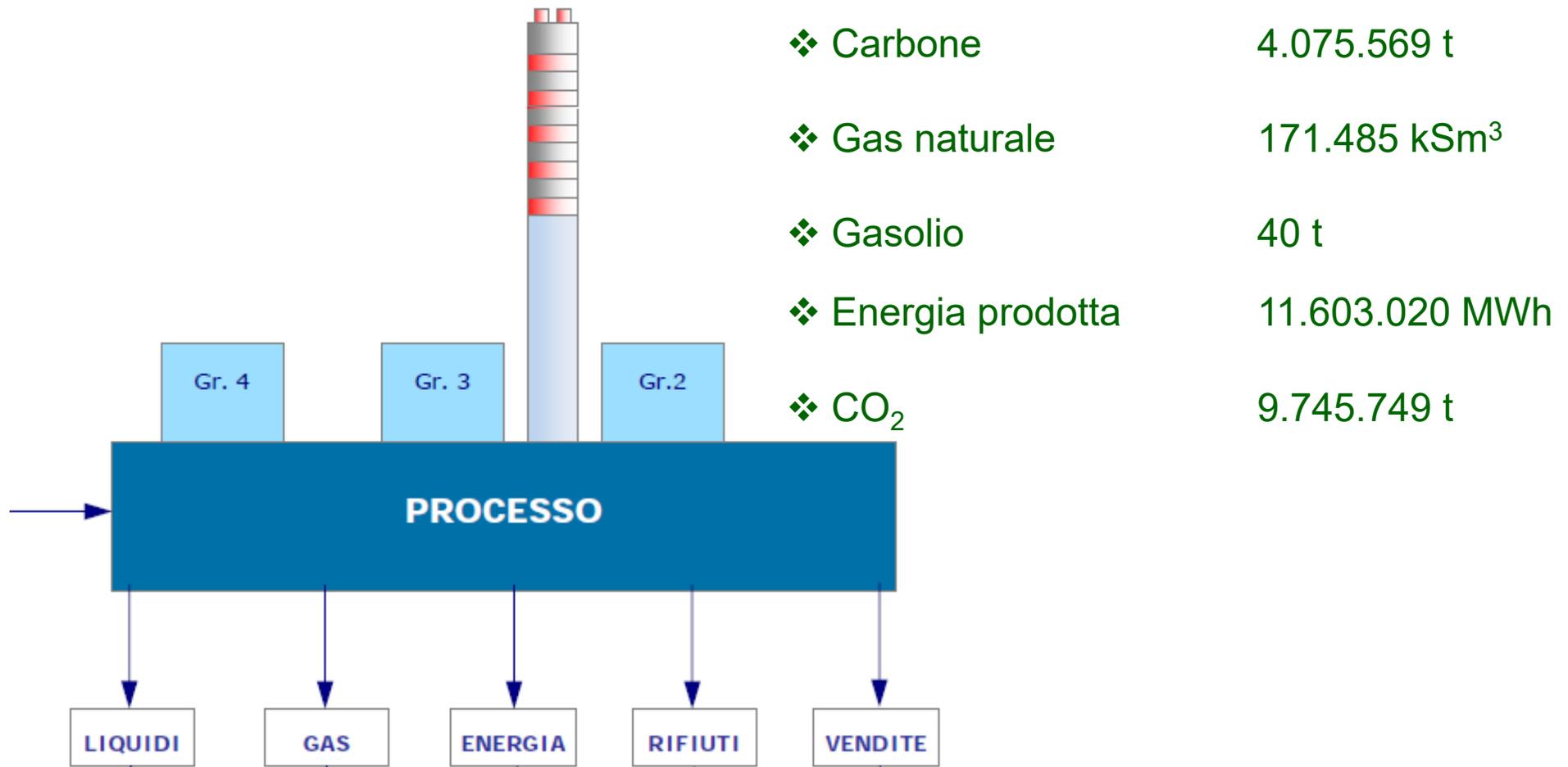
CONSUMI ENERGETICI PER SETTORE



Annual Energy Outlook 2014. US Energy Information Administration



CO₂ DA UNA TIPICA CENTRALE A CARBONE, 2000 MW



**Impianto termoelettrico Torrevaldaliga Nord, Civitavecchia
Dichiarazione ambientale Aggiornamento 2011**



EMISSIONI GASSOSE DA UNA TIPICA CENTRALE A CARBONE

Tabella 5 - Inquinanti emessi dai camini principali che sono monitorati in continuo

Inquinante	Limiti AIA - PMC	
	Concentrazioni	Massa
Polveri totali	15 mg/Nm ³	35 t/mese 260 t/anno
SO _x (come SO ₂)	100 mg/Nm ³	2100 t/anno
NO _x (come NO ₂)	100 mg/Nm ³	3450 t/anno
Ammoniaca NH ₃	5 mg/Nm ³	/
Monossido di carbonio (CO)	130 mg/Nm ³	/

Impianto termoelettrico Torrevaldaliga Nord, Civitavecchia Dichiarazione ambientale Aggiornamento 2011

AIA Autorizzazione Integrata Ambientale PMC Piano di Monitoraggio e Controllo



MICROINQUINANTI DA UNA TIPICA CENTRALE A CARBONE

Tabella 6 - Microinquinanti monitorati in discontinuo

Parametro	Valori limiti secondo AIA – PMC
<i>Metalli:</i>	
Mercurio (Hg)	Hg 0.05 mg/Nm ³
Cadmio (Cd) Tallio (Tl)	Cd+Tl 0.05 mg/Nm ³
Arsenico (As) Antimonio (Sb) Piombo (Pb) Cromo (Cr) Cobalto (Co) Rame (Cu) Manganese (Mn) Nichel (Ni) Vanadio (V) Stagno (Sn)	(As+Sb+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V+Sn) 0.5 mg/Nm ³
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	0.01 mg/Nm ³
Polidiorodibenzo-p-diossine (PCDD) Policlorobenzofurani (PCDF)	0.1 ng/Nm ³
Cloro e suoi composti (espresso come HCl)	10 mg/Nm ³
Fuoro e suoi composti (espresso come HF)	5 mg/Nm ³

Impianto termoelettrico Torrevaldaliga Nord, Civitavecchia Dichiarazione ambientale Aggiornamento 2011



VALUTAZIONE EFFETTI SULL'AMBIENTE



Life Cycle Assessment

LCA considers the entire life cycle of a product, from raw material extraction and acquisition, through energy and material production and manufacturing, to use and end of life treatment and final disposal

[ISO 14040/44/2010]



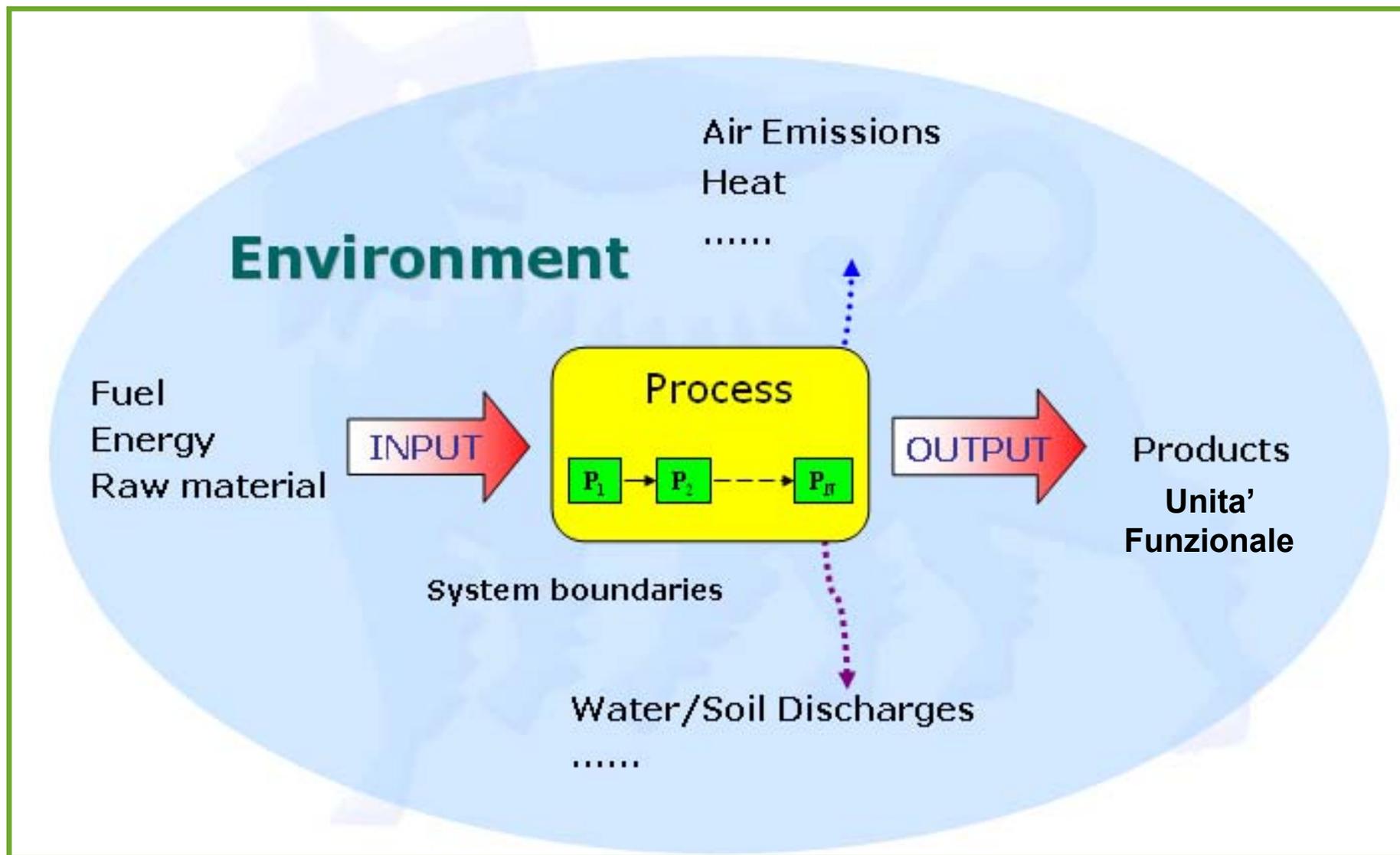
LCA - ISO 14040 – 14044 2006/2010



thinkstep
GaBi

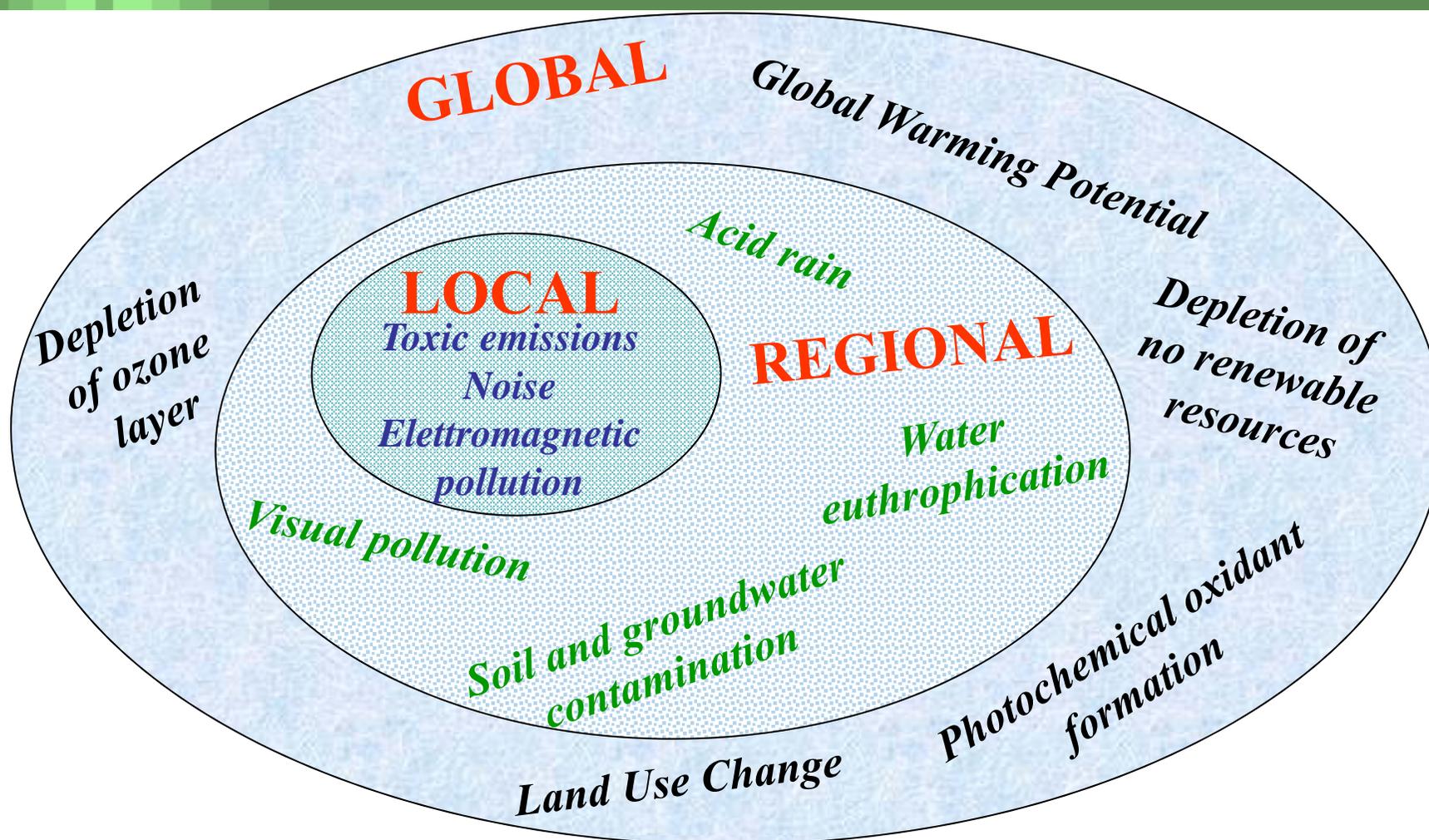


LCA - DEFINIZIONE DEL SISTEMA





PRINCIPALI CATEGORIE DI IMPATTO AMBIENTALE



Land Use Change: Diretto (sostituzione foreste con palme), Indiretto: spostamento delle coltivazioni alimentari da terreni agricoli a terreni non agricoli (esigenze di biomasse non alimentari, attenzione su biofuel di 2° e 3° generazione)



PRINCIPALI INDICATORI DI IMPATTO AMBIENTALE

CATEGORIA	INDICATORI	SIGLA
Impoverimento risorse abiotiche	kg Sb (antimonio) eq	ADP
Riscaldamento globale	kg CO ₂ eq	GWP 100
Riduzione strato ozono	kg CFC-11 eq	ODP
Tossicità umana	kg 1,4-DB (diclorobenzene) eq	HTP
Tossicità acque dolci	kg 1,4-DB eq	FAETP
Tossicità acque marine	kg 1,4-DB eq	MAETP
Ecotossicità terrestre	kg 1,4-DB eq	TETP
Ossidazione fotochimica	kgC ₂ H ₄ (etilene) eq	PCOP
Acidificazione dell'aria	kgSO ₂ eq	AP
Eutrofizzazione delle acque	kgPO ₄ ³⁻	EP



LCA - GLOBAL WARMING POTENTIAL

Esempio di calcolo

$\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{N}_2\text{O} \dots$
[grammi, g_i]

Effetto Serra
GHG 100 years
[g $\text{CO}_2 \text{ eq } i$]

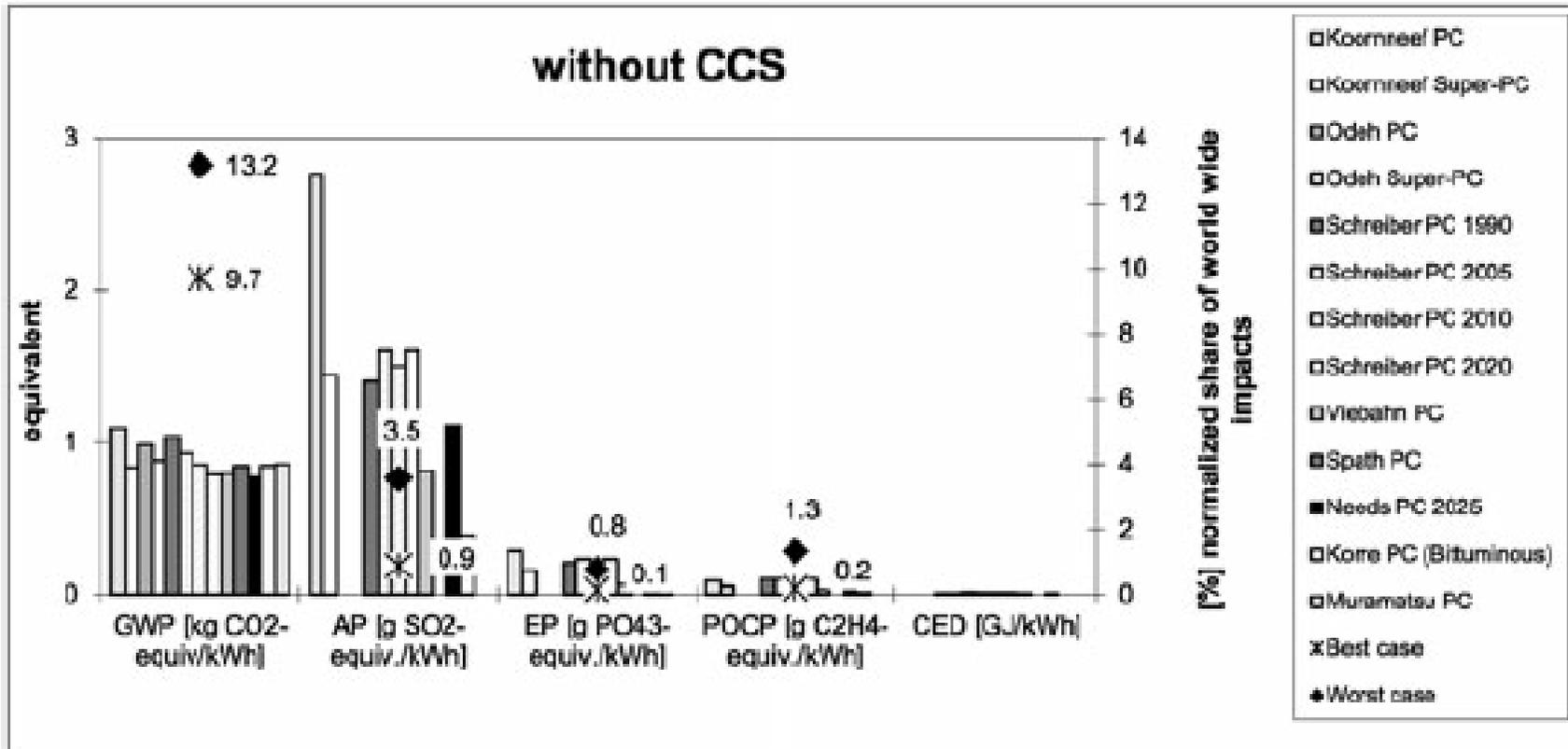
Riscaldamento
Globale Potenziale
 $\text{GWP} = \sum \text{GHG } 100_i * g_i$

GAS_i	GHG 100 g $\text{CO}_2 \text{ eq } i$
CO_2	1
CH_4	23
N_2O	296
Halon 1301	5600
Tetrafluoruro di Carbonio	6500

I quantitativi di ogni gas emesso all'atmosfera vanno moltiplicati per il corrispondente effetto serra e i risultati sommati



LCA - IMPATTI DI CENTRALI A CARBONE



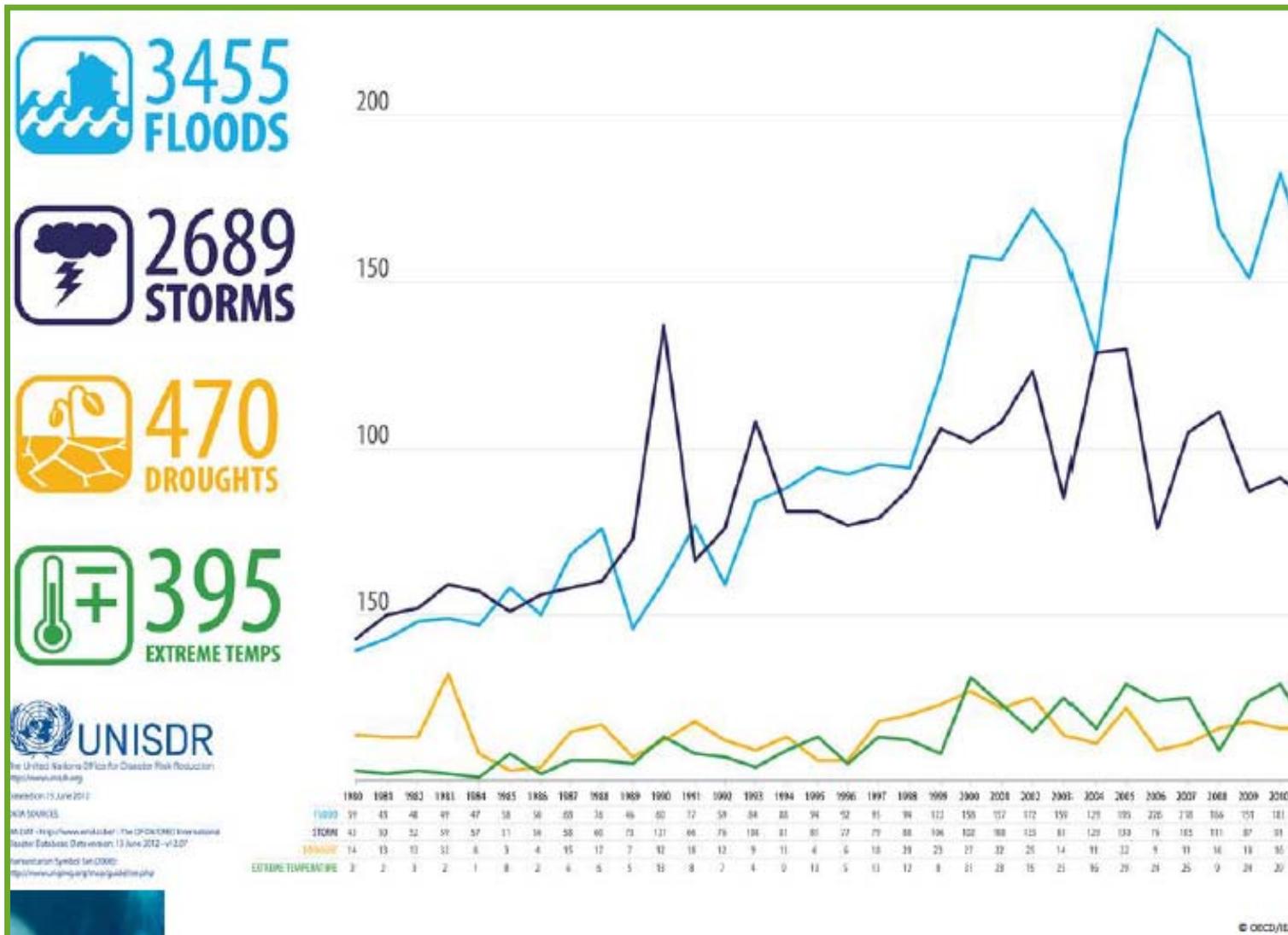
I risultati degli studi dipendono fortemente dalle tipologie di impianti e dalle condizioni operative. Valori tipici sono: Riscaldamento globale 0,8-1 kgCO₂eq/kWh, Acidificazione aria 0,9-3,5 gSO₂/kWh, Eutrofizzazione acque 0,1-0,8 g PO₄³⁻/kWh, Ossidazione fotochimica 0,2-1,3 gC₂H₄/kwh, CED Consumed Embodied Energy

A. Schreiber, P. Zapp, J. Marx. Journal of Industrial Ecology, Volume 16, N. SI, p S 155, 2012



DISASTRI CLIMATICI GLOBALI. Periodo 1980-2011

Attenzione centrata sul Global Warming Potential

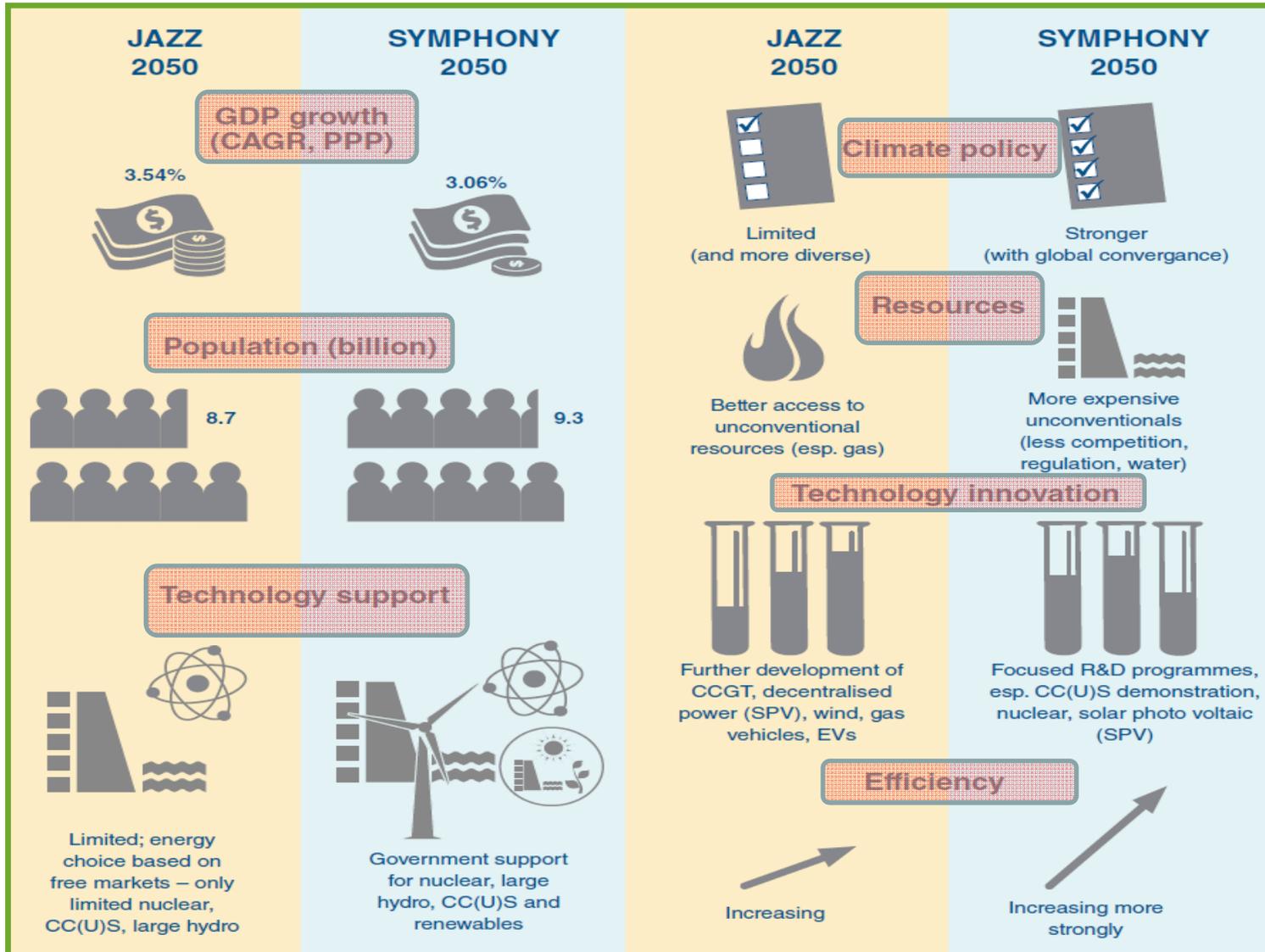




... e per il futuro ?



SCENARI ENERGETICI ED EMISSIONI DI CO₂ (1/2)



G. Callera, P. D'Ermo World Energy Scenarios Composing Energy Futures to 2050



SCENARI ENERGETICI ED EMISSIONI DI CO2 (1/2)

Share of fossils fuels in the total primary energy supply:

- Jazz 2050: 77%
- Symphony 2050: 59%

(share of fossils in 2010: 80%)

Global final energy demand:

- Jazz 2050: 629 EJ
- Symphony 2050: 491 EJ

(demand in 2010: 373 EJ)

Per capita electricity consumption:

- Jazz 2050: 5440kWh/y
- Symphony 2050: 4600kWh/y

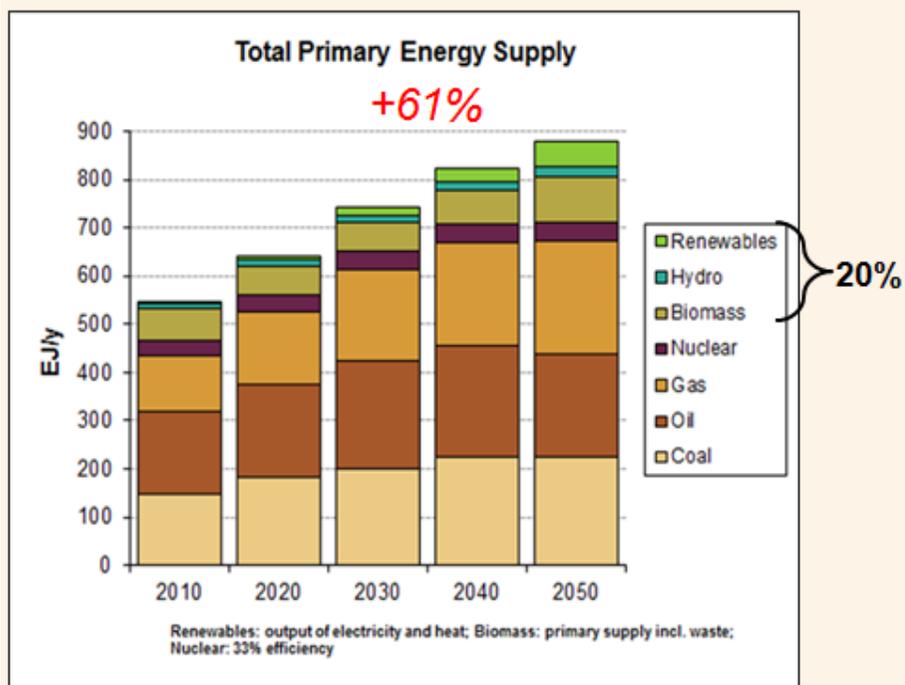
(consumption in 2010: 2580kWh/y)

The cumulative CO2 emissions are for 2010 to 2050:

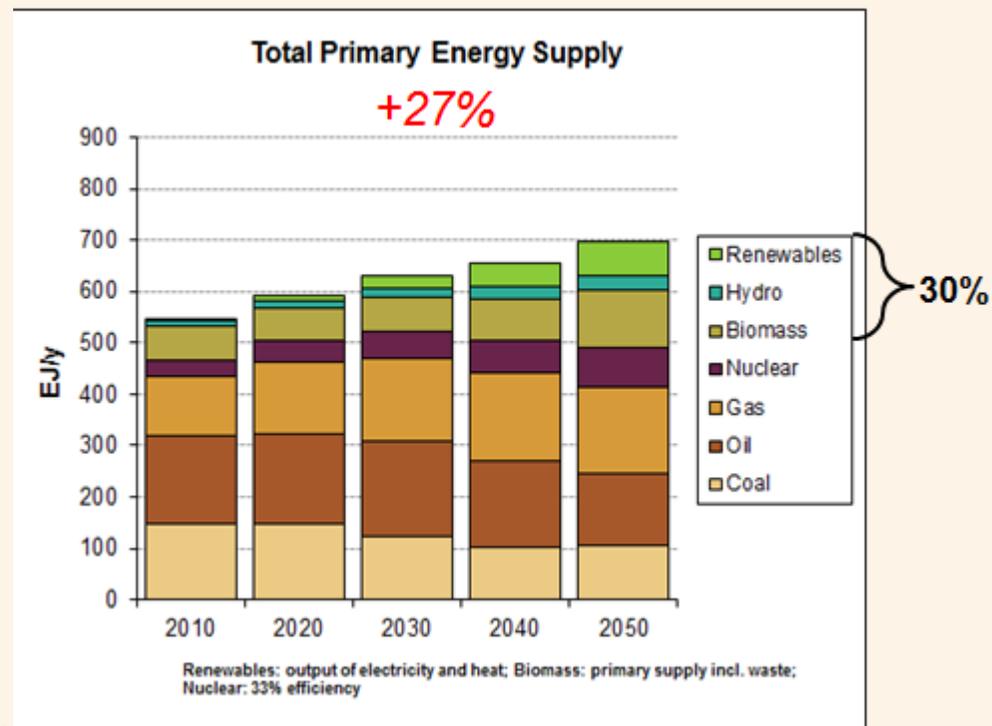
- Jazz: 2000Gt
 - Symphony: 1400Gt
- (1000Gt from the period 1900-2004)

SCENARI ENERGETICI E FABBISOGNI DI ENERGIA PRIMARIA

JAZZ



SYMPHONY

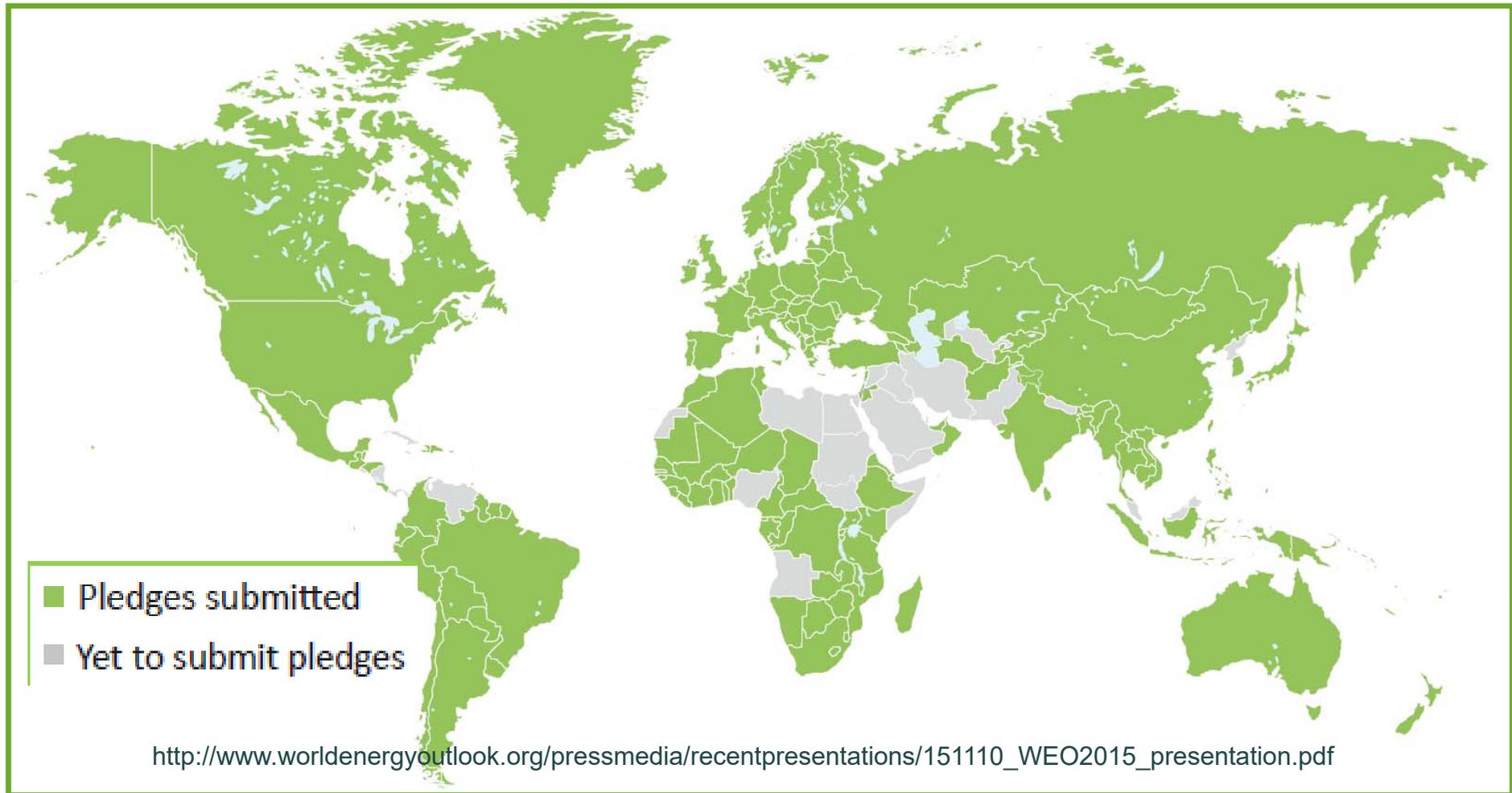


**Il riscaldamento del pianeta potrebbe arrivare a livelli allarmanti
Dipende da quello che facciamo**

G. Callera, P. D'Ermo World Energy Scenarios Composing Energy Futures to 2050



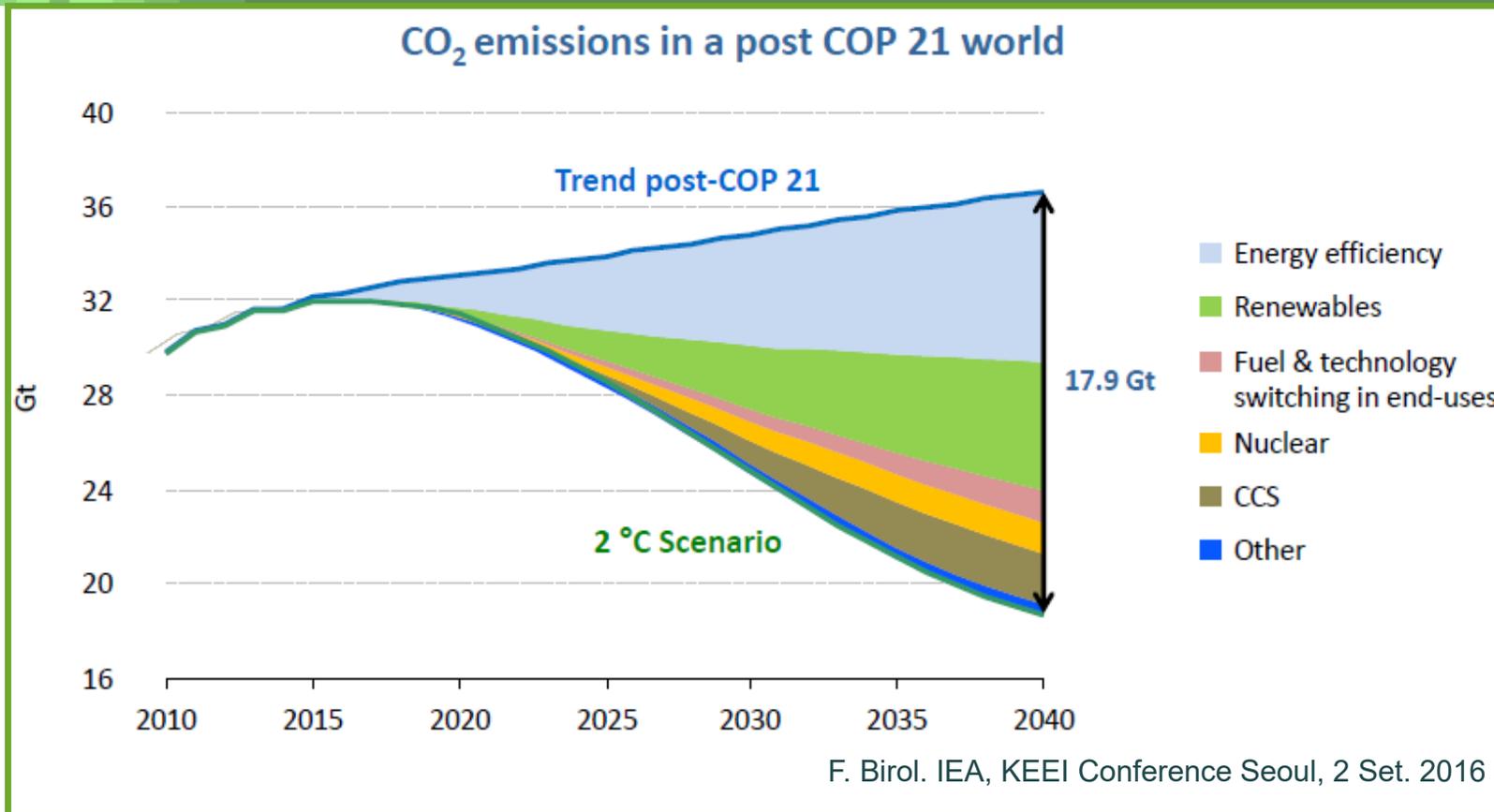
ADESIONI AL COP 21



Climate pledges for COP21 are consistent with a temperature rise of 2.7 °C, with investment needs of \$13.5 trillion in low-carbon technologies & efficiency to 2030



OPZIONI DI DECARBONATAZIONE



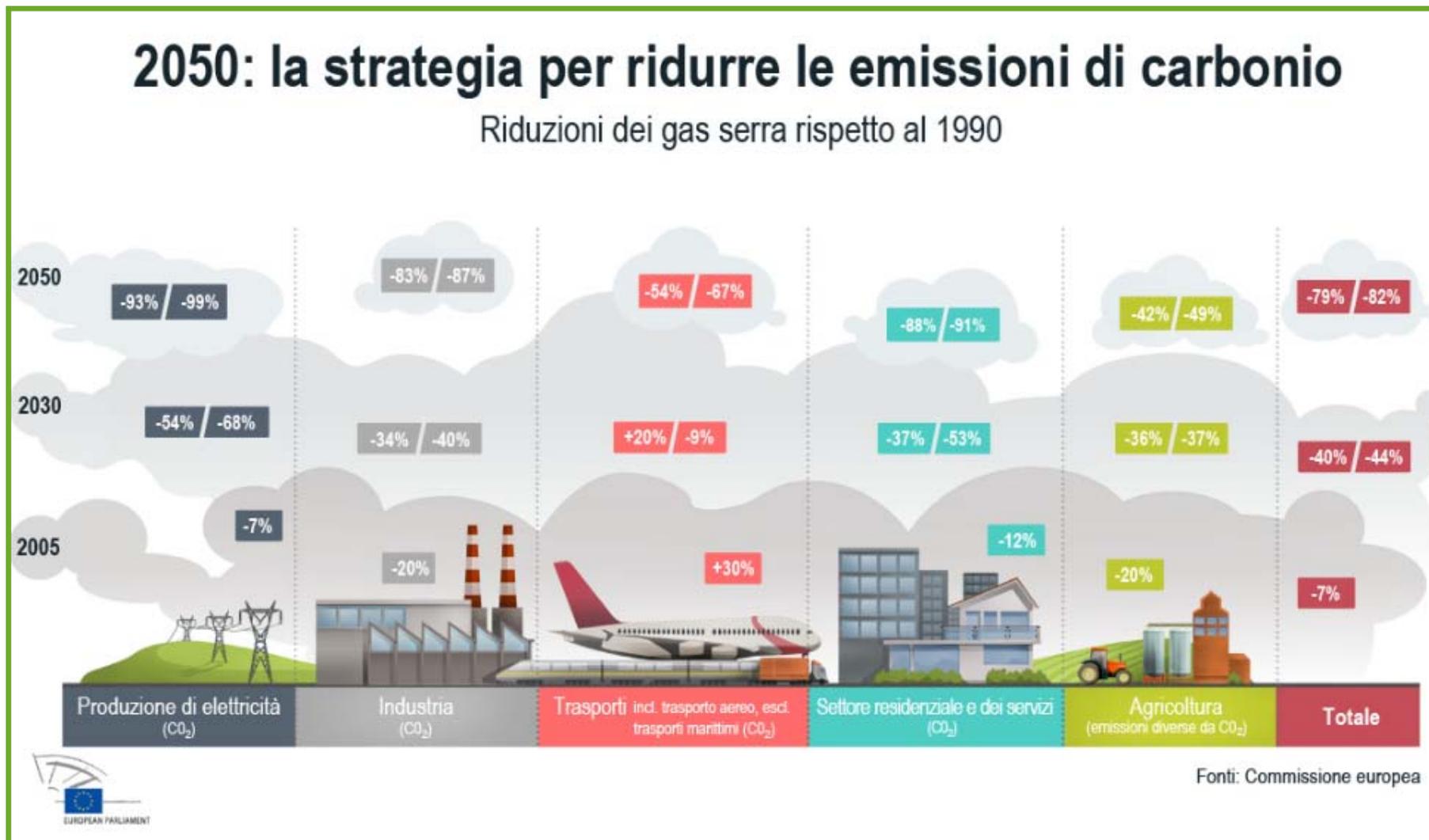
- COP 21 Parigi. Impegno a contenere l'aumento entro 2°C sottoscritto da USA, Cina, India e altri
- Austria e Svizzera: affrancamento totale dai fossili entro il 2050



INIZIATIVE
RIDUZIONE
EMISSIONI CO₂



PIANO EUROPEO "LOW CARBON ECONOMY"





CLEAN ENERGY PACKAGE UE

- ❖ Vincolante per il 2030
- ❖ Riduzione consumi energetici 30%
- ❖ Rinnovabili 30%
- ❖ Riduzione gas serra 40 % rispetto al 1990

Source: 25 Energy Efficiency Policy Recommendations , IEA 2011



RIDUZIONI POTENZIALI DELLE EMISSIONI DI CO2

25 EE Policy Recommendations

Cross-sectoral

1. Energy efficiency data collection and indicators
2. Strategies and action plans
3. Competitive energy markets with appropriate regulation
4. Private investment in energy efficiency
5. Monitoring, enforcement and evaluation of policies and measures

Buildings

6. Mandatory building energy codes and minimum energy performance requirements;
7. Aiming for net zero energy consumption in buildings
8. Improving the energy efficiency of existing buildings
9. Building energy labels or certificates
10. Improved energy performance of building components and systems

Appliances and Equipment

11. Mandatory MEPS and labels for appliances and equipment
12. Test standards and measurement protocols for appliances and equipment
13. Market transformation policies for appliances and equipment

Lighting

14. Phase-out of inefficient lighting products and systems
15. Energy efficient lighting systems

Transport

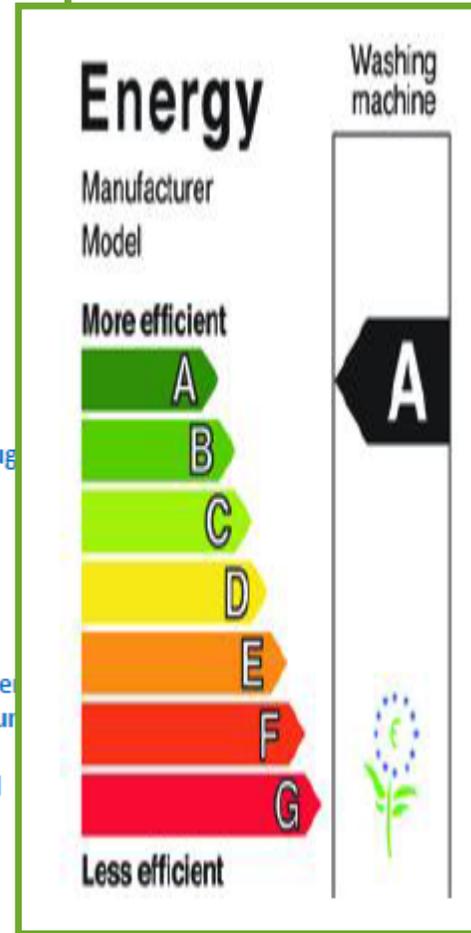
16. Mandatory vehicle fuel efficiency standards
17. Measures to improve vehicle fuel efficiency
18. Fuel-efficient non-engine components
19. Improved vehicle operational efficiency through Eco-driving and other measures
20. Transport system efficiency

Industry

21. Energy Management in industry
22. High efficiency industrial equipment and systems
23. Energy efficiency services for small and medium enterprises
24. Complementary policies to support industrial energy efficiency

Utilities and end-use

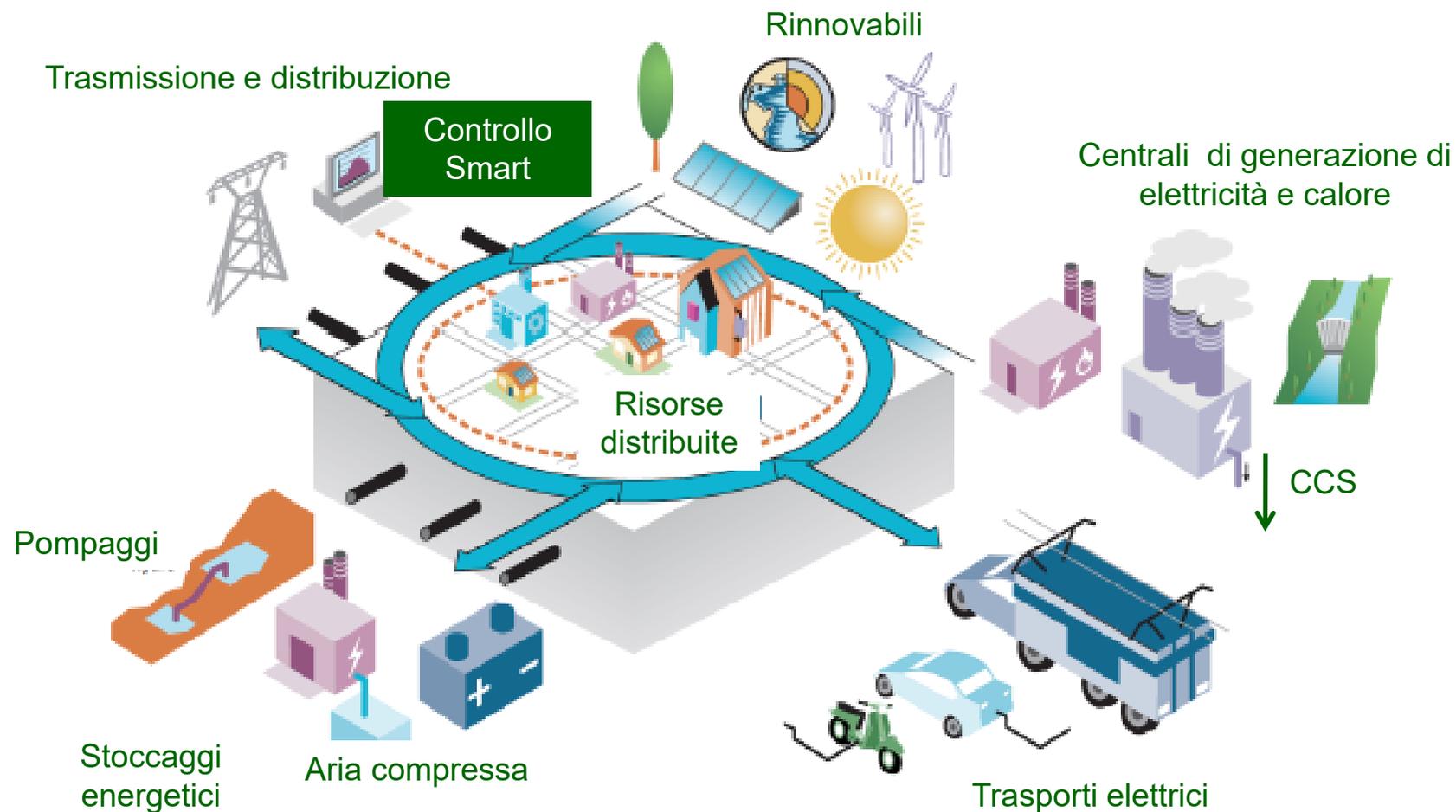
25. Energy Utilities and end-use energy efficiency



Source: 25 Energy Efficiency Policy Recommendations , IEA 2011

POSSIBILI MIGLIORAMENTI DELL'EFFICIENZA ELETTRICA 1/2

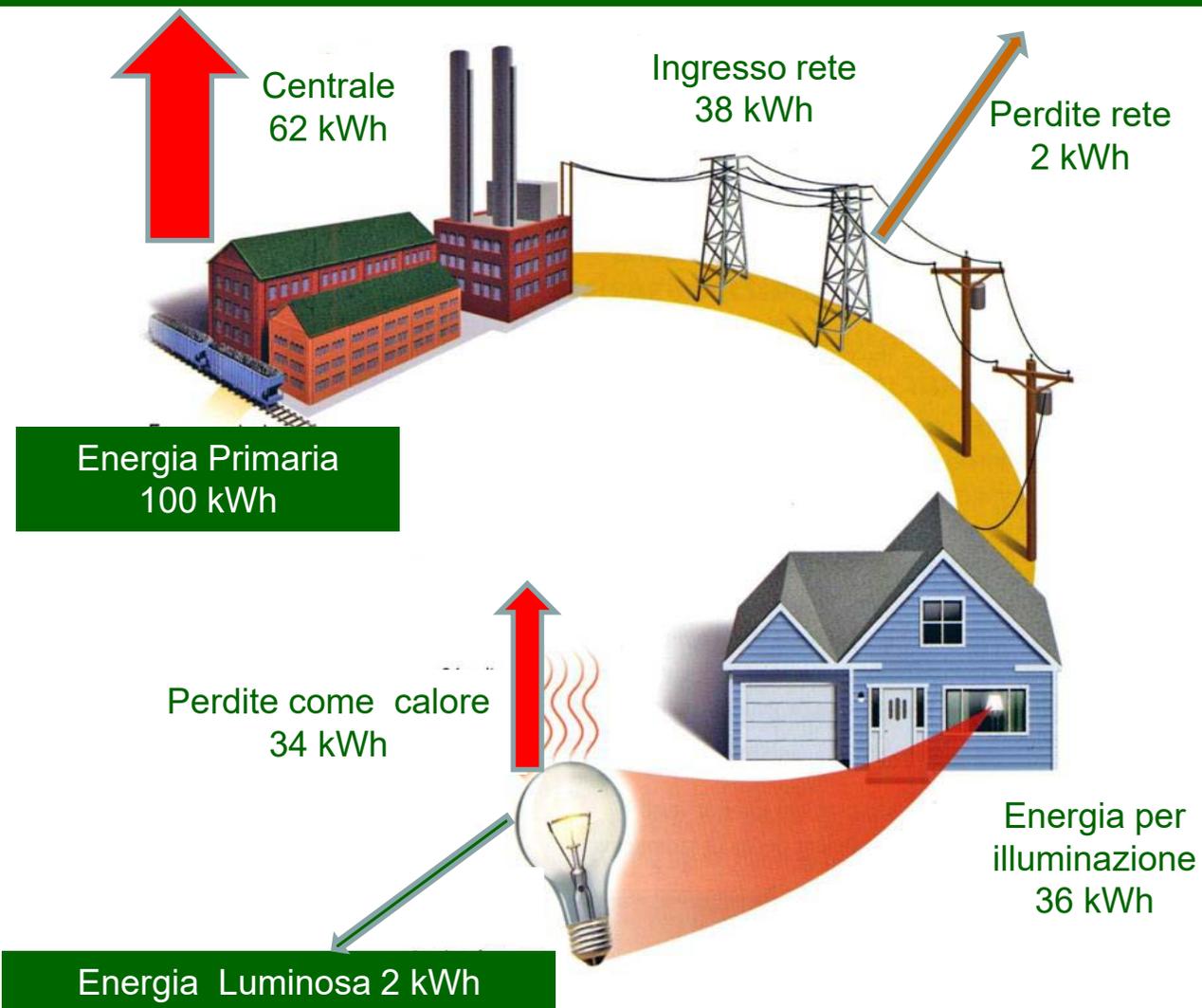
Smart Grid: sistemi integrati multi-direzionali con pianificazione di lungo termine



http://unfccc.int/files/bodies/awg/application/pdf/3_iea.pdf

POSSIBILI MIGLIORAMENTI DELL'EFFICIENZA ELETTRICA 2/2

Lampade a incandescenza



http://unfccc.int/files/bodies/awg/application/pdf/3_iea.pdf



ENERGIA ELETTRICA RINNOVABILE, % totale, 2015



Unit: %

- Below 10
- 10 to 20
- 20 to 40
- 40 to 60
- Above 60

Unit: %

Highest ten ▾

Norway	97.9
New Zealand	80.0
Brazil	73.5
Venezuela	68.9
Colombia	67.9
Sweden	64.3
Canada	62.7
Portugal	49.3
Romania	42.6
Chile	41.6
Italy	38.4
Spain	35.5

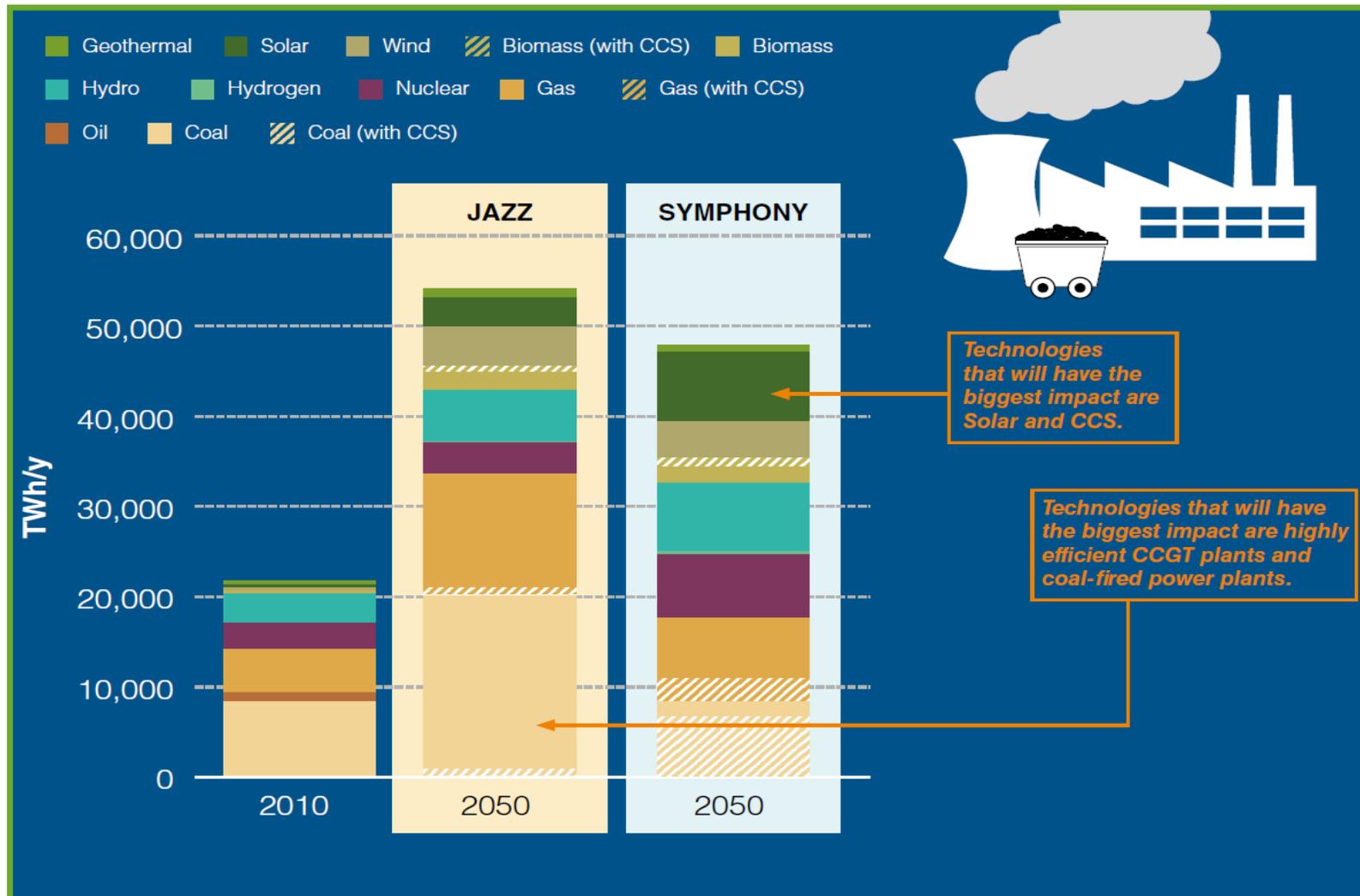
Unit: %

Lowest ten ▲

Saudi Arabia	0.00
United Arab Emirate	9.00
Kuwait	0.00
Algeria	0.53
South Korea	2.1
South Africa	3.3
Ukraine	5.0
Taiwan	5.3
Iran	6.5
Thailand	8.2
Malaysia	8.4
Egypt	8.9

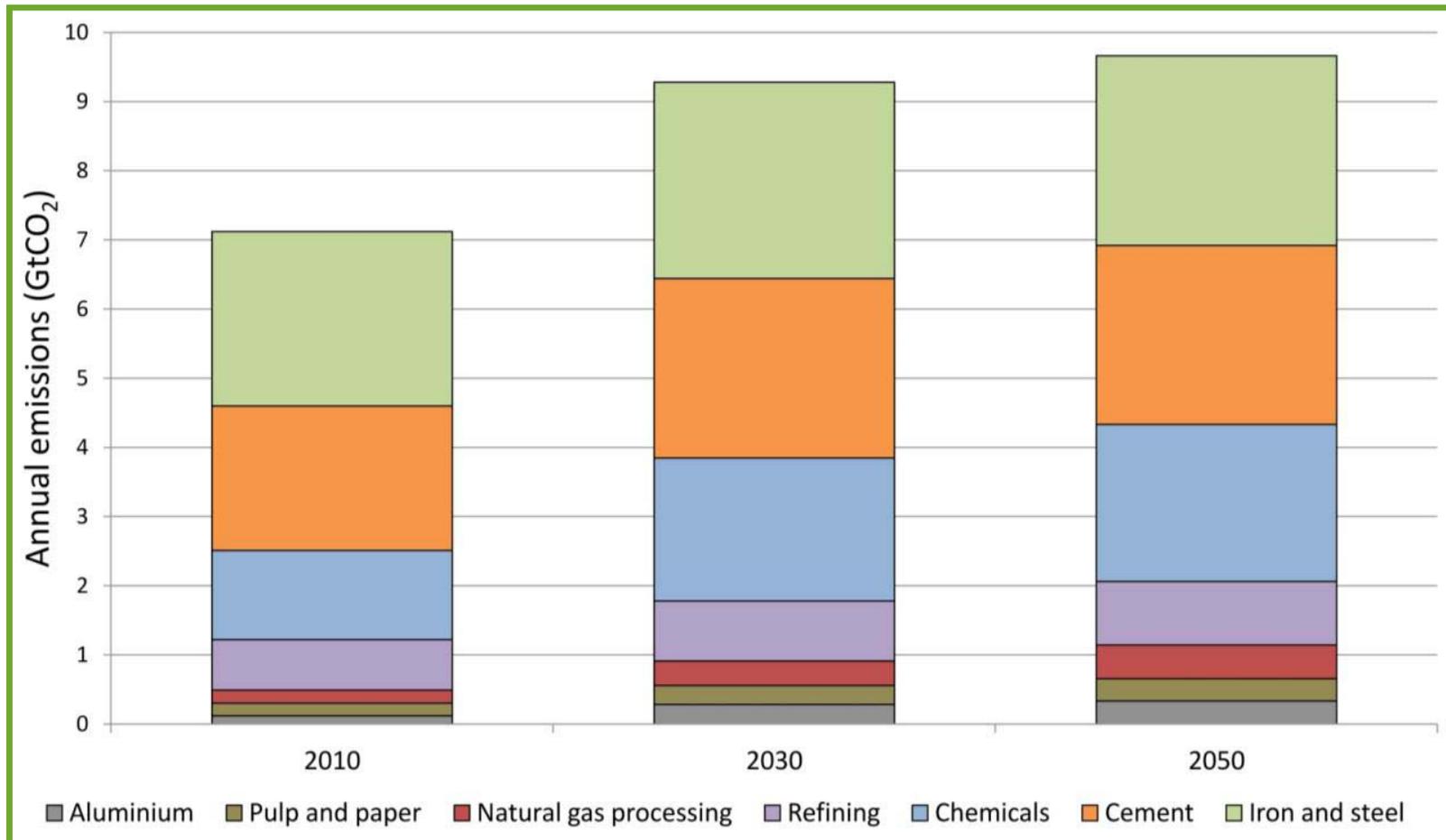


EMISSIONI PUNTIFORMI e CCS. Energia Elettrica





EMISSIONI PUNTIFORMI e CCS. Industria

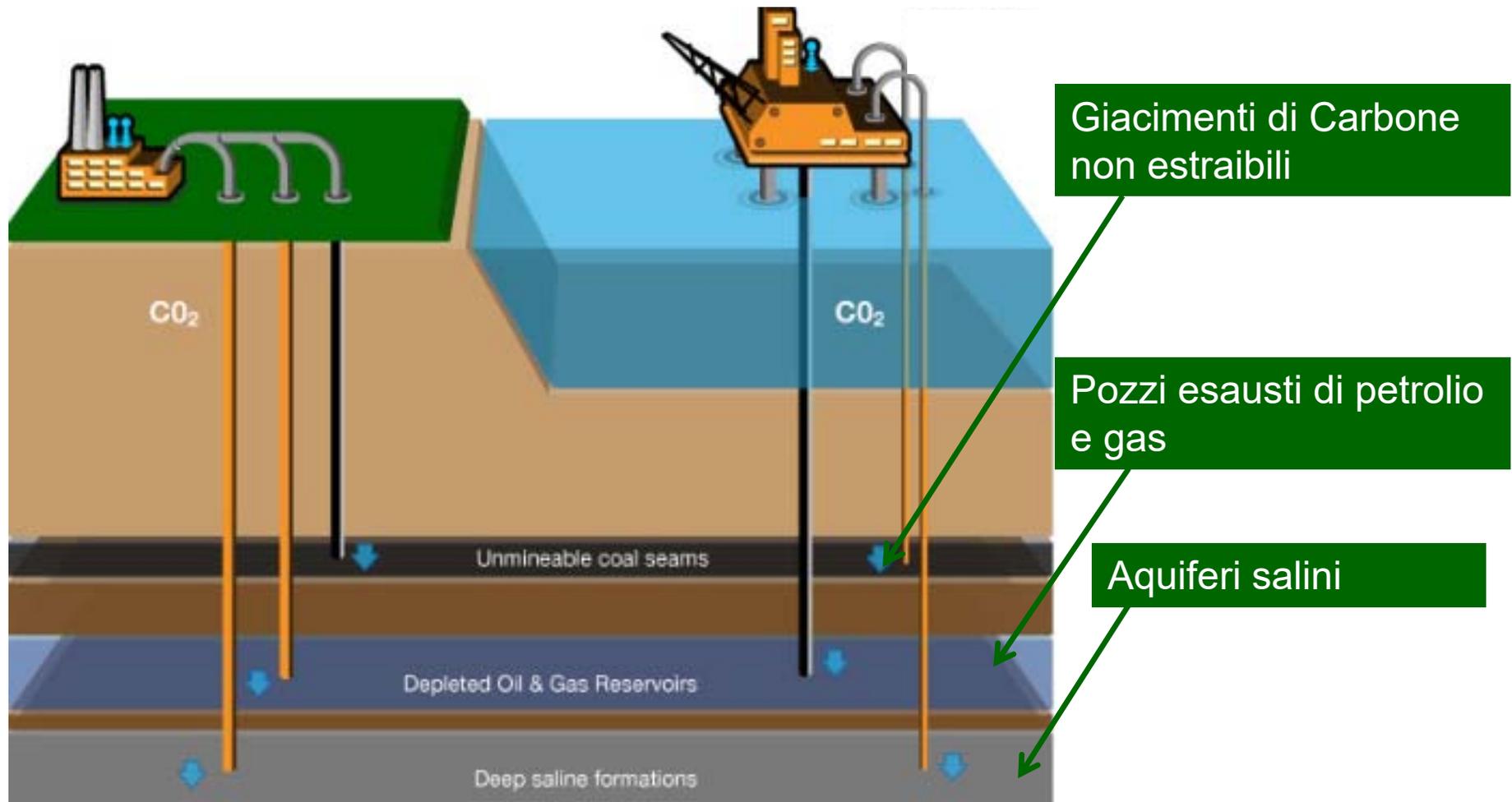


**Emissioni industriali previste in crescita
Forti potenzialità applicative per la CCS**

Source: IEA ETP 2012 4DS, incorporating recent policy pledges



CATTURA E STOCCAGGIO DEL CO₂



<http://www.worldcoal.org/coal-the-environment/carbon-capture-use--storage/ccs-technologies/>



CARBON CAPTURE & STORAGE, CCS

SCHEMA A BLOCCHI

Operazioni presso centrali elettriche o grandi impianti industriali

SEPARAZIONE

**PURIFICAZIONE
COMPRESSIONE**

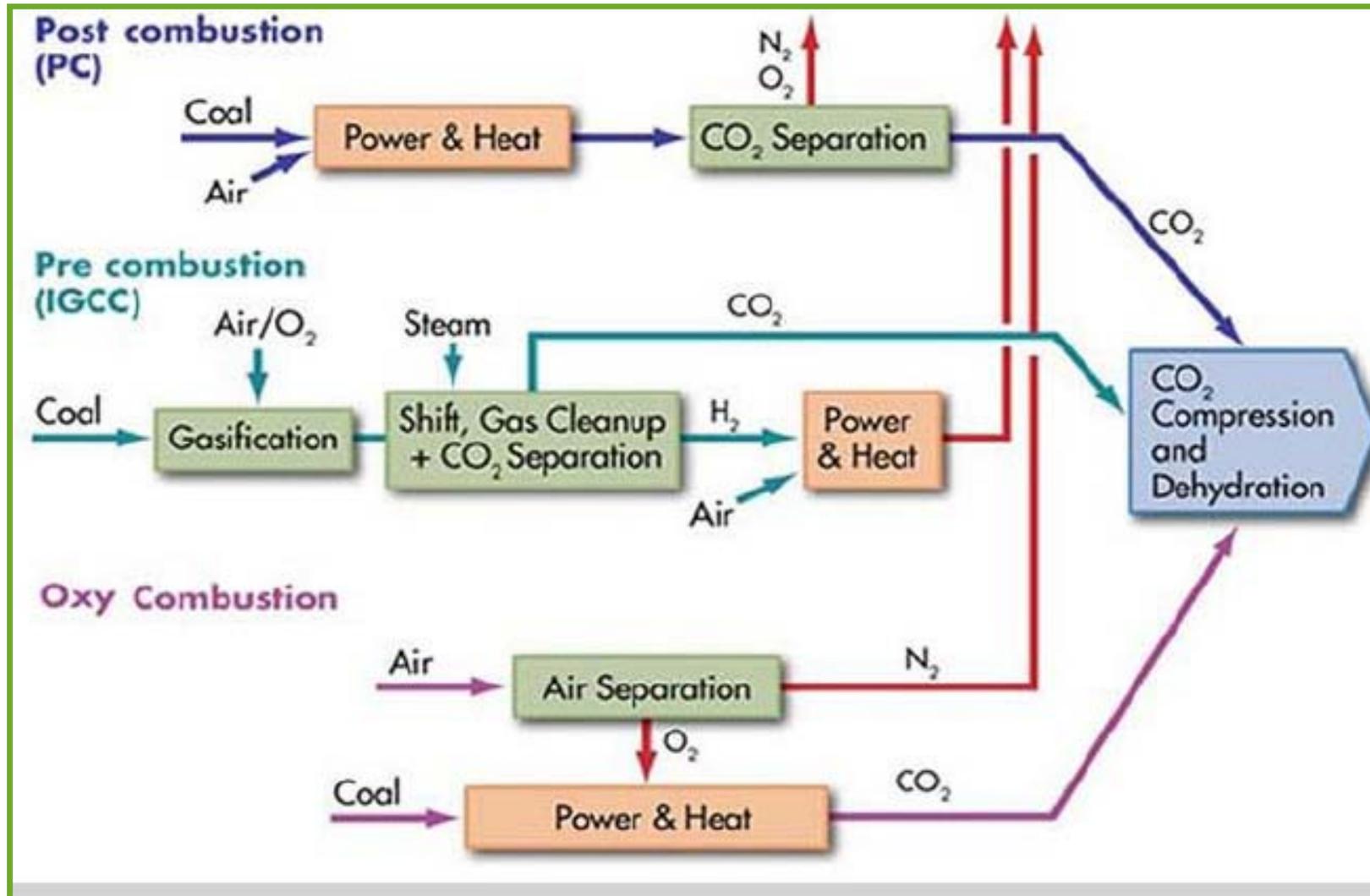
TRASPORTO
*Pipelines
Navi*

STOCCAGGIO
Geologico
Aquiferi salini
Giacimenti
esausti di
idrocarburi

Post combustione
Pre combustione (produzione Idrogeno)
Combustione con ossigeno



OPZIONI CATTURA CO₂





CONFRONTO PRINCIPALI IMPIANTI DI POTENZA, capacità 500 MW

Tipo di Centrale	A vapore FGD 90%	A ciclo combinato	IGG ⁽¹⁾	CO ₂ /O ₂
Combustibile	Carbone	Gas Naturale	Carbone	Carbone
Efficienza elettrica %	39,9	52,0	41,7	32,8
Caratteristiche del flue gas				
T, °C	92	89	122,0	65,8
P, bar	1,016	1,013	1,01	1,03
Componenti del flue gas kg/s - %v				
H ₂ O	40,9-10,9	44,0-6,9	31,0-4,9	28,7-31,5
O ₂	29,6-4,5	156,4-13,8	134,0-11,9	7,3-4,5
CO ₂	115,1-12,6	52,4-3,4	108-7,0	139,0-62,6
Ar	7,0-0,9	12,4-0,9	13,0-0,9	0,6-0,3
N ₂	414,6-71,2	742,2-75,0	743-75,4	0,9-0,6
SO ₂ , mg/Nm ³	190	-	2	1-0,3
NO _x , mg/Nm ³	650	50,0	25	0,2-0,07
Totale, kg/s	607,4	1007,4	1028,4	177,7
Emissioni di CO ₂ , kg/MWh	829	406	794	1000

(1) Processo Texaco con rimozione H₂S mediante processo Selexol (quota CO₂ emessa all'atmosfera dal processo Selexol 15%)

Nessuna tecnologia vincente
Ciascuna si adatta alle diverse opzioni di produzione dell'energia elettrica

SRI Process Economic Program Report N. 180 1987 , Dati indicativi da aggiornare

Autore presentazione

Ing. E. D'Addario

AIDIC



Assorbimento Chimico

Reazione chimica, ammine

Fluor Daniel, BASF, Dow

Assorbimento fisico (Henry)

Metanolo, Rectisol (Lurgi)

Glicole polietilenico e dimetiletere Selexol (Norton)

Propilen carbonato (Fluor Daniel)

Adsorbimento (interazione fisica con la matrice solida)

Generalmente usato per purificazione gas

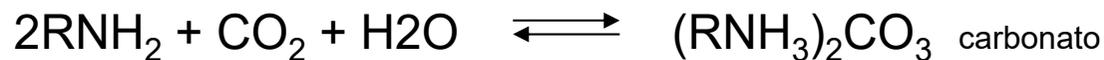
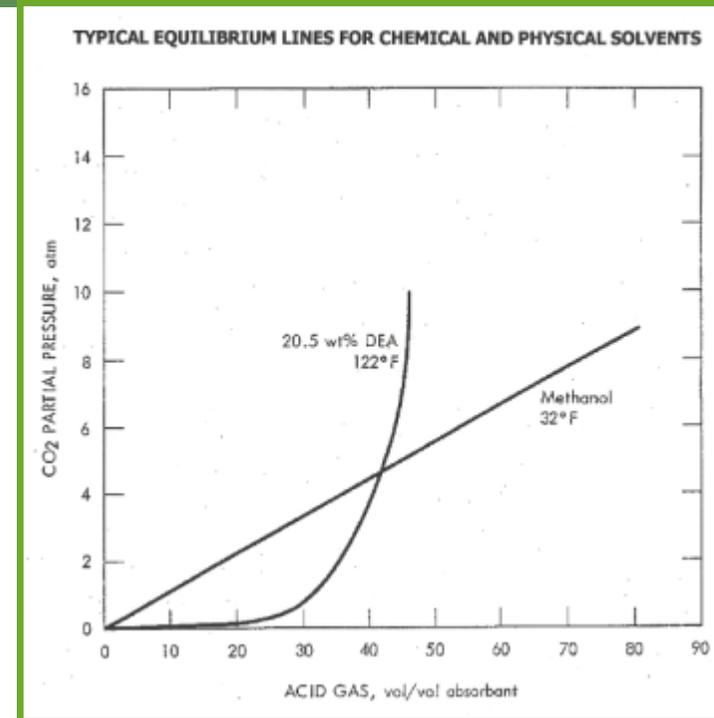
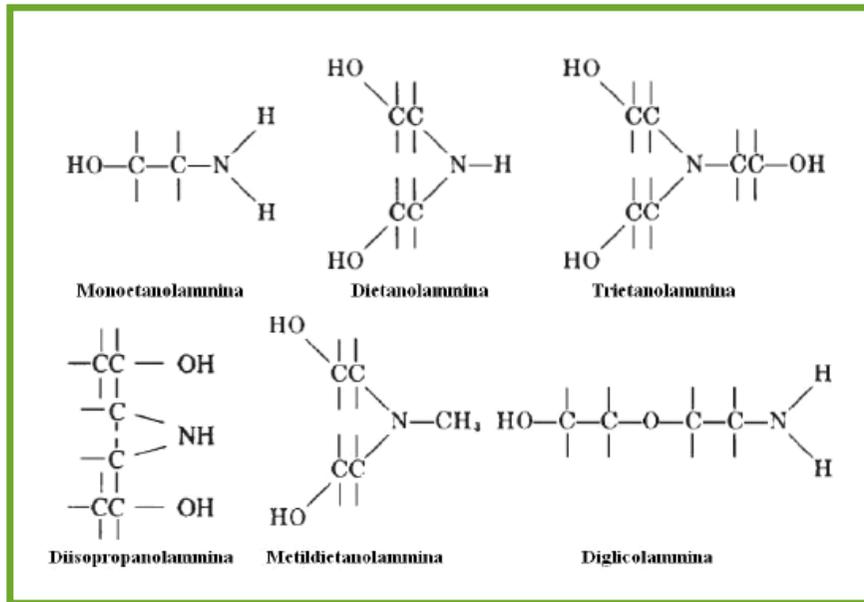
In fase di R&D per cattura CO2

Allumina, zeoliti (naturali ed artificiali), carboni attivi

Membrane e Processi criogenici



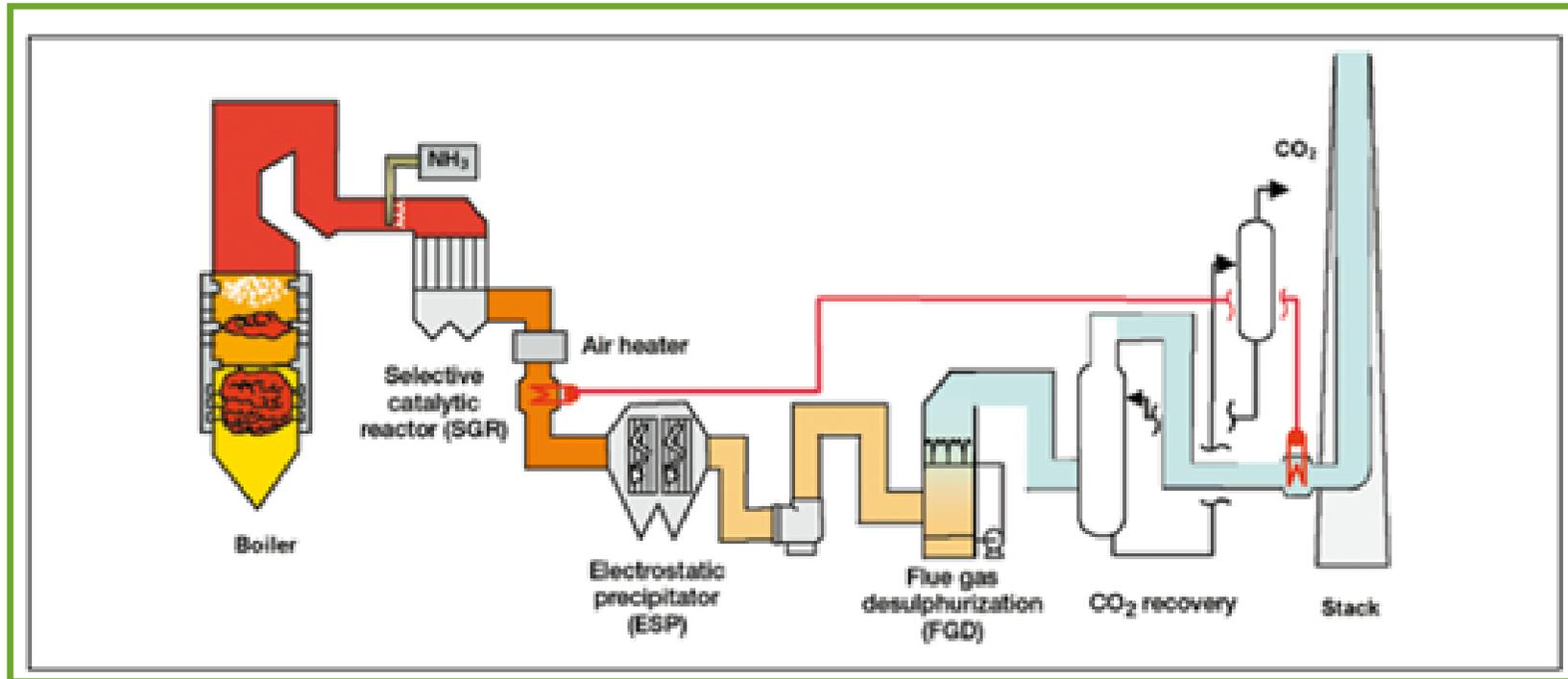
AMMINE E REAZIONI



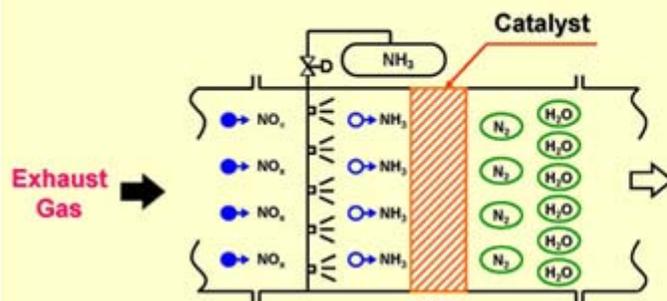
più veloce rispetto alle prime due



RIMOZIONE DI CO₂ CON AMMINE IN UNA CENTRALE A CARBONE



❖ NO_x Removal Mechanism



❖ SO_x Removal Mechanism

- I. Absorption (SO₂ to be absorbed into water)

$$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$$
- II. Oxidation (SO₃ to become SO₄ by injecting O₂)

$$\text{H}_2\text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$$
- III. Neutralization (Neutralization by injecting lime stone/alkali)

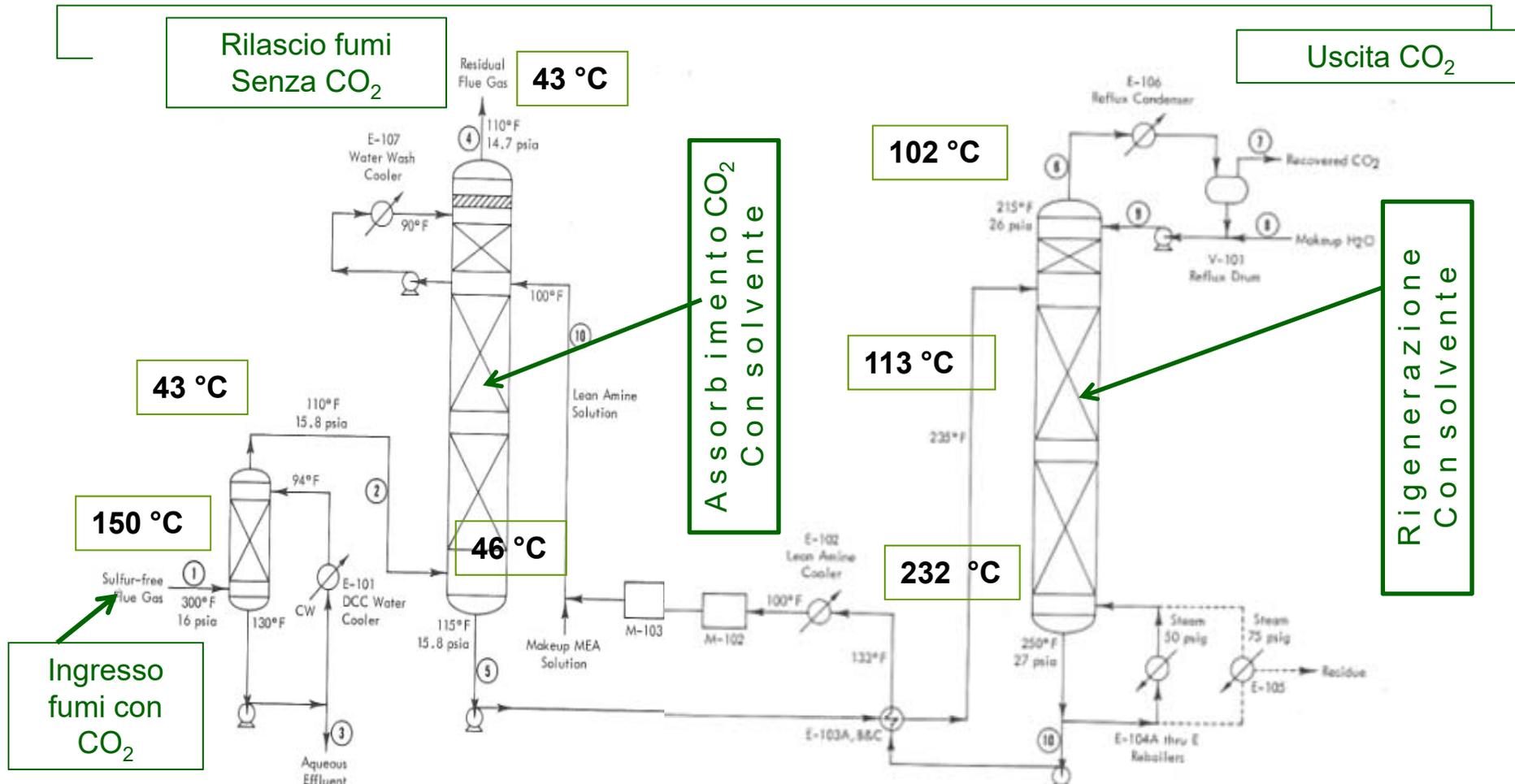
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ (Lime stone process)}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \text{ (Alkali process)}$$
- IV. Crystallization (In case of Wet lime stone process)

$$\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$



SCHEMA DI PROCESSO IMPIANTO AD AMMINE NGCC 200MW



Operazione energivora: cambiamenti di temperatura, energia di rigenerazione, etc.



IMPIANTO AMMINE E CARBONATO, DATI DI BASE

CICLO COMBINATO A GAS da 200 MW	
Concentrazione CO ₂ nei fumi	8,5 % in volume
Pressione alimentazione	1,07 atm
Rimozione CO ₂	90 %
Concentrazione solvente (MEA)	30 % p
Concentrazione solvente (K ₂ CO ₃)	25 % p
Pressione stripping (rigenerazione)	1,8 atm

Energia rigenerazione ammine 900 kcal / kg CO₂
Energia rigenerazione carbonato 950 kcal / kg CO₂



IMPIANTO AD AMMINE, NGCC 200 MW, 360 000 t CO2/anno

Caratteristiche apparecchiature

EQUIPMENT NUMBER	NAME	SIZE		MATERIAL OF CONSTRUCTION		REMARKS	
		DIAMETER (FT)	HEIGHT (FT)	SHELL	TRAYS/PACKING		
COLUMNS							
C-101	ABSORBER	22.3	85	CARBON STL	STAINLESS	50 FT OF 1.5 INCH	PACKING
C-102	STRIPPER	12.8	63	CARBON STL	STAINLESS	35 FT OF 1.5 INCH	PACKING
C-103	DIRECT CONTACT COOLER	22.2	28	316 SS	STAINLESS	10 FT OF 1.5 INCH	PACKING
HEAT EXCHANGERS							
		AREA (SQ FT)	HEAT LOAD (MM BTU/HR)	SHELL	TUBES		
E-101	DCC WATER COOLER	5,583	89.9	304 SS	304 SS		
E-102	LEAN AMINE COOLER	3,566	49.6	CARBON STL	CARBON STL		
E-103A-C	AMINE-AMINE EXCHANGERS	8,200 ea	63. ea	CARBON STL	CARBON STL		
E-104A-E	REBOILERS	8,800 ea	33. ea	CARBON STL	CARBON STL		
E-105	RECLAIMER	4,500	16.9	304 SS	304 SS	USED INTERMITTENTLY	
E-106	REFLUX CONDENSER	7,200	55.6	304 SS	304 SS		
E-107	WATER WASH COOLER	2,100	57.	304 SS	304 SS		

SRI Process Economic Program Report N. 180 1987



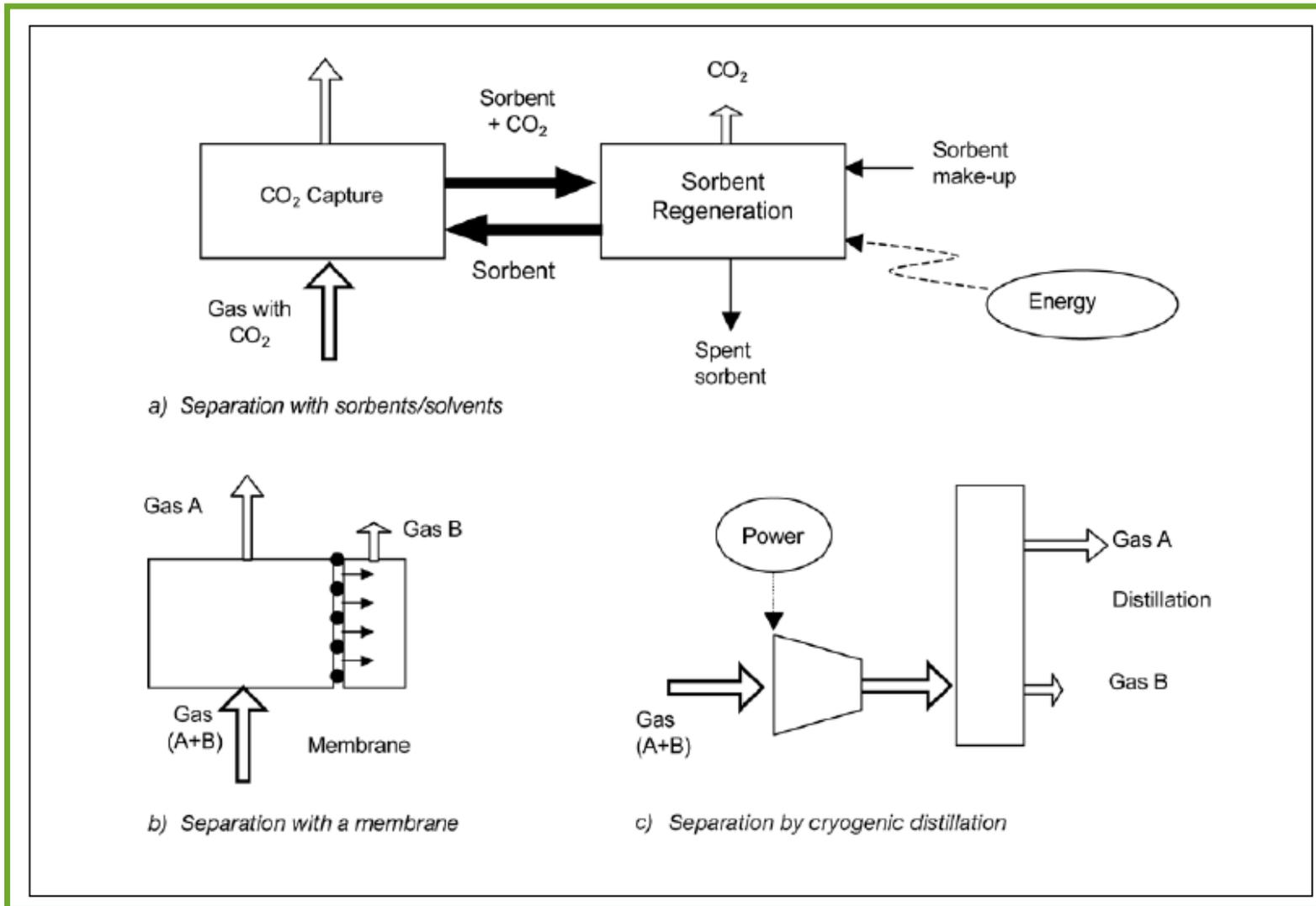
LIMITI APPLICATIVI DELLE AMMINE

- ❖ MEA più reattiva (maggiore alcalinità) di DEA e TEA
- ❖ Calore di rigenerazione MEA ca. 900 kcal /kg CO₂, DEA e TEA 50 e 75 % MEA
- ❖ Capacità assorbente soluzioni acquose MEA più alte (più basso peso molecolare 61,1 Vs 149 TEA)
- ❖ Soluzioni acide MEA molto corrosive (si opera al 15-18 % con una capacità assorbente di 25 gCO₂/100 g MEA)
- ❖ Corrosione più alta in presenza di ossigeno
- ❖ Necessaria rimozione spinta di SO_x e NO_x che formano sali stabili con le ammine e conseguente perdita di capacità assorbente
- ❖ Ricerca indirizzata a trovare inibitori di corrosione, a ridurre il calore di rigenerazione (impedimenti sterici) e a aumentare la selettività per la CO₂
- ❖ In presenza di inibitori di corrosione MEA può essere usata al 40-45 %

SRI Process Economic Program Report N. 180 1987



TECNOLOGIE DI CATTURA DEL CO₂



SRI Process Economic Program Report N. 180 1987



AGGRAVI ENERGETICI DOVUTI ALLA CATTURA DI CO₂

CENTRALE A CARBONE DA 500 MW

Tecnologie rimozione CO ₂	MEA	PSA	TSA	Criogenia	Membrane	Membrane+MEA
CO ₂ catturata %	90	95	95	--	80	80
Efficienza elettrica %						
Caso Base	40	40	40	--	40	40
Dopo rimozione CO ₂	29	28	29	--	31	30

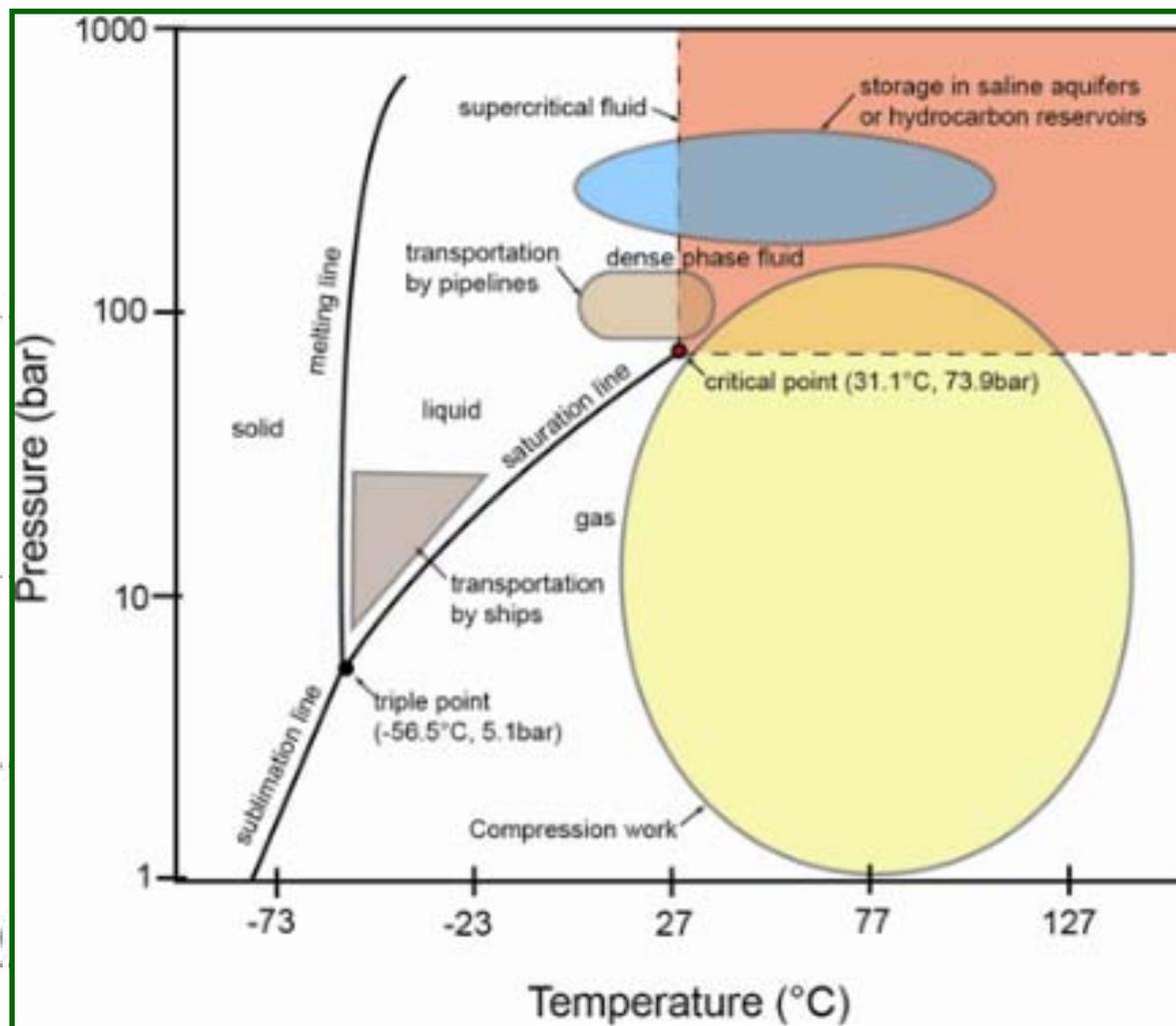
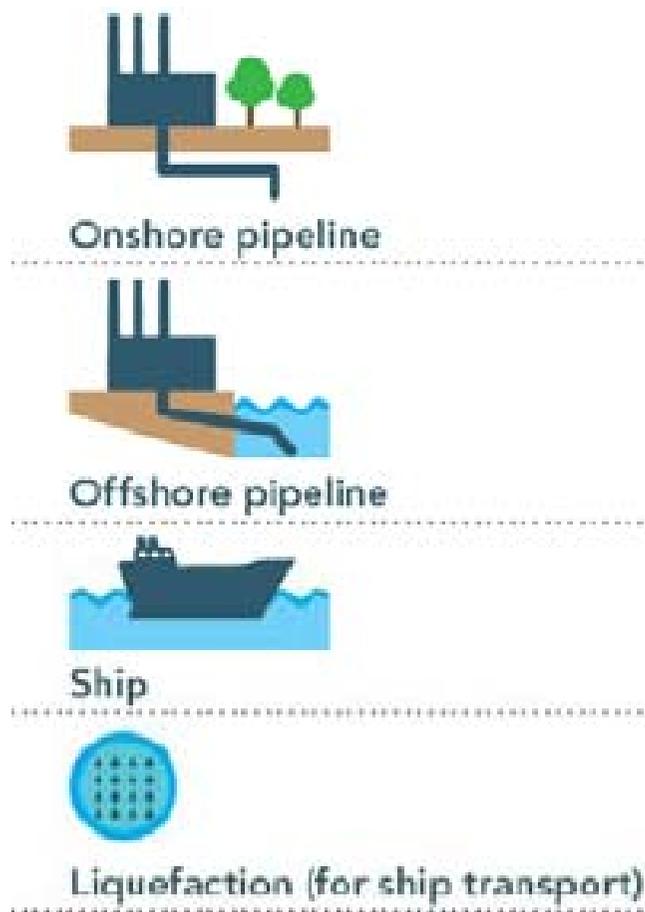
Efficienza senza CCS 40 %, Efficienza con CCS 29 %

CICLO COMBINATO A GAS DA 500 MW

Tecnologia rimozione CO ₂	MEA	PSA	TSA	Criogenia	Membrane	Membrane+MEA
CO ₂ catturata %	85	95	95	--	80	80
Efficienza elettrica %						
Caso base	52	52	52	--	52	52
Dopo rimozione CO ₂	42	33	39	--	31	47

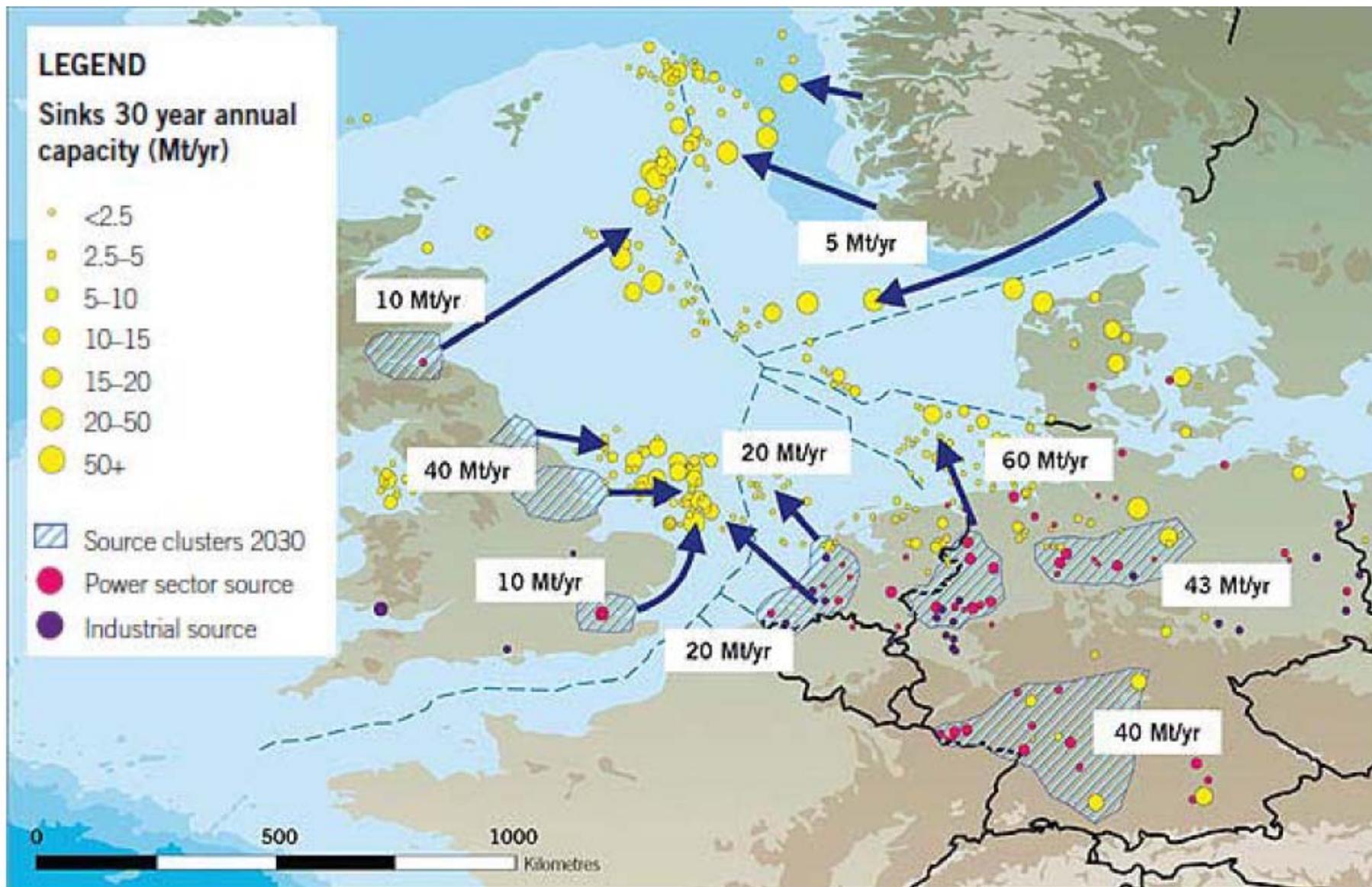
Efficienza senza CCS 52 %, Efficienza con CCS 42 %

OPZIONI TRASPORTO CO₂



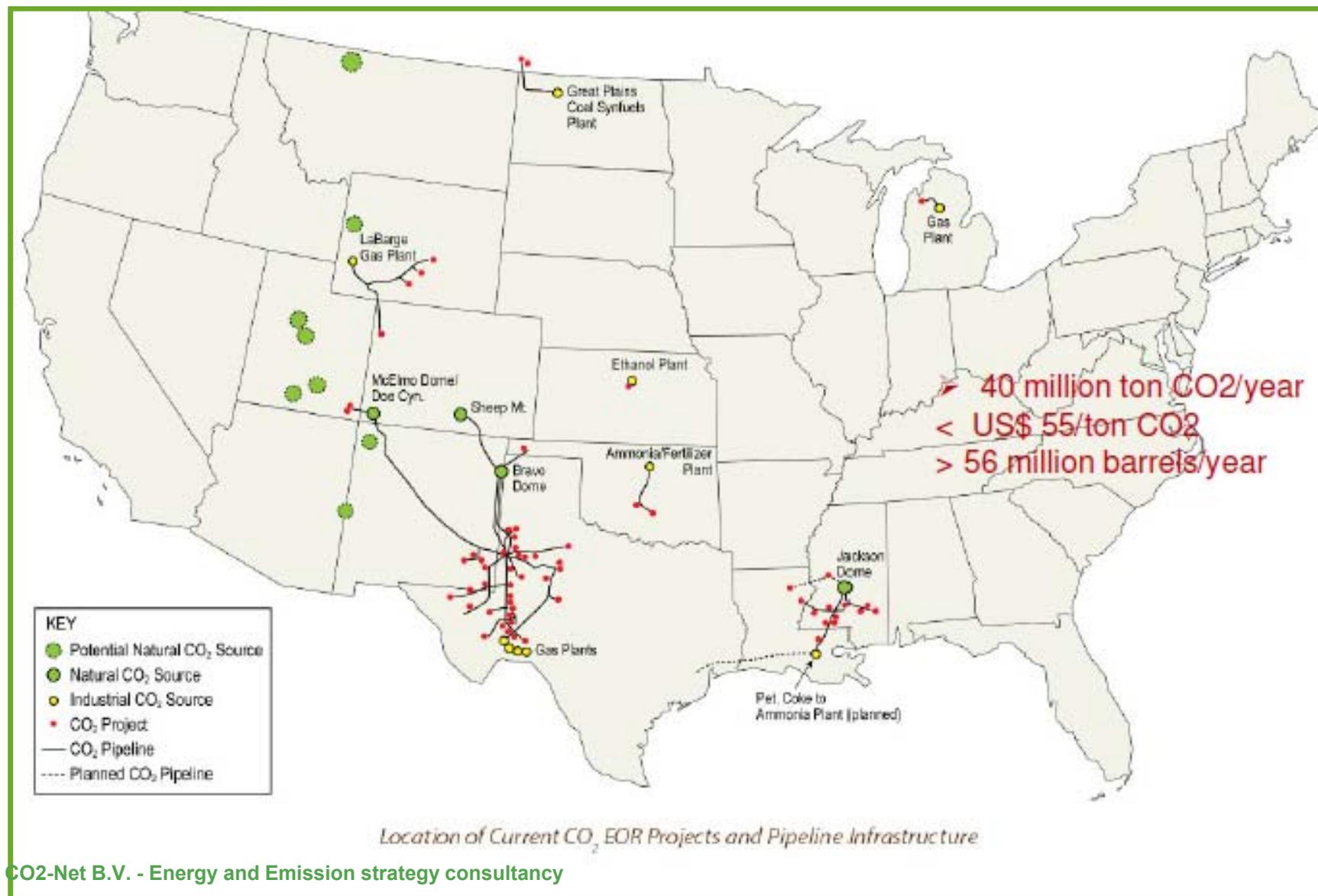


SITI DI STOCCAGGIO E RETE DI TRASPORTO





USA – PROGETTI EOR e PIPELINE CO₂





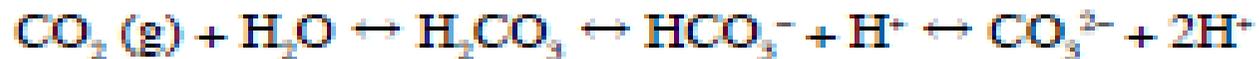
STOCCAGGIO GEOLOGICO On-Off-Shore

- ❖ Esistono giacimenti naturali di petrolio, gas e CO₂
- ❖ Viene correntemente effettuato lo stoccaggio del gas naturale
- ❖ Viene praticato l'Enhanced Oil Recovery (EOR) con CO₂
- ❖ I giacimenti naturali possono essere simulati con modelli matematici
- ❖ Possono essere modellate anche le perdite dai pozzi
- ❖ Esistono progetti di stoccaggio della CO₂ in giacimenti di olio e gas e in acquiferi salini



MECCANISMI DI STOCCAGGIO GEOLOGICO DEL CO₂

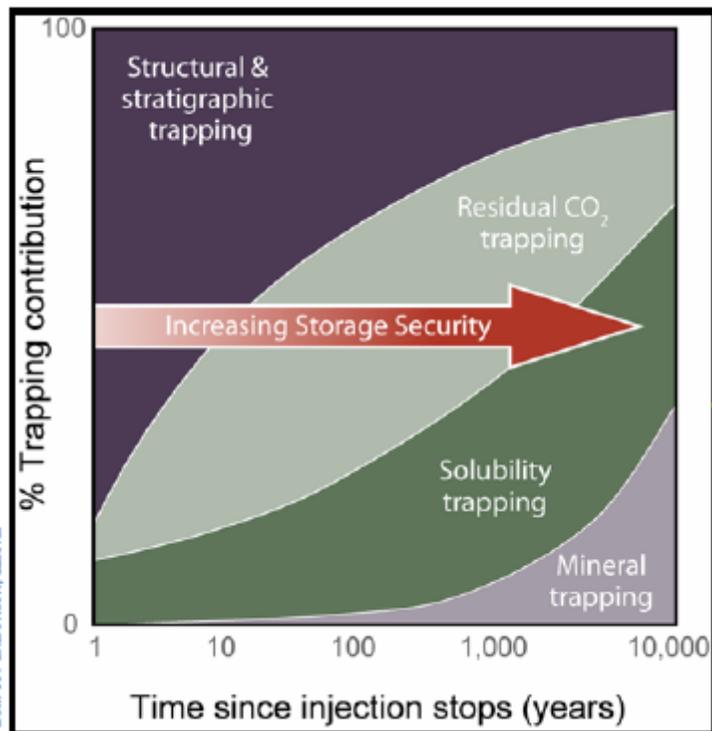
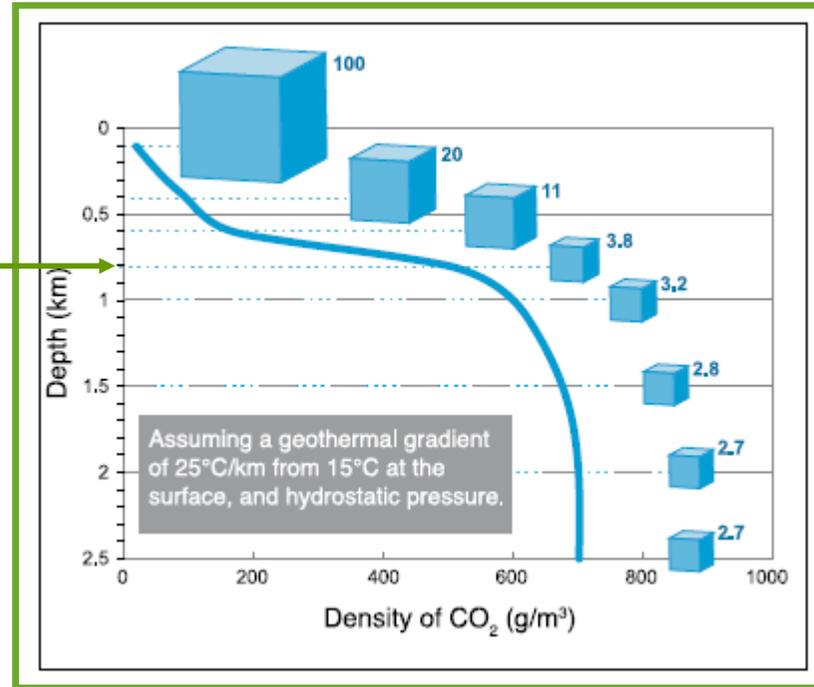
- ❖ Strutturali: intrappolamento **sotto uno strato di roccia impermeabile** che fa da tenuta
- ❖ Residuali: intrappolamento **negli interstizi delle rocce porose**
- ❖ Dissoluzione: dispersione in acqua, appesantimento e deposito sul fondo della formazione
- ❖ Mineralizzazione: dissoluzione in acqua e reazione chimica con le rocce con produzione di minerali





SICUREZZA DELLO STOCCAGGIO GEOLOGICO On-Off-Shore

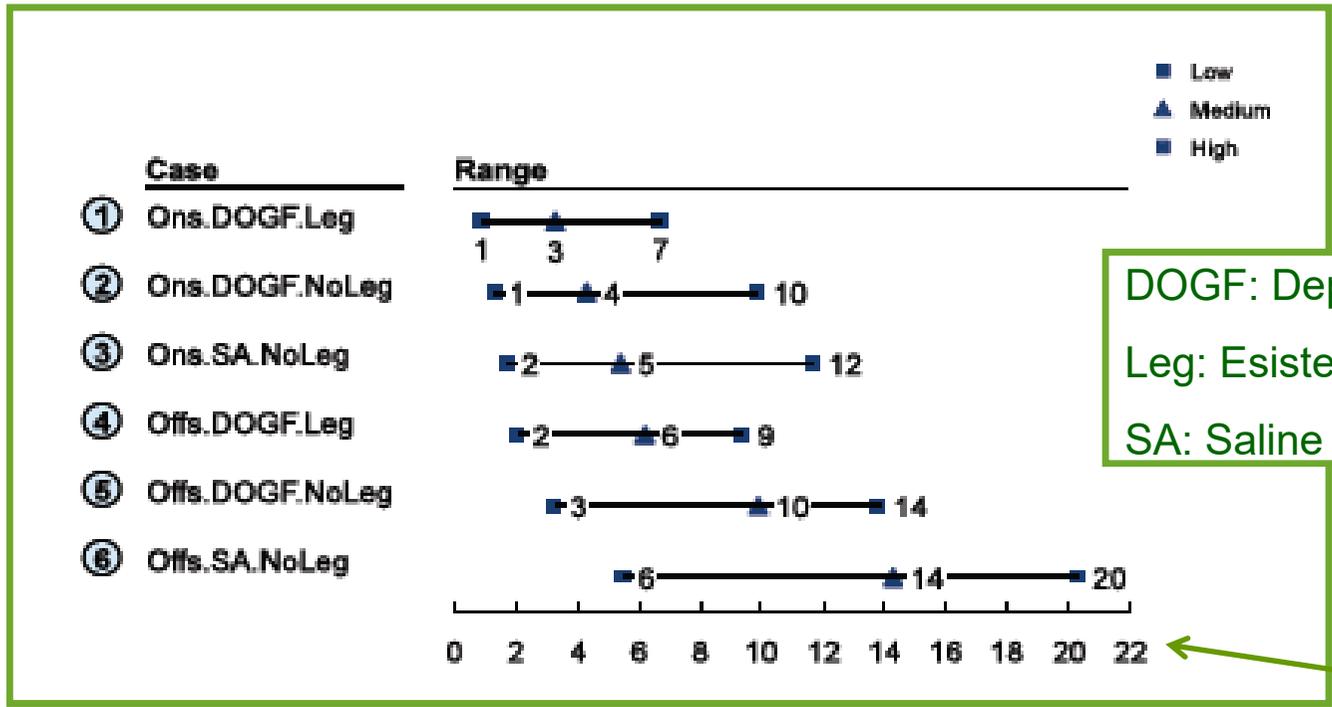
800 m condizioni supercritiche



E' necessaria la selezione accurata dei siti e il monitoraggio nel tempo

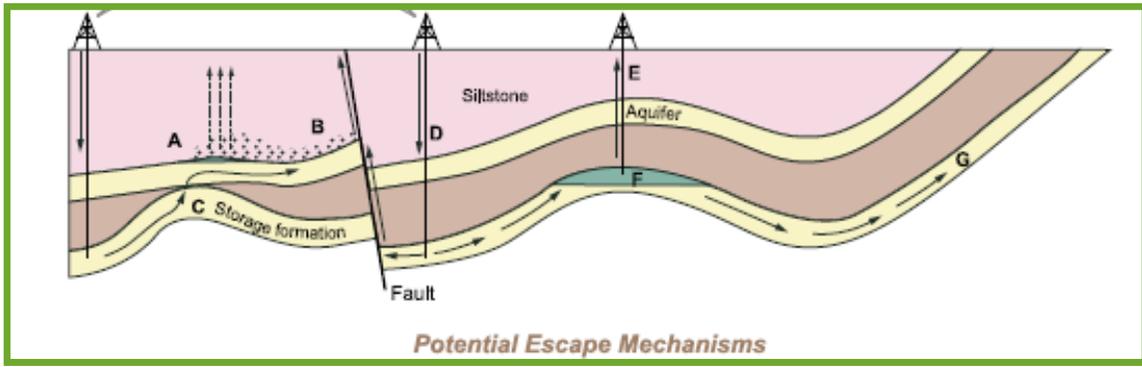


STOCCAGGIO GEOLOGICO On-Off-Shore COSTI E RISCHI



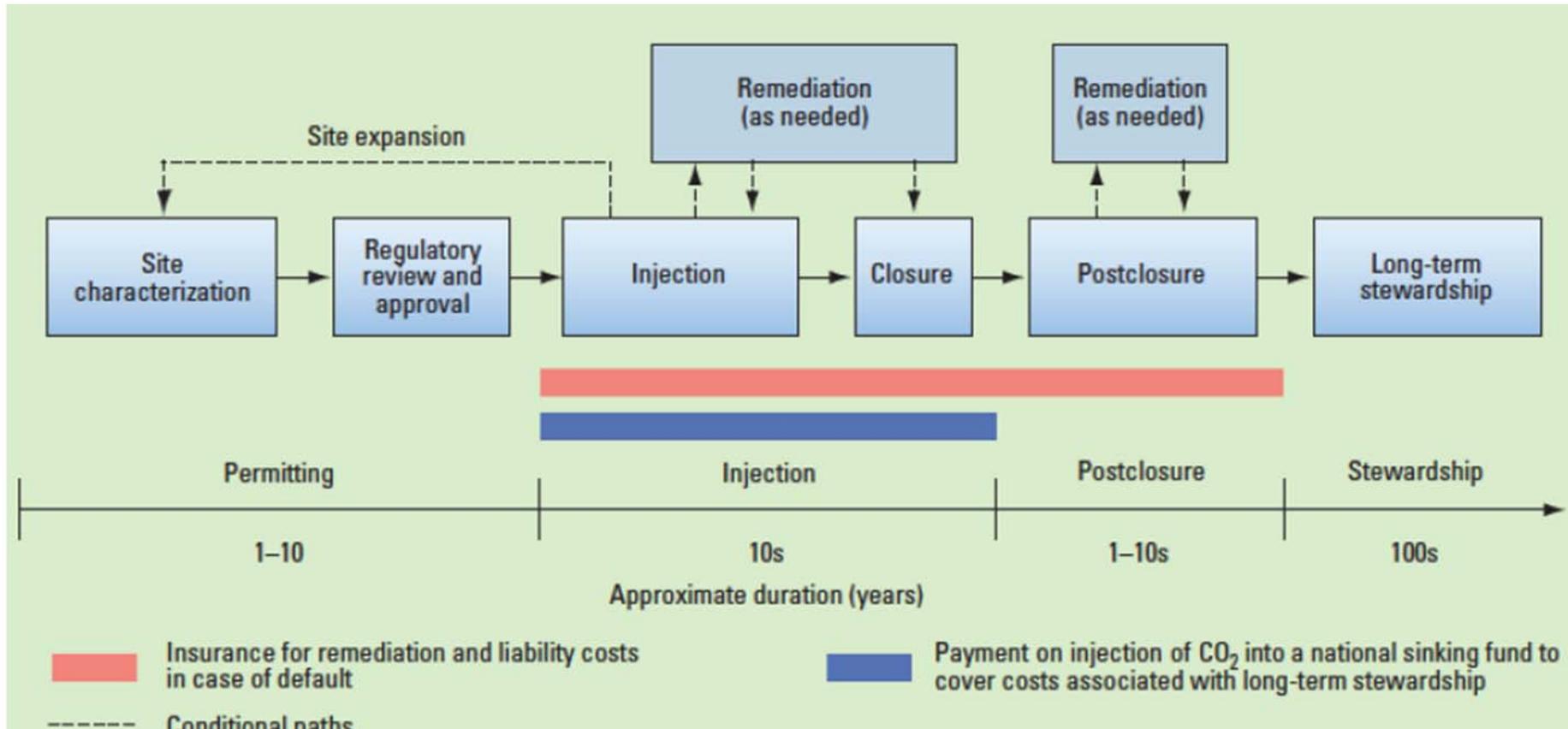
DOGF: Depleted Oil GAS Field
Leg: Esistenti
SA: Saline Acquifer

€/ ton CO2 stoccata





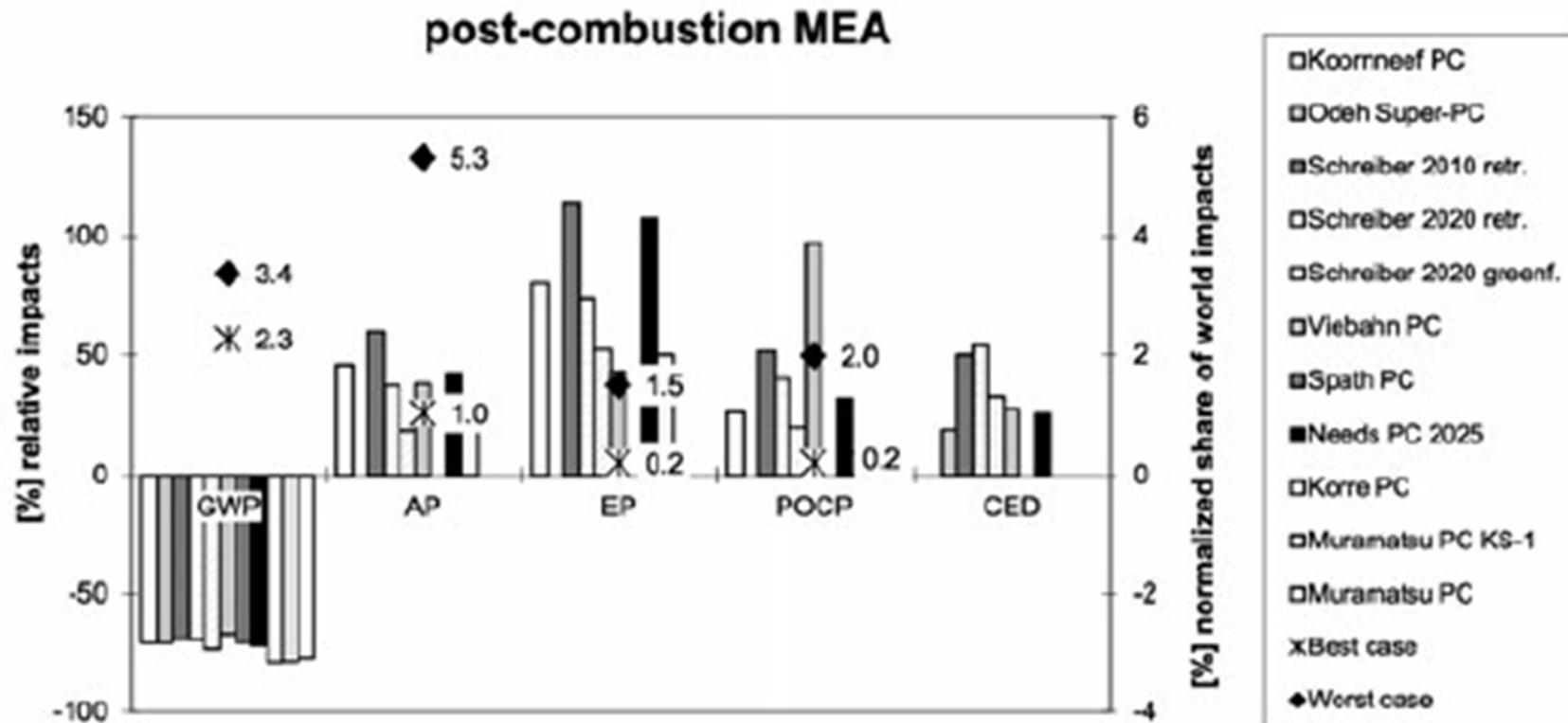
FASI DI UN PROGETTO DI STOCCAGGIO GEOLOGICO DEL CO₂



Parametri: Capacità del giacimento, Numero di pozzi necessari, “Iniettività” e sue variazioni



LCA - IMPATTI DI CENTRALI A CARBONE CON CCS



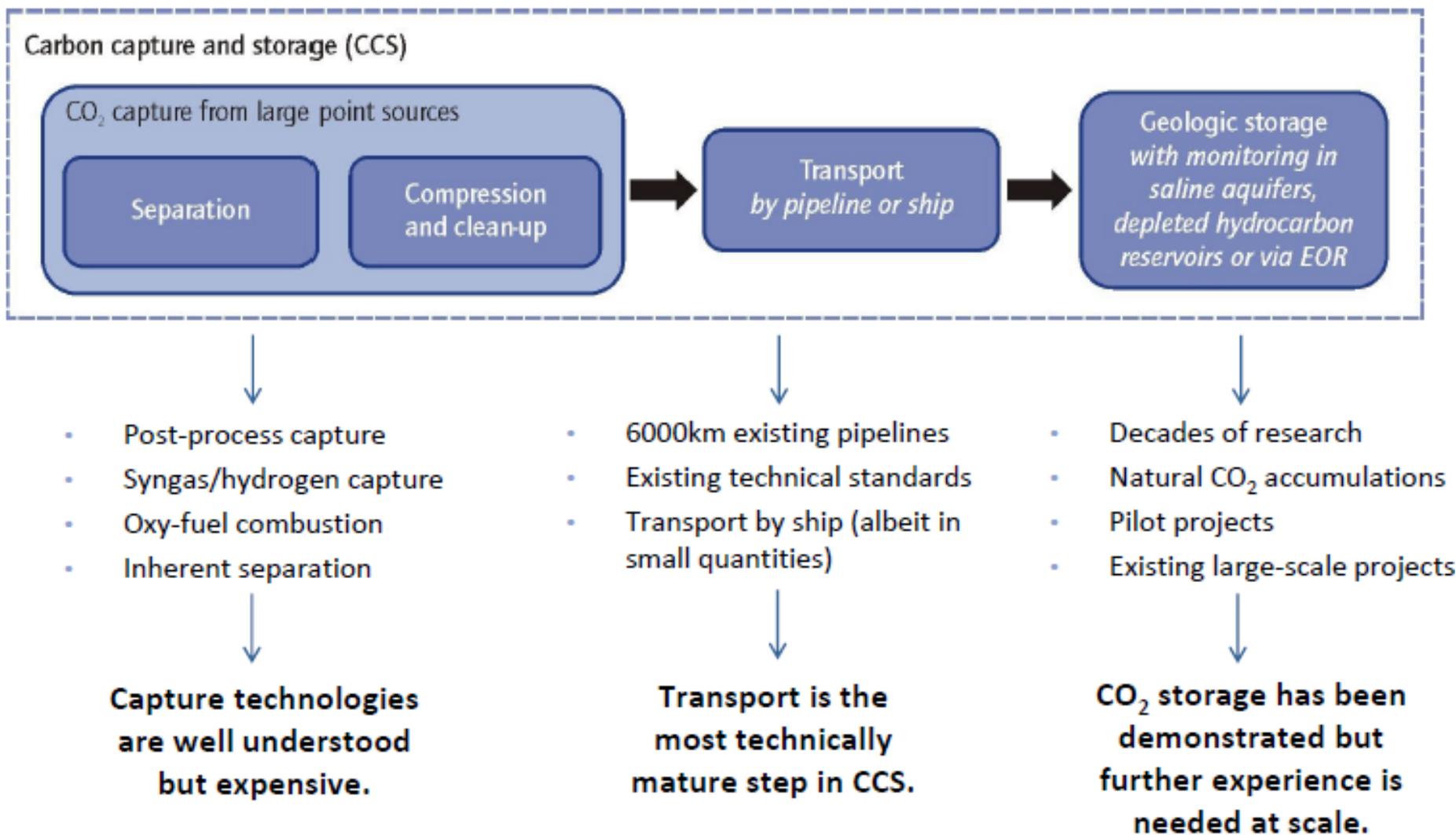
GWP = Global Warming Potential, AP = Acidification Potential, EP = Eutrophication Potential, POCP = photochemical ozone creation potential, CED = cumulative energy demand

Con la CCS si riducono le emissioni di gas serra ma si aumenta il consumo delle risorse fossili e le altre categorie ambientali (acidificazione dell'aria, eutrofizzazione delle acque e ossidazione fotochimica)

A. Schreiber, P. Zapp, J. Marx. Journal of Industrial Ecology, Volume 16, N. SI, p S 155, 2012



LIVELLO DI SVILUPPO DELLE TECNOLOGIE





LARGE SCALE CCS PROJECTS DATA BASE

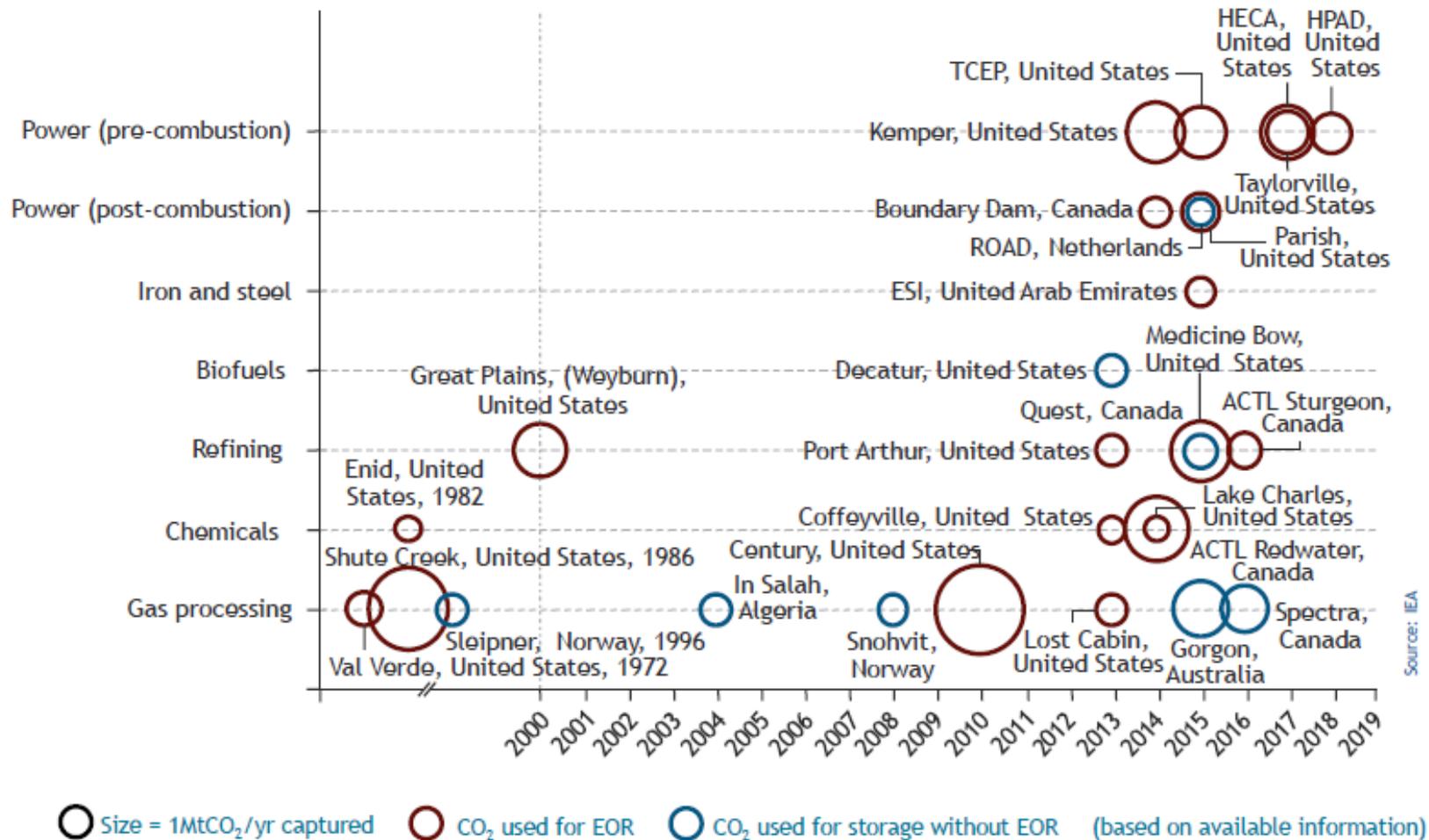


234 Progetti Totali, 74 Large Scale Integrated Project, 8 Operativi e 6 in Costruzione

<http://www.globalccsinstitute.com/projects/large-scale-ccs-projects#overview>



PROGETTI SU LARGA SCALA

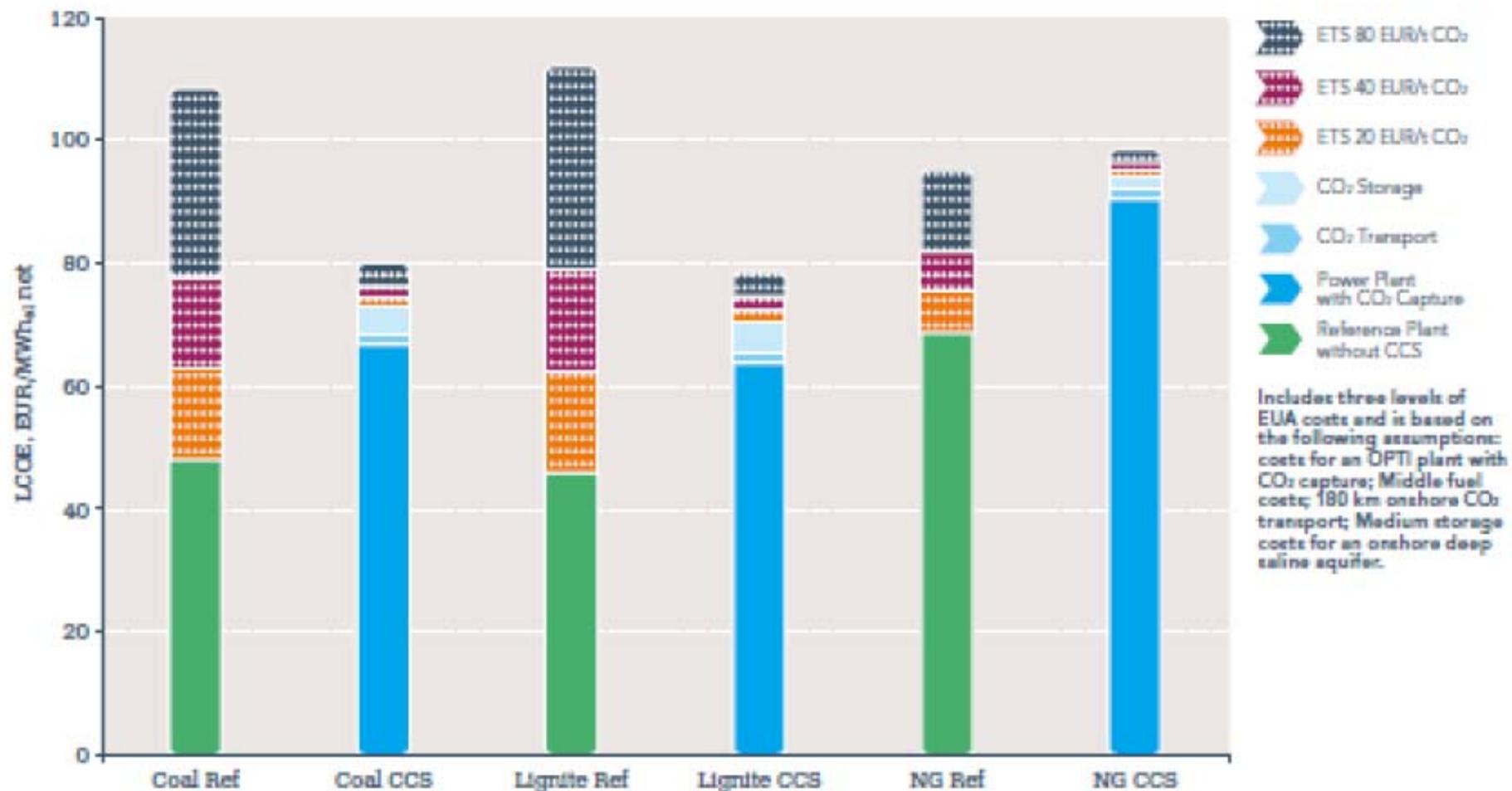


© OECD/IEA 2013

234 Progetti Totali, 74 Large Scale Integrated Project, 8 Operativi e 6 in Costruzione



COSTI – MERCATO CO₂ Decisioni Politiche

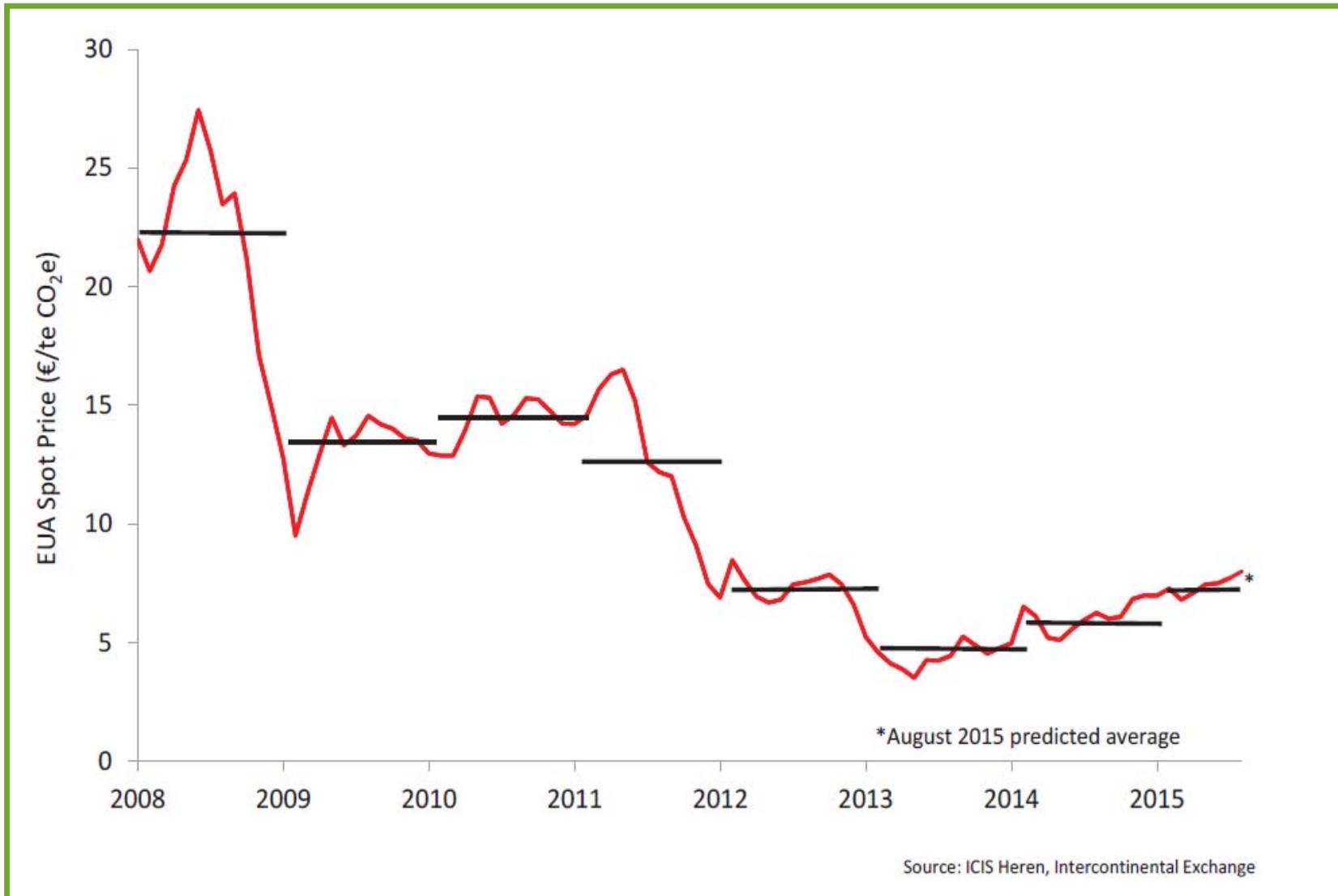


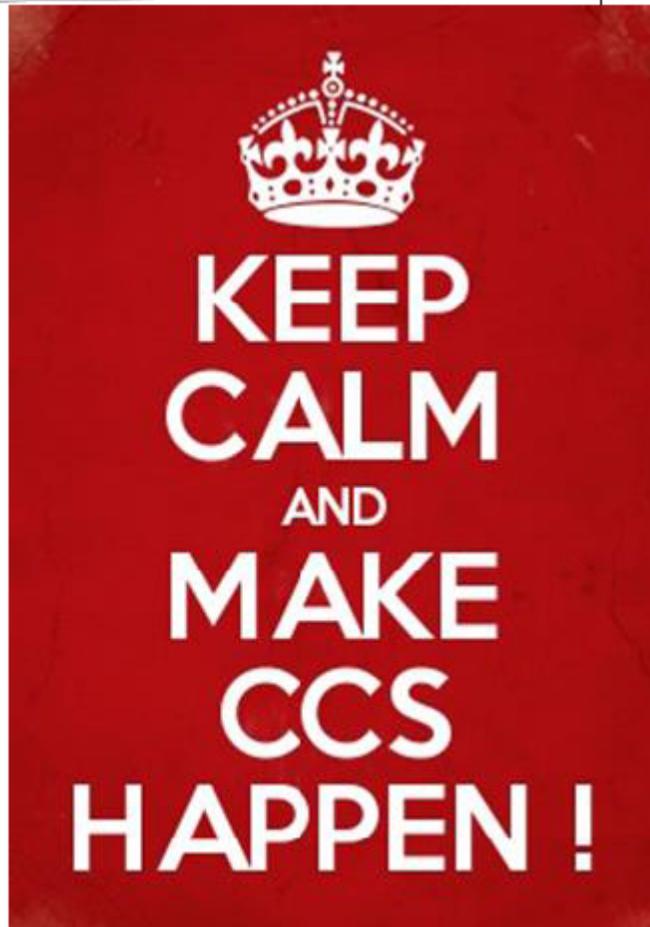
⁶ http://ec.europa.eu/energy/strategies/2008/2008_11_sar2_en.htm

⁷ www.decc.gov.uk/assets/decc/statistics/projections/71-uk-electricity-generation-costs-update.pdf



PREZZI CO₂



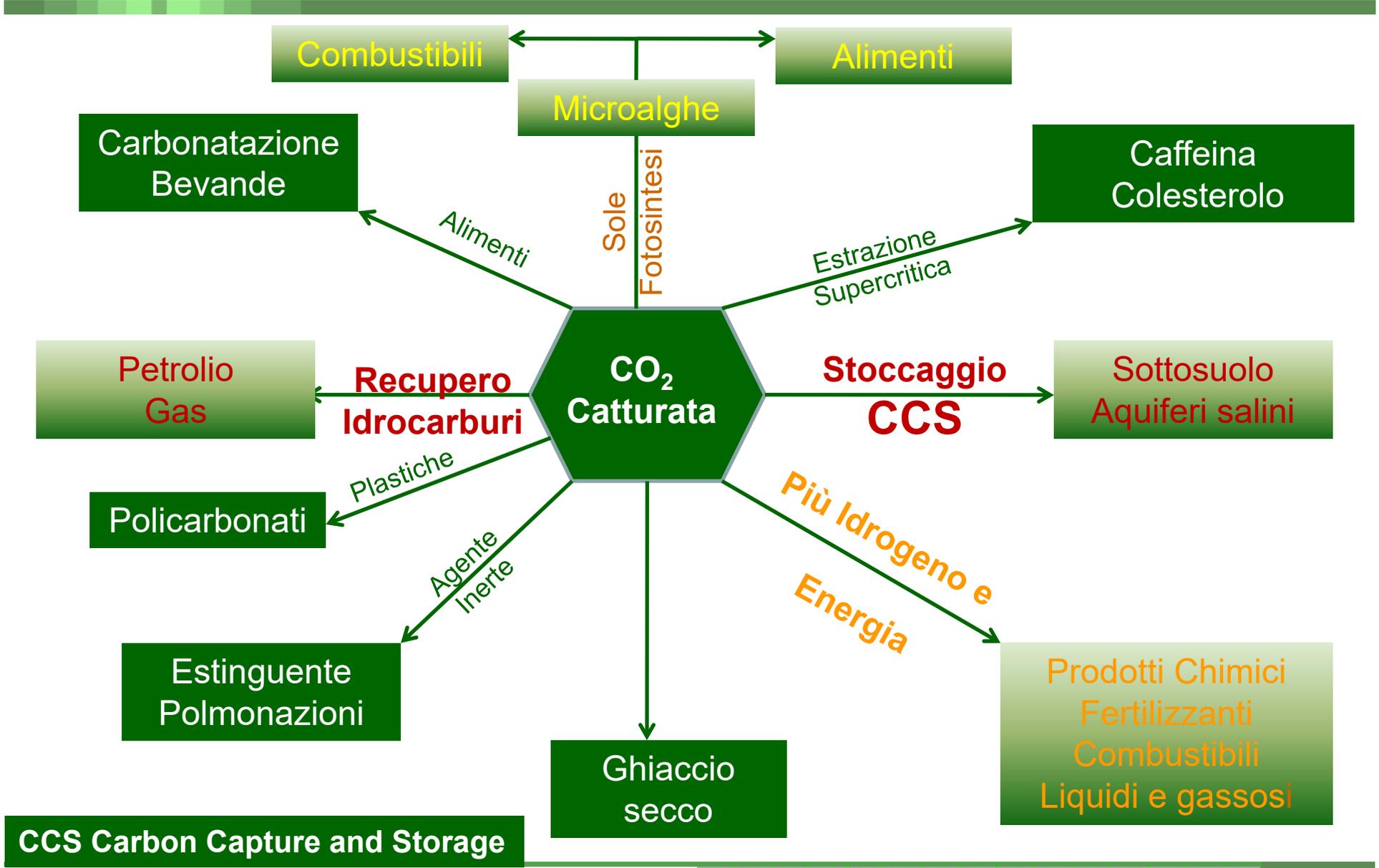


This document is indicative only. No representation or warranty is given or should be relied on. This will depend on the technical and commercial circumstances. It is provided without use or disclosure to third parties, without express written authority, is strictly prohibited.





UTILIZZAZIONE CO₂



CCS Carbon Capture and Storage



OSTACOLI AL RIUTILIZZO

Carbon dioxide is a very stable molecule

To date, only a few industrial processes utilize CO₂ as reactant:

- (1) urea synthesis: $2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{N-COONH}_4 \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- (2) salicylic acid synthesis: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$
- (3) carbonates synthesis: metal salt + CO₂ → metal carbonate

Energy must be supplied to drive the desired transformation

Option 1: highly reactive co-reagent + catalyst

Option 2: very high temperatures

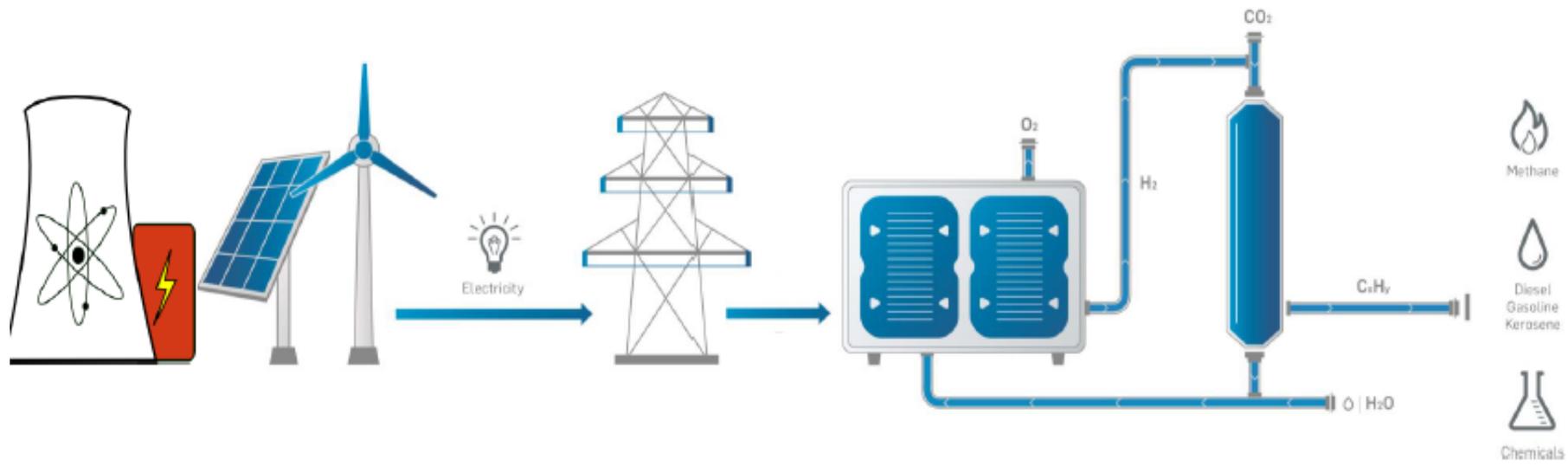
Option 3: electricity / energy from photons

G. Visconti, L.Lietti. Politecnico di Milano. Dipartimento di Energia. Università di Bari 31 Marzo 2017

CO₂ e IDROGENO

H₂ production is energetically intensive!

In order to reduce global CO₂ emissions, the adoption of H₂ as coreactant for CO₂ reuse makes sense **only if** H₂ can be obtained using “excess” electric energy (eg. energy from renewables, nuclear power, “stranded” energy, etc.)

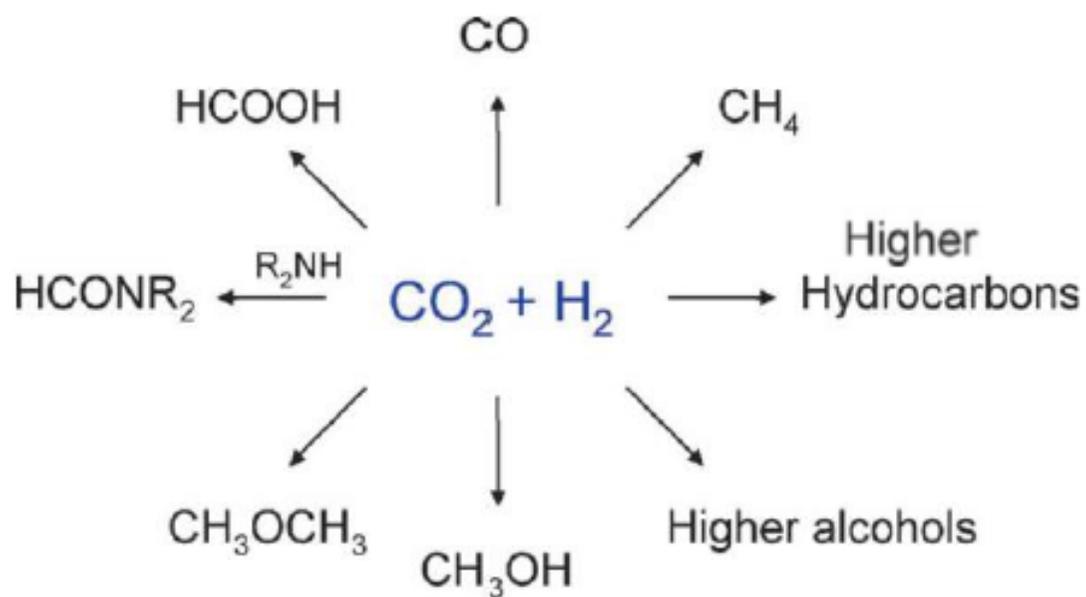


G. Visconti, L.Lietti. Politecnico di Milano. Dipartimento di Energia. Università di Bari 31 Marzo 2017



REAZIONI CON IDROGENO

H₂ is particularly interesting for CO₂ reuse



either fuels or chemicals can be obtained through catalytic processes

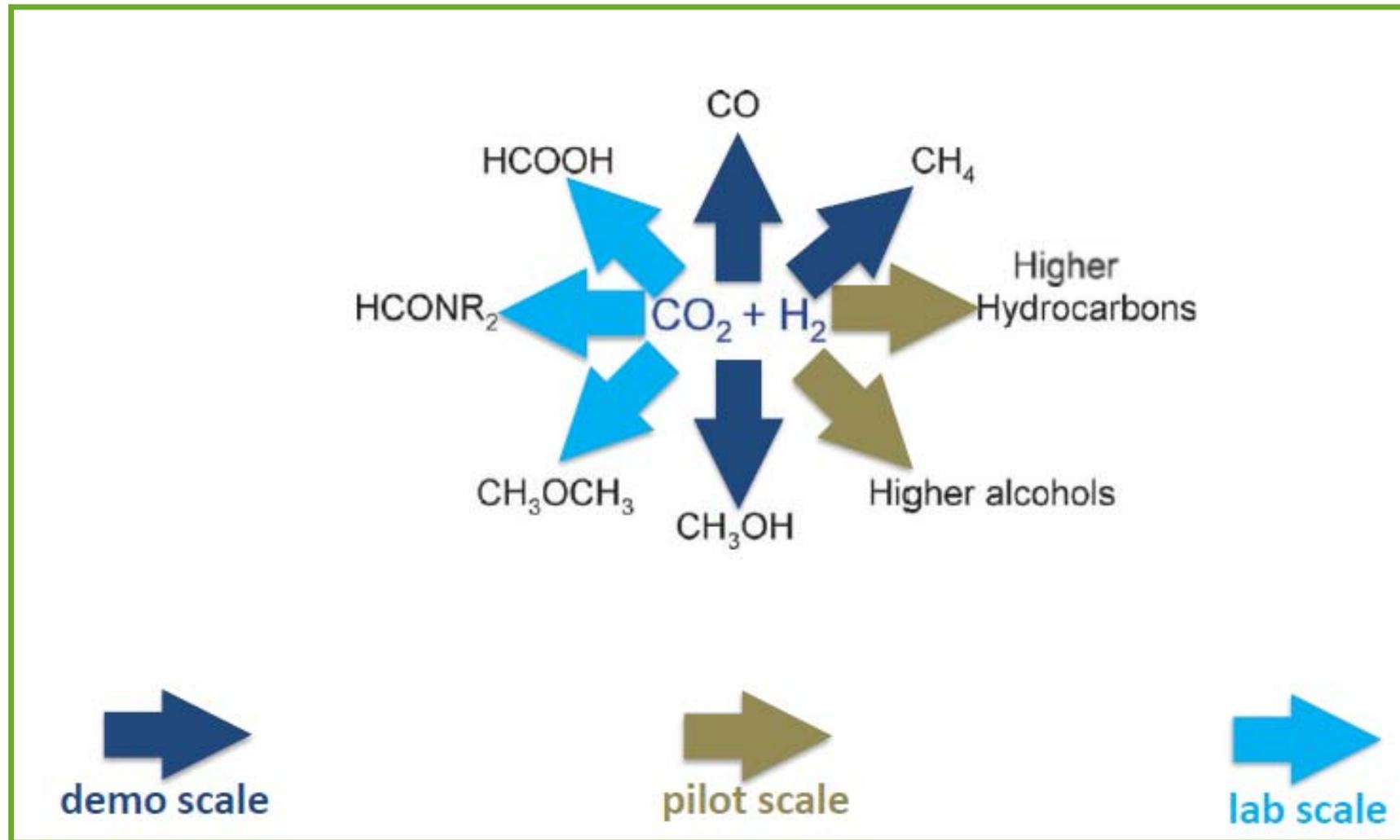
G. Visconti, L.Lietti. Politecnico di Milano. Dipartimento di Energia. Università di Bari 31 Marzo 2017



IDROGENAZIONE ASPETTI CRITICI

- ❖ Non sono disponibili catalizzatori commerciali (on shelf) per l'idrogenazione di correnti concentrate di CO_2
- ❖ Le cinetiche dei processi di idrogenazione ad alte concentrazioni di CO_2 spesso non sono disponibili
- ❖ I processi di idrogenazione sono spesso molto esotermici
- ❖ Sono richiesti reattori compatti, facilmente scalabili e flessibili (modulari e capaci di adattarsi ai frequenti cambiamenti di carico)

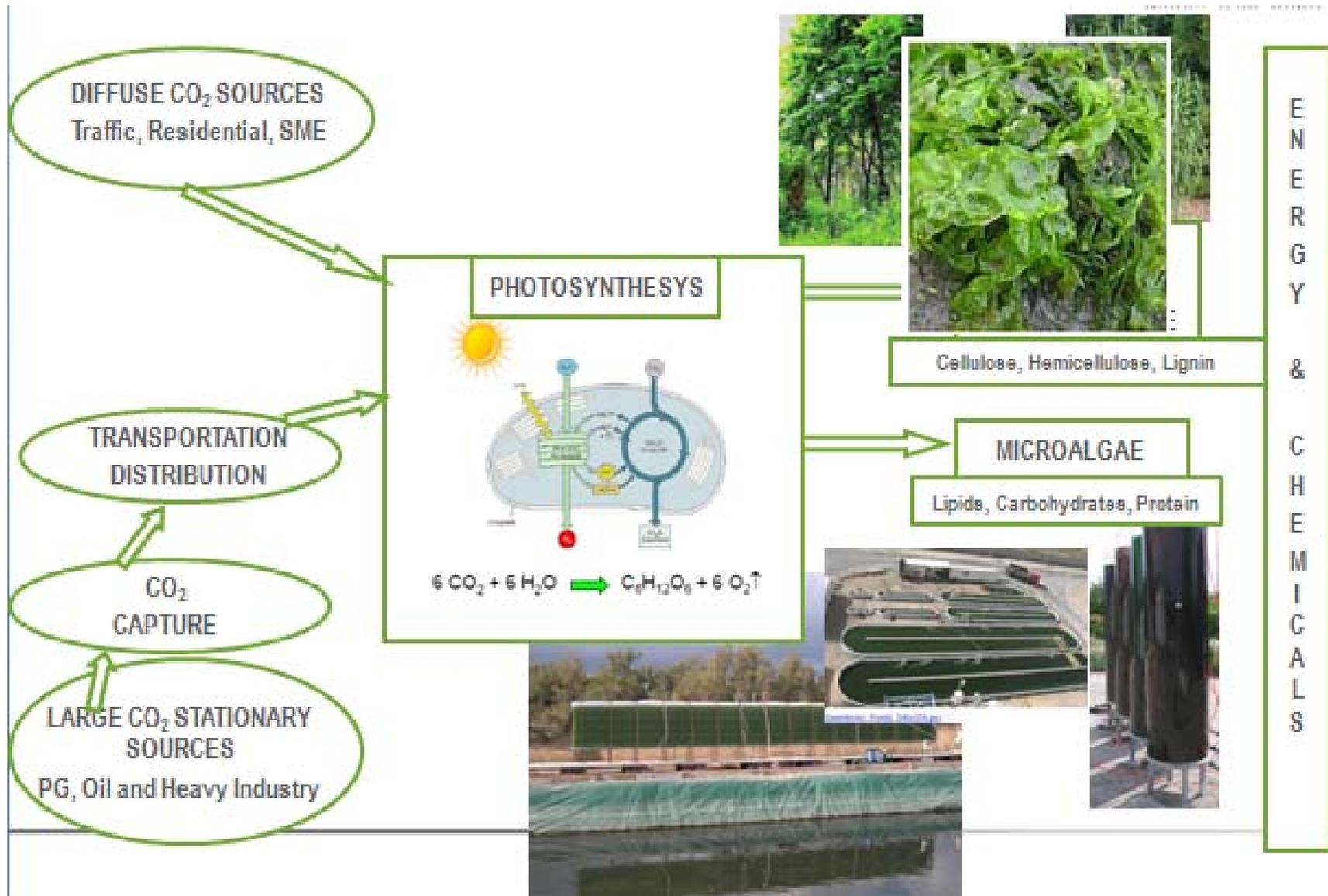
TECNOLOGIE DI IDROGENAZIONE Livello di Sviluppo



G. Visconti, L.Lietti. Politecnico di Milano. Dipartimento di Energia. Università di Bari 31 Marzo 2017



RICICLO CO₂



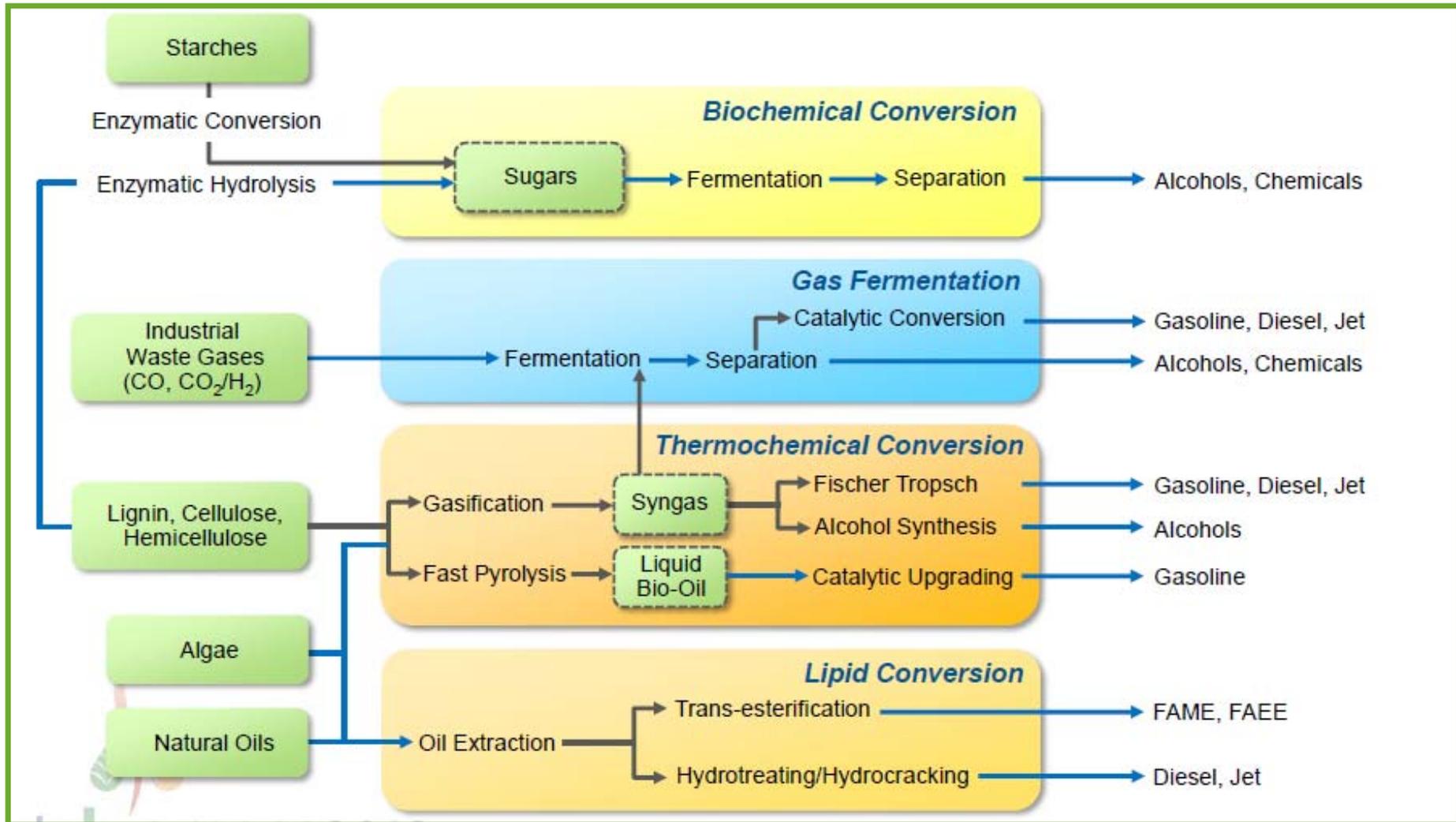


PRODUTTIVITA' DELLE PRINCIPALI BIOMASSE

Biomass community	Location	Yield (t d.w. ha ⁻¹ y ⁻¹)	Photosynthetic efficiency (%)
<i>Hybrid poplar (Populus spp.)</i> (C3)	Minnesota	8 - 11	0.3- 0.4
<i>Water hyacinth (Eichornia crassipes)</i>	Mississippi	11 – 33 (>150)	0.3- 0.9
<i>Switch grass (Panicum virgatum)</i> (C4)	Texas	8-20	0.2- 0.6
<i>Sweet sorghum (Sorghum bicolor) (C4)</i>	Texas-California	22 - 47	0.6-1.0
<i>Coniferous forest</i>	England	34	1.8
<i>Maize (Zea mays) (C4)</i>	Israel	34	0.8
<i>Tree plantation</i>	Congo	36	1.0
<i>Tropical forest</i>	West Indies	60	1.6
<i>Microalgae</i>	<i>Different locations</i>	70	2-2.5
<i>Sugar cane (Saccharum officinarum)</i>	Hawaii-Java	64-87	1.8-2.6
<i>Napier grass (Pennisetum purpureum)</i>	Hawaii, Puerto Rico	85-106	2.2-2.8

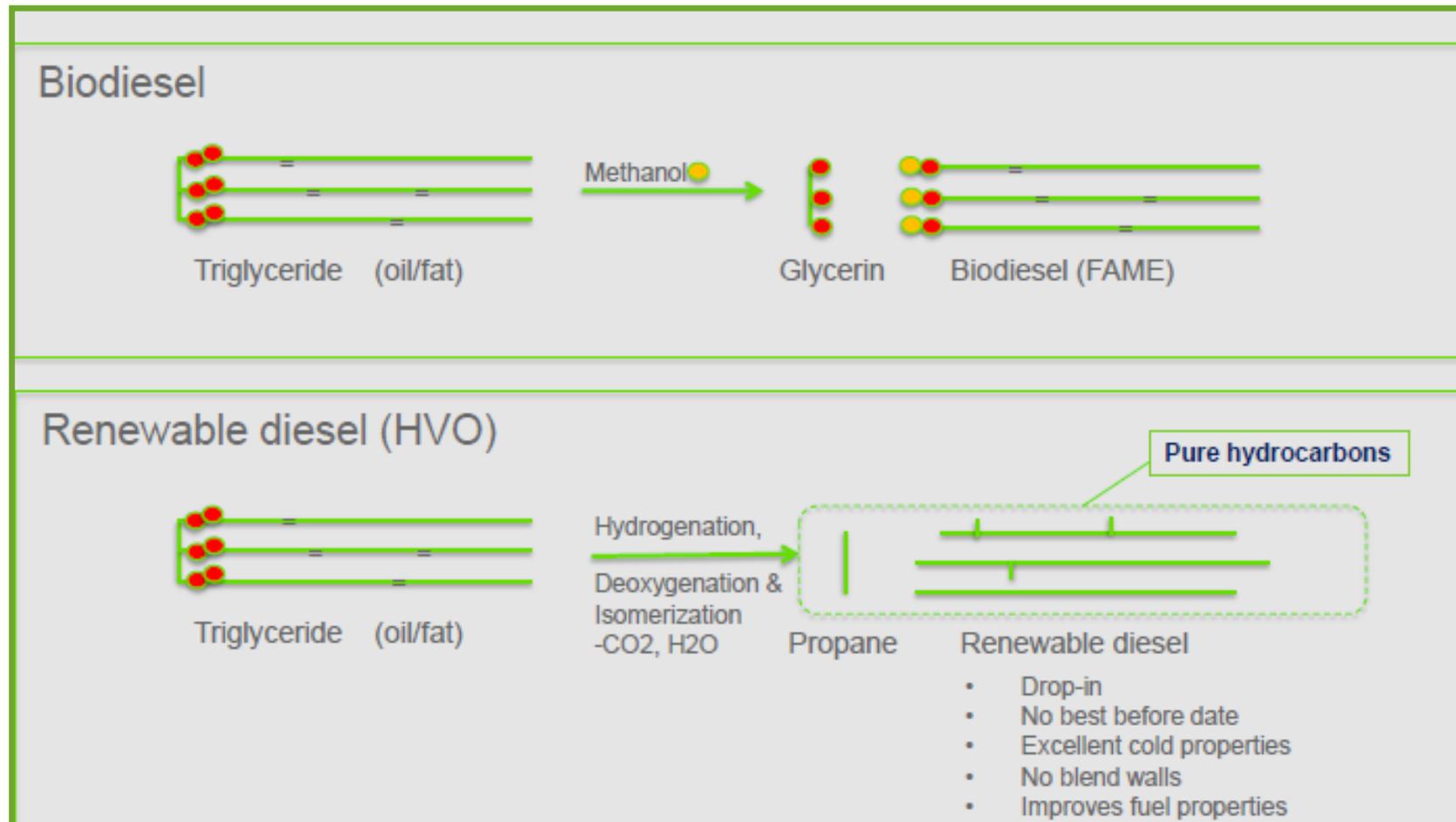


BIOFUEL E BIOJETFUEL DA BIOMASSE E WASTE GAS





CONVERSIONE OLI VEGETALI IN BIODIESEL E HVO



Il processo di produzione degli HVO (Hydrogenated Vegetable Oil) può essere gestito in modo da ottenere diesel oil o biojet fuel



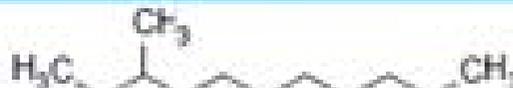
PRINCIPALI SPECIFICHE DEI JET FUEL

Ideal Carbon Length C8-C16

Biodiesel C12-C20

Paraffins

70 - 85%



Aromatic

< 25%

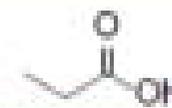


Olefins

< 5%

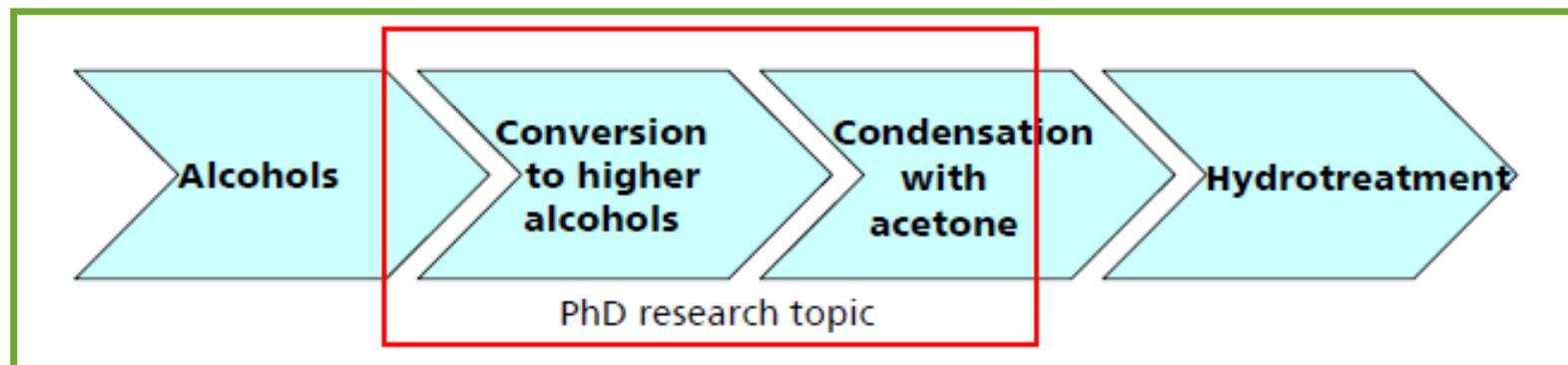


**S, N, O containing
Compounds < 5%**

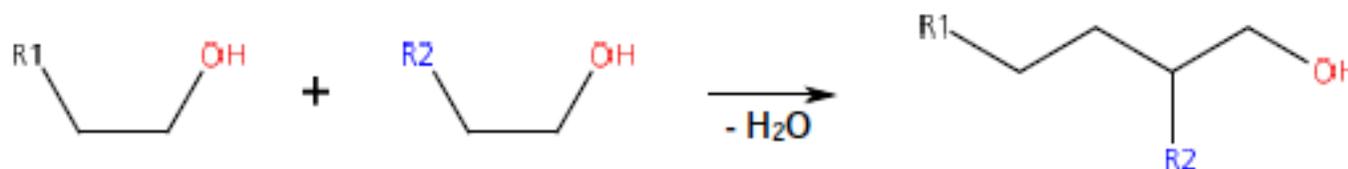




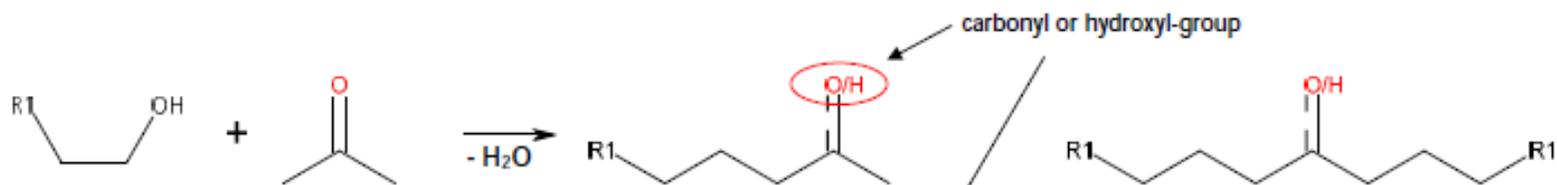
CONVERSIONE ALCOLI A JET-FUEL



■ Gas-phase condensation of alcohols



■ Coupling of intermediate higher alcohols with acetone:



R1 = H, CH₃, CH₃(CH₂)_n, linear and branched



BIOFUEL: LE REALTA' ITALIANE



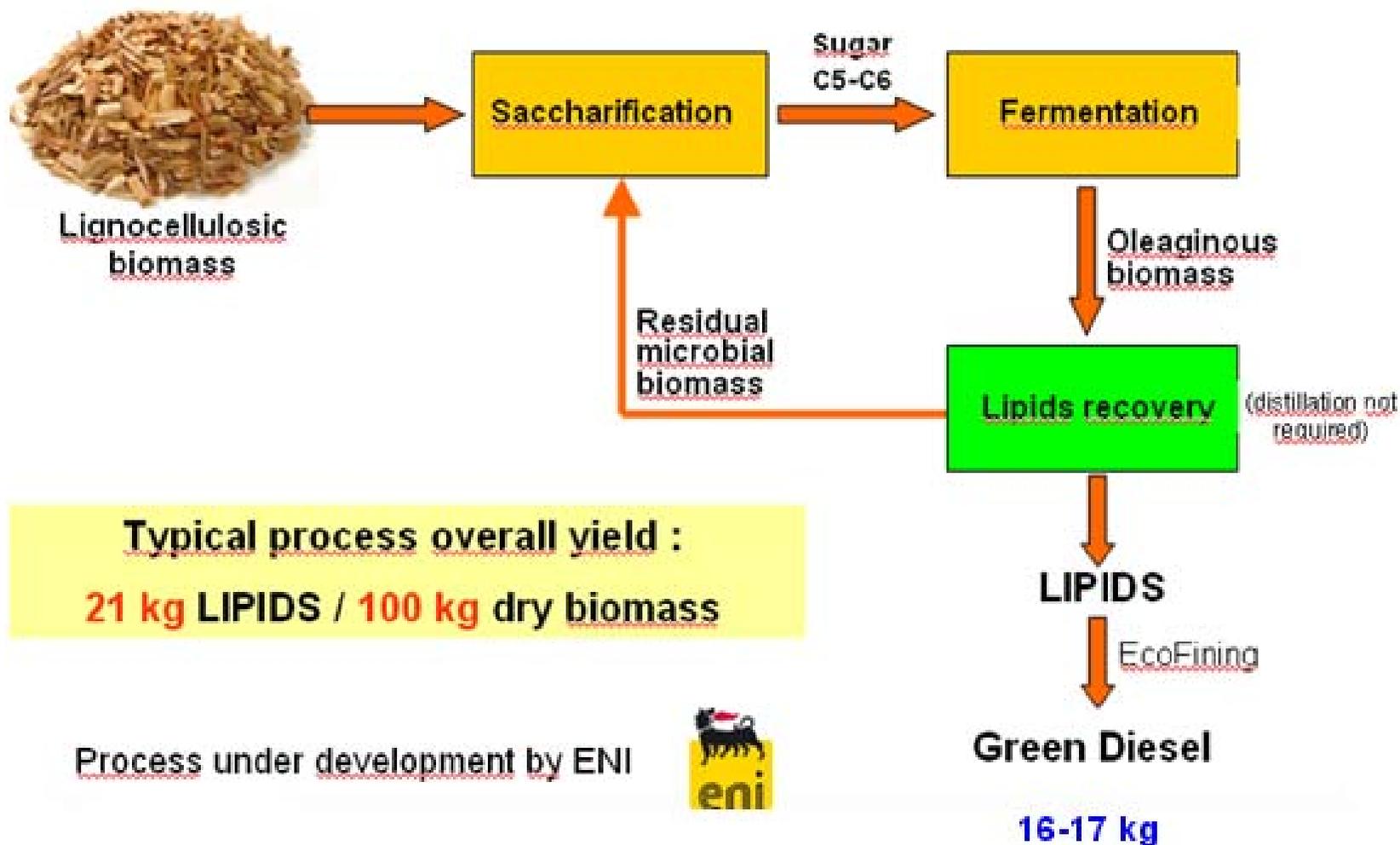
IMPIANTO BIOCHEMTEX MOSSI E GHISOLFI

Competitività con petrolio a 70 USD/barile

Una tonnellata di bioetanolo per 4,5-5tonnellate di biomassa secca

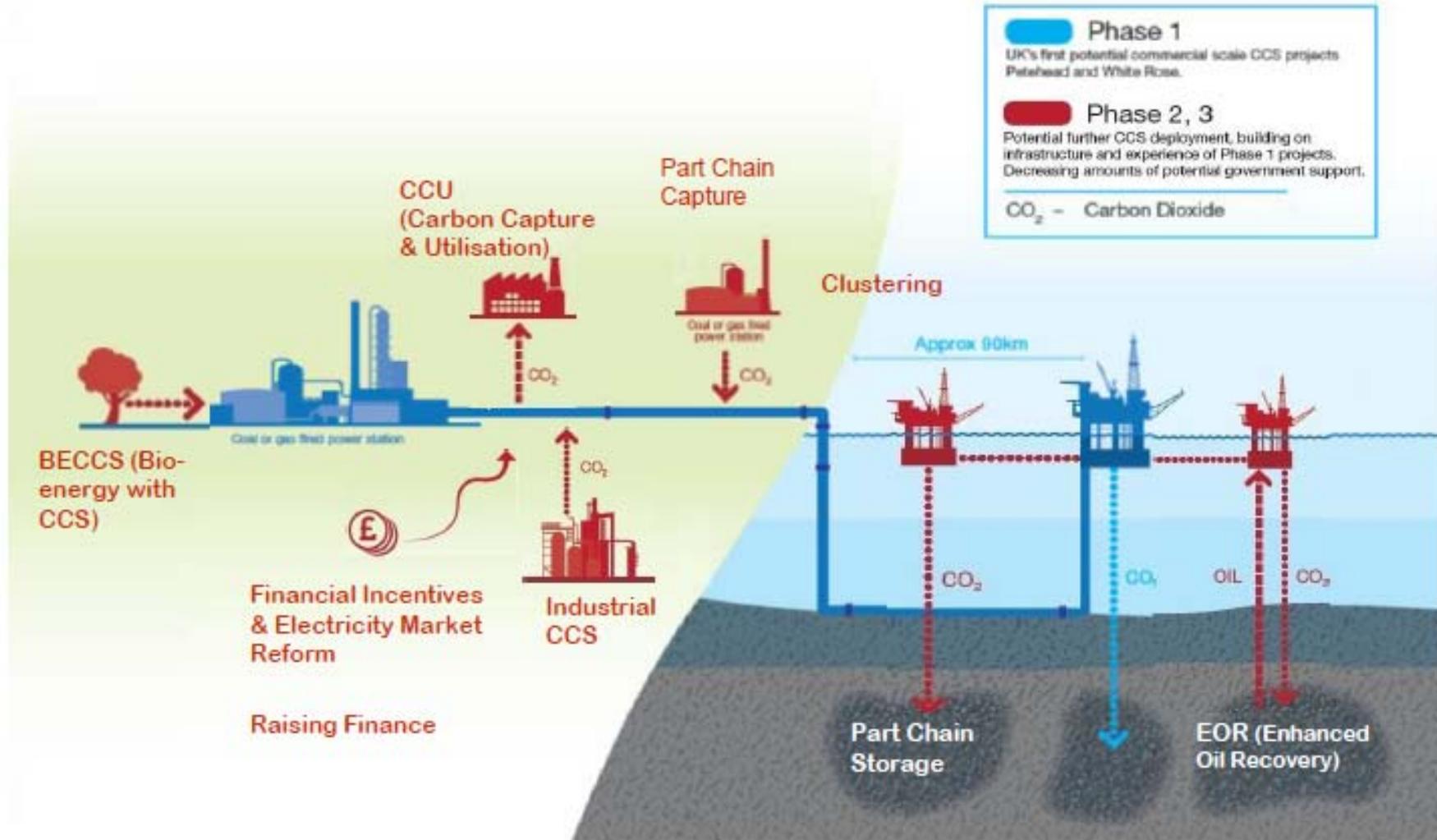


DIESEL DA BIOMASSE MEDIANTE LIEVITI OLEAGINOSI





IL FUTURO: BioCCU(S)





NOTE CONCLUSIVE

- ❖ Poche sono le attuali opzioni economiche di utilizzo del CO₂ (mercato corrente ed EOR)
- ❖ La diffusione delle tecnologie di utilizzo richiede interventi di sostegno di carattere normativo: consumi imposti, i.e. biofuel per autotrasporti, o incentivi alla produzione
- ❖ In considerazione del depauperamento delle risorse fossili, il sostegno alle rinnovabili rimane fondamentale, anche a prescindere dalla salvaguardia ambientale
- ❖ Il fattore più importante per la diffusione della CCS può essere individuato nell'andamento del mercato del CO₂



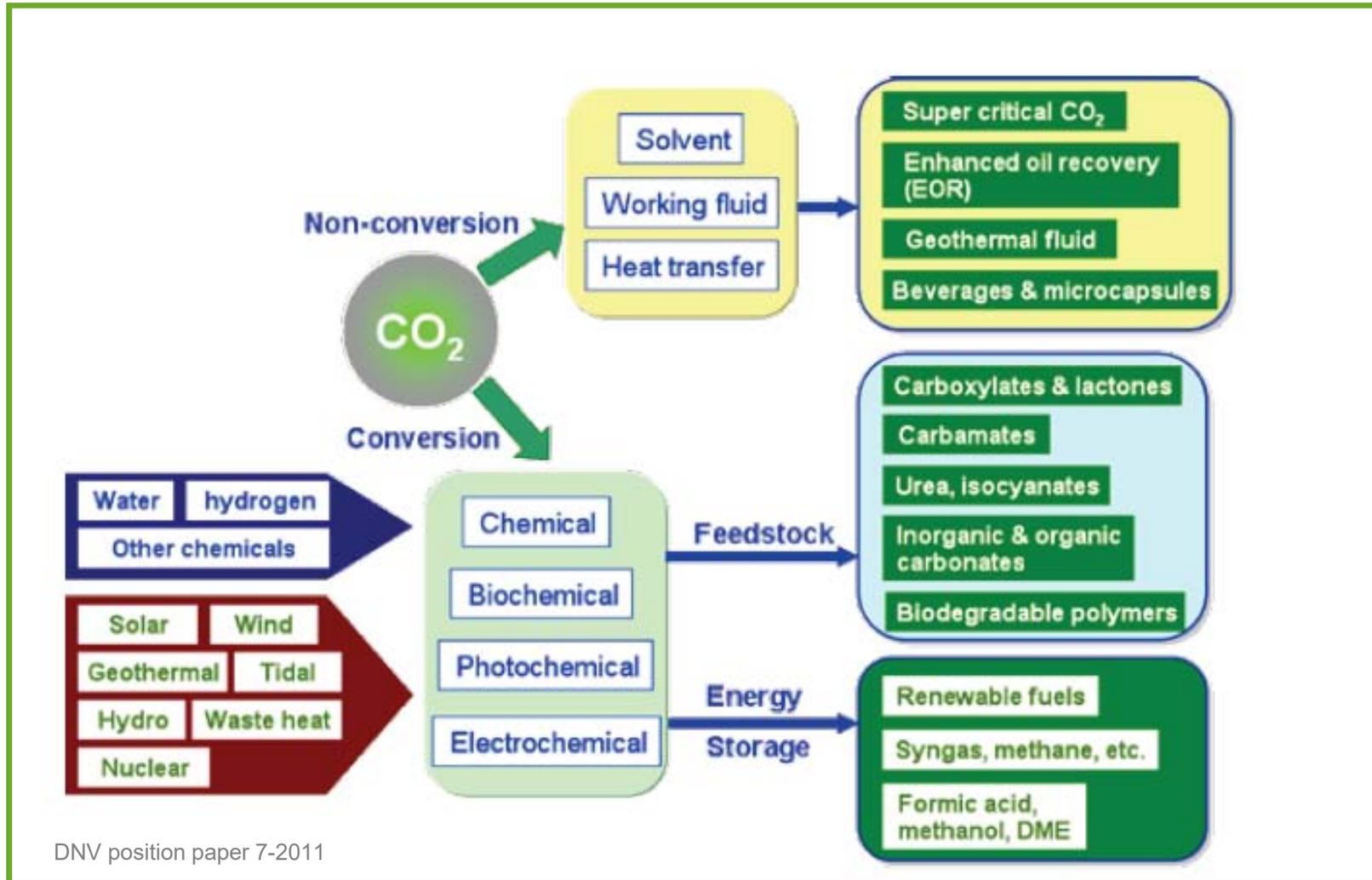
GRAZIE

..... e se volete approfondire

en.daddario@gmail.com



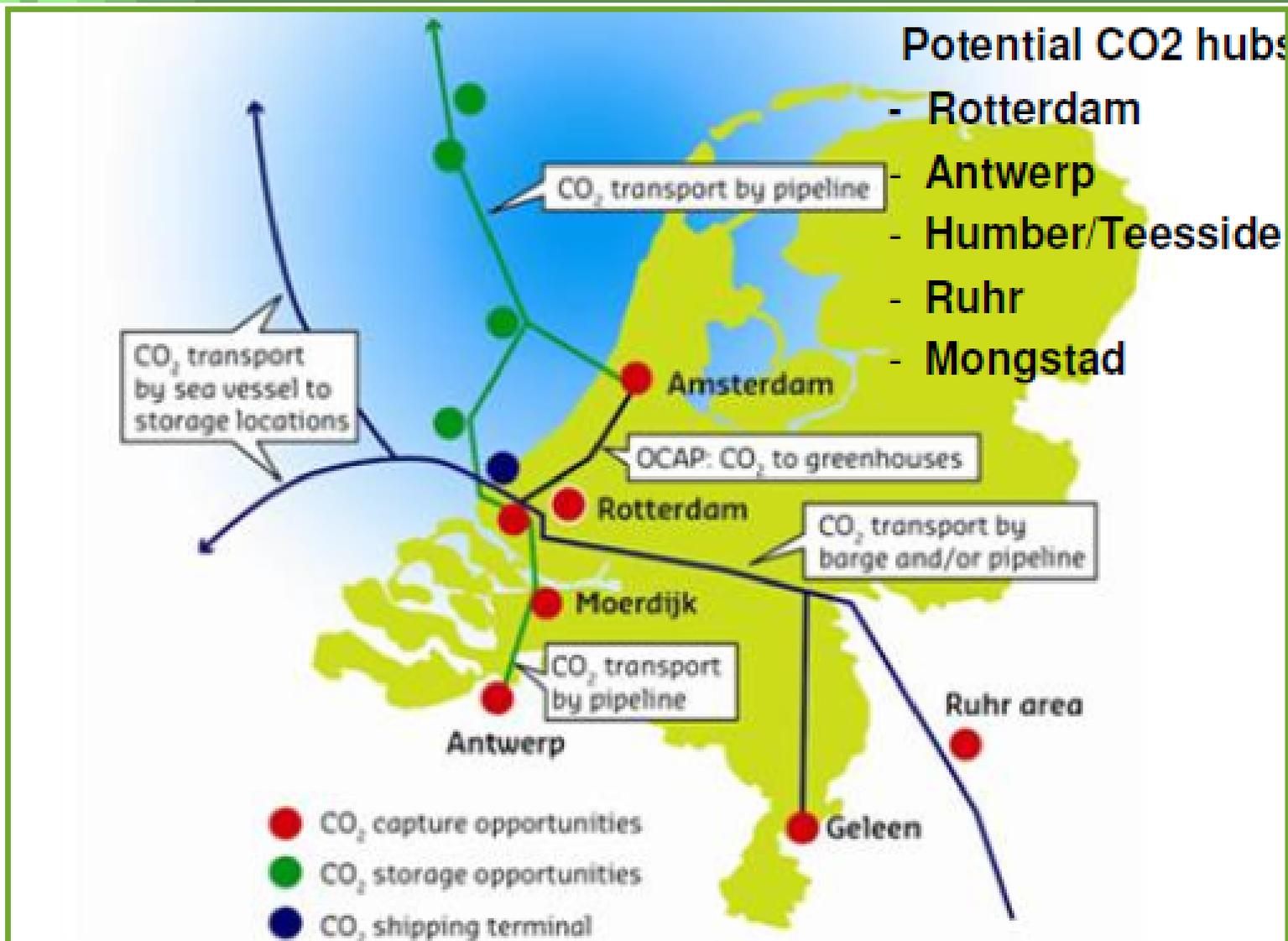
POSSIBILI USI DEL CO₂



Conversione molto difficoltosa per motivi termodinamici (CO₂ poco reattiva) e di costi
Alternativa: fotosintesi e uso della biomassa



PROGETTI DI CLUSTERING Mare del Nord



CO2-Net B.V. - Energy and Emission strategy consultancy

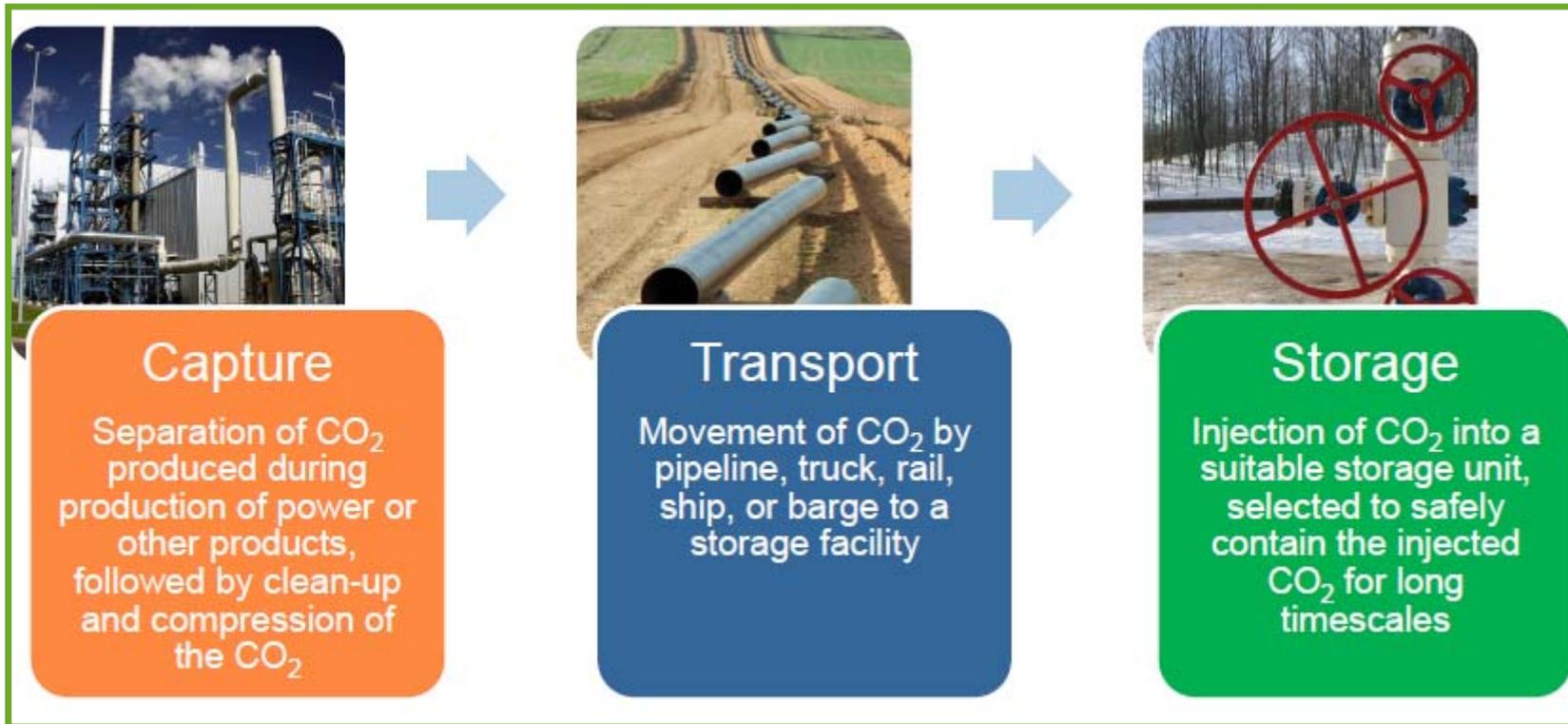
Autore presentazione

Ing. E. D'Addario

AIDIC

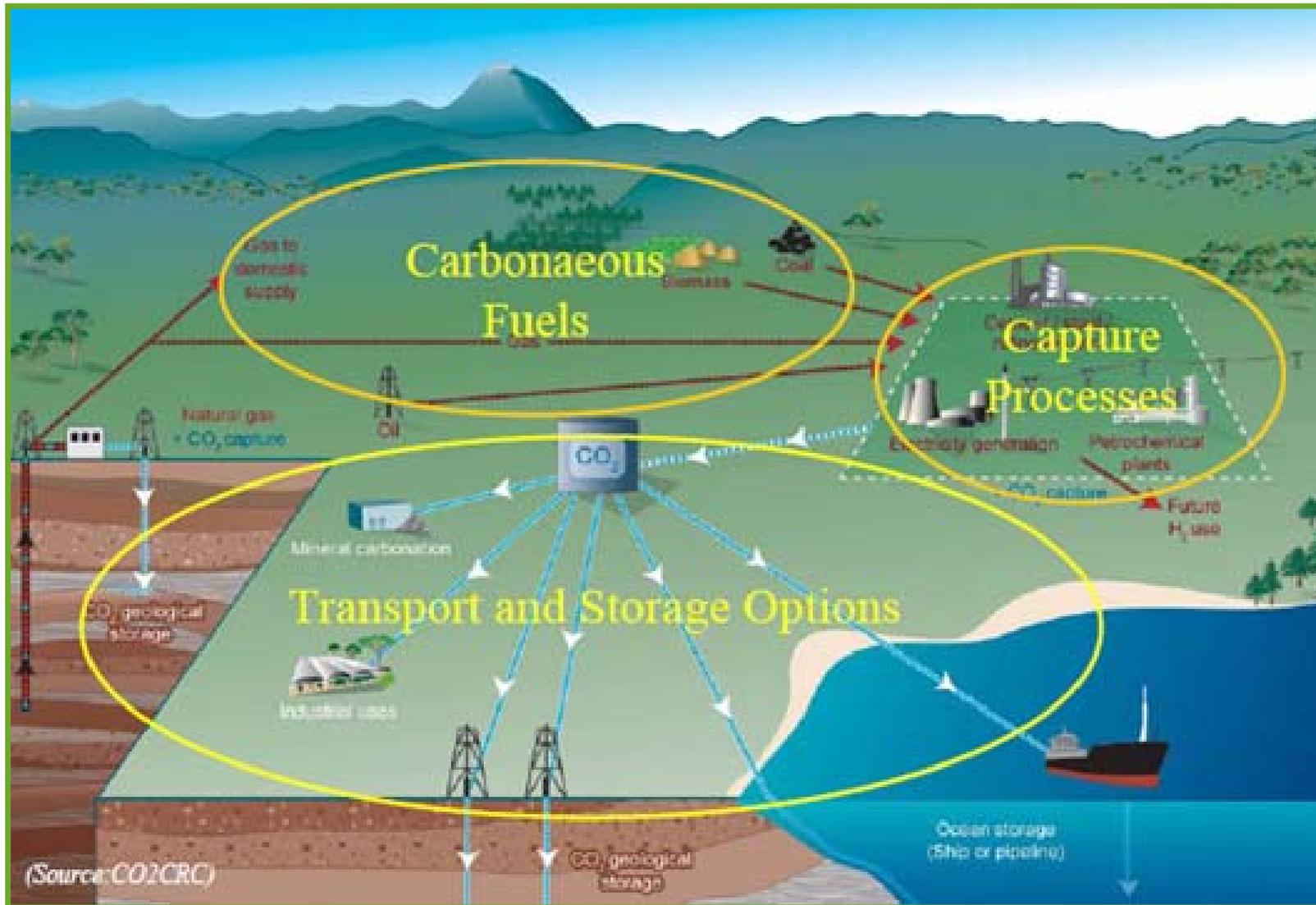


CATTURA E STOCCAGGIO DEL CO₂





CATTURA E STOCCAGGIO DEL CO₂





PAESI G8 e G20

