

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei
Processi Sostenibili



Tesi di Laurea Magistrale

Impatto ambientale dell'idrogeno: valutazione dei processi di produzione e delle possibili applicazioni

Relatore
Prof. Bensaid Samir

Candidato
Susco Alberico

Anno Accademico 2023/2024

INDICE

Introduzione	8
1. IDROGENO GRIGIO: ATTUALE STATO DELL'ARTE	10
1.1 Steam Methane Reforming per la produzione di ammoniaca.....	10
1.1.1 Descrizione generale dello Steam Reforming per la produzione di ammoniaca.....	11
1.1.2 Modellazione matematica del processo.....	12
1.1.3 Compressione dei reagenti.....	14
1.1.4 Sezione di reforming: Reforming Primario e Secondario	15
1.1.5 Reattori di Water Gas Shift.....	17
1.1.6 Rimozione dell'anidride carbonica	18
1.2 Steam Methane Reforming per la produzione di idrogeno puro	20
1.2.1 Descrizione generale dello Steam Reforming.....	20
1.2.2 Produzione di ossigeno puro	20
1.3 Autothermal Reforming	22
1.3.1 Descrizione generale dell'Autothermal Reforming	22
1.3.2 Autothermal Reformer.....	22
1.4 Analisi dei consumi energetici e delle emissioni specifiche dello SR.....	25
1.4.1 Richiesta di energia termica dello Steam Reforming	25
1.4.2 Richiesta di energia elettrica dello Steam Reforming	26
1.4.3 Analisi delle emissioni specifiche di anidride carbonica dello Steam Reforming	27
1.4.4 Dipendenza delle emissioni dalle rinnovabili	28
2. IDROGENO VERDE: PRODUZIONE DA ELETTROLISI.....	32
2.1 Panoramica sulle tecniche di elettrolisi	32
2.1.1 Elettrolisi dell'acqua alcalina (AWE).....	32
2.1.2 Elettrolisi con membrana polimerica (PEM).....	33
2.2 Richiesta energetica e analisi delle emissioni specifiche dell'elettrolisi	34
.....	36
2.2.1 Valutazione della sostituzione dell'idrogeno grigio con idrogeno verde.....	37
2.2.2 Sostituzione dell'idrogeno da elettrolisi ai combustibili di natura fossile	38
2.3 Settori ad alta priorità di decarbonizzazione.....	39
2.3.1 Elettificazione dei trasporti.....	39
2.3.2 Elettificazione del processo di produzione dell'acciaio	41
3. IDROGENO BLU: IMPLEMENTAZIONE DI TECNOLOGIE CCS	44
3.1 Panoramica sulle tecnologie CCS.....	44
3.1.1 Scrubbing con ammine	44
3.1.2 Liquidi ionici usati come solventi.....	45
3.1.3 Oxyfuel Combustion Technology	46

3.1.4 Oxyfuel CFBC.....	46
3.1.5 Chemical Looping Combustion.....	47
3.1.6 Calcium Looping	48
3.2 Trasporto, stoccaggio e riutilizzo della CO_2	49
3.2.1 Trasporto della CO_2	49
3.2.2 Stoccaggio e reimpiego della CO_2	50
3.3 Sorption Enhanced Steam Reforming	52
3.3.1 Descrizione generale del Sorption Enhanced Steam Reforming	52
3.3.2 <i>Reformer/Carbonator e Calciner</i>	53
3.3.3 Purificazione dell'idrogeno con sistema PSA.....	55
3.4 Analisi dei consumi energetici e delle emissioni specifiche del <i>SESR</i>	57
3.4.1 Richiesta energia elettrica del <i>SESR</i>	57
4. IDROGENO DA METANO VERDE: DIGESTIONE ANAEROBICA	59
4.1 Produzione di bio-metano attraverso la digestione anaerobica	61
4.2 Descrizione generale del processo di digestione anaerobica	63
4.2.1 Riscaldamento delle acque di processo.....	64
4.2.2 Biogas upgrading	65
4.3 Analisi delle emissioni specifiche della <i>DA</i>	66
4.3.1 Emissioni specifiche dello <i>SR</i> accoppiato con la <i>DA</i>	66
5. Conclusioni	68
Appendice A: modello cinetico dello Steam Reforming	72
Bibliografia	73

Abstract

L'idrogeno è una risorsa estremamente comune nei settori industriali, e per questa ragione in questo lavoro di tesi, in accordo ai principi sempre più stringenti della transizione ecologica e della sostenibilità, si vuole valutare in che modo la produzione e lo sfruttamento di questa molecola impatti sull'ambiente attraverso le emissioni di anidride carbonica che ne scaturiscono. In primo luogo, essendo lo stato dell'arte per quanto riguarda la produzione di idrogeno, si è analizzato nel dettaglio il processo di Steam Reforming in tre delle sue varianti più comuni: Steam Reforming con aria o ossigeno come agente ossidante e Autothermal Reforming. La simulazione di questi processi ha permesso di indagare il livello di emissioni associato alle specifiche apparecchiature con il più alto consumo energetico (compressori, reattori di reforming e stripper reboiler) e all'uso di metano fossile. I dati raccolti sono stati utilizzati per poter confrontare l'idrogeno "grigio" ottenuto dallo Steam Reforming con quello "verde" ricavato invece dall'elettrolisi. In base al consumo di energia elettrica necessario all'elettrolisi, e tenendo in considerazione la percentuale di energia rinnovabile disponibile in diversi paesi europei, si è valutata la fattibilità di utilizzare questo metodo per sostituire la produzione di idrogeno prodotto realmente dall'unica azienda in Italia che si occupa di produzione di ammoniaca. Si è concluso che in davvero pochi paesi si dispone di una percentuale di energia rinnovabili che garantirebbe un livello di emissioni realmente inferiore a quelle relative allo Steam Reforming. Inoltre, è evidente che anche disponendo di sufficiente energia rinnovabile, il consumo elettrico richiesto per sostenere una reale produzione industriale è talmente elevato da essere maggiore della richiesta di energia di altri interi settori industriali, motivo per cui è preferibile investire tale energia in altre applicazioni che possano essere decarbonizzate più efficacemente rispetto alla produzione dell'idrogeno. Declassificando l'elettrolisi come un'alternativa percorribile, e sulla base delle informazioni raccolte dallo studio sullo Steam Reforming si sono analizzate delle possibili modifiche al processo con lo scopo di ridurre le emissioni e renderlo quanto più sostenibile per l'ambiente. Poiché risulta che il contributo responsabile del 70% circa delle emissioni consiste nell'impiego di metano fossile, si è valutata l'introduzione di tecnologie CCS e l'impiego di metano di natura rinnovabile. La cattura dell'anidride carbonica è stata realizzata proponendo il Sorption Enhanced Steam Reforming, secondo cui nello stesso reattore di reforming in cui il metano si converte avviene anche la cattura della CO₂, ottenendone una corrente che può essere facilmente separata e stoccata in siti geologici. Il riutilizzo di una piccola frazione dell'idrogeno non recuperato dai successivi processi di purificazione consente un risparmio di combustibile, riducendo ulteriormente le emissioni di questa variante del processo tradizionale. Sono stati discussi tuttavia anche i limiti economici, geologici e infrastrutturali relativi all'implementazione delle tecnologie CCS nei siti di produzione già esistenti. È stata discussa anche la possibilità di alimentare lo Steam Reforming con metano rinnovabile, ipotizzando che questo venisse prodotto dalla digestione anaerobica del FORSU (frazione organica del rifiuto solido urbano). Con il vantaggio di inserire in un'economia circolare i rifiuti, valorizzandoli dunque come una risorsa, il pareggio delle emissioni di CO₂ garantite dal metano "verde" consentirebbe nel complesso di raggiungere una notevole riduzione delle emissioni. Complice è anche il basso impatto ambientale che la simulazione della digestione anaerobica ha mostrato di avere. Tuttavia, la limitata produttività europea di metano rinnovabile risulta anche in questo caso nell'impossibilità di sostenere una produzione industriale.

Introduzione

Da qualche anno le istituzioni politiche di tutto il mondo stanno facendo i conti con le evidenze preoccupanti di una crisi climatica che minaccia la sicurezza e la salute dell'uomo e fa vacillare le certezze di un sistema energivoro che ora si trova nella necessità di una rifondazione radicale. Il riscaldamento globale rischia di provocare conseguenze irreversibili per il pianeta Terra che, nel caso in cui si realizzassero, porrebbero in serio pericolo il naturale equilibrio del pianeta. Sulla base di tali preoccupazioni, infatti, l'Unione Europea ha stabilito mediante l'Accordo di Parigi [1] del 2015 l'ambizioso obiettivo di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050. L'impegno delle nazioni firmatarie dell'accordo riguarda ogni ambito che interessa le attività dell'uomo, implica l'adozione di un nuovo paradigma energetico in cui i combustibili fossili saranno progressivamente sostituiti da fonti energetiche rinnovabili, nonché la necessità di portare avanti un'analisi critica sui modi in cui tali attività vengono svolte, per adeguarsi alla necessità di: contenere al massimo gli sprechi di materie prime, valorizzarne il recupero, decarbonizzare le attività produttive ed i trasporti. Oltre alle ormai affermate fonti rinnovabili di energia, come l'eolico o il solare, l'Europa sta ponendo sempre maggiore interesse anche sulla possibilità di rendere l'idrogeno una risorsa chiave della transizione energetica. Non a caso, il piano REPowerEU [2] ha presentato un quadro completo per sostenere l'adozione dell'idrogeno rinnovabile e a basse emissioni di carbonio per decarbonizzare l'UE in modo economicamente vantaggioso e ridurre in questo modo la dipendenza dai combustibili fossili. Per la sua natura di vettore energetico, infatti, l'H₂ risulta una risorsa interessante per ovviare all'intermittenza caratteristica della produttività energetica delle fonti energetiche rinnovabili, permettendo di accumulare l'energia in esubero nei momenti di massimo rendimento per poi rilasciarla all'occorrenza, quando le condizioni ambientali sono sfavorevoli (in assenza di vento, con cielo coperto o nelle ore notturne). L'idrogeno sembra anche poter costituire un ottimo aiuto anche nei settori energivori come l'industria pesante, i trasporti su terra a lungo raggio, l'aviazione ed i trasporti marittimi, superando le limitazioni tecniche delle soluzioni a batteria. L'idrogeno inoltre rappresenta, in accordo con l'International Energy Agency (IEA) [3], uno dei chemical maggiormente richiesti, le cui applicazioni spaziano in innumerevoli applicazioni. Non sorprende che nel 2019 sono state prodotte a livello mondiale 70Mt.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di valutare l'impatto ambientale dell'idrogeno: sulla base dei dati raccolti studiando i metodi di produzione, le strategie d'impiego e altri aspetti essenziali che ne riguardano la gestione, è stata eseguita un'analisi del ciclo vita di questa fondamentale risorsa, che sta sempre più diventando ormai oggetto di contesa nei competitivi settori che la richiedono. In ragion di condurre una transizione energetica che risulti quanto più possibile efficace e libera da imposizione ideologiche, i risultati derivanti da quest'analisi sono interpretati per suggerire, sulla base dei dati numerici raccolti, quale sia lo scenario più vantaggioso, sostenibile e rispettoso dell'ambiente per disporre dell'idrogeno.

1. IDROGENO GRIGIO: ATTUALE STATO DELL'ARTE

Nonostante esistano diverse tecnologie che consentano di produrre idrogeno, attualmente i processi più diffusi per la produzione industriale su larga scala consistono nell'impiego di fonti fossili. I limiti tecnici ed energetici dei metodi rinnovabili e l'assenza di idrogeno come risorsa disponibile già in natura sono infatti i motivi per i quali l'elevata domanda del mercato è soddisfatta solo dalla disponibilità assicurata dal fossile. Complice del mantenimento di questo ruolo dominante è dovuto anche al prezzo di tali risorse, stabile e molto più competitivo.

Poiché quindi i processi di *reforming del gas naturale* coprono quasi interamente la produzione mondiale di idrogeno, in questo lavoro di tesi si è deciso di analizzare tre particolari varianti di questo processo, in modo da costruire dei modelli che permettano di investigare le relative spese energetiche ad essi associati e calcolare quindi l'impatto ambientale in termini di emissioni specifiche di anidride carbonica.

1.1 Steam Methane Reforming per la produzione di ammoniaca

Il gas naturale è la fonte primaria che alimenta la produzione di idrogeno. Sebbene possa avere una composizione variabile, con percentuali non trascurabili di idrocarburi leggeri come etano, propano e tracce di butano in alcuni casi, il suo maggior costituente è il metano. Anche in questi casi infatti, in ragione di semplificare lo svolgersi delle reazioni principali del processo, la corrente di alimentazione subisce tra i diversi pretrattamenti anche quello di *pre-reforming*: l'impiego di calore, come mostrato nella *Figura 1.1* dal diagramma di Francis, comporta la conversione degli idrocarburi leggeri in metano, favorito termodinamicamente poiché, in un ampio range di temperatura, possiede un'energia libera di Gibbs minore rispetto alle altre specie chimiche presenti. Per queste motivazioni si è scelto di presentare un caso

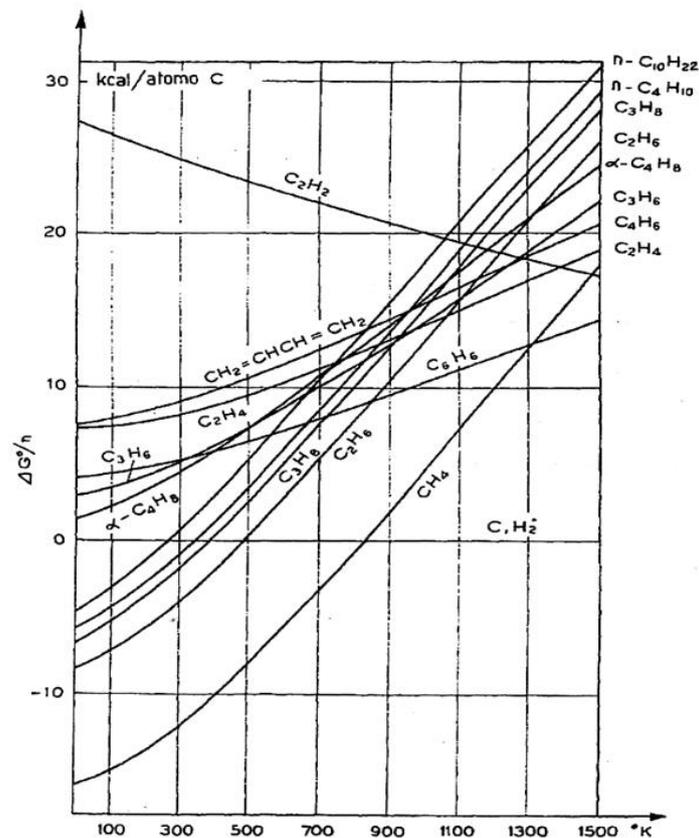


Figura 1.1: Diagramma di Francis

studio in cui si suppone di avere in ingresso una corrente di metano puro con una portata di 1 kmol/s , e di riferire a questa quantità le grandezze oggetto d'interesse di questa analisi. In questo modo si traggono delle considerazioni che siano valide in generale, cioè indipendenti dall'effettiva scala dell'impianto.

Essendo la produzione di ammoniaca lo scopo che certamente richiede i volumi maggiori di idrogeno, si considera innanzitutto uno schema di processo che preveda una continuità tra questi due impianti. Una configurazione molto comunemente adottata segue lo schema di processo proposto dalla società americana *Kellogg Brown & Root (KBR, Inc.)* illustrato nella *Figura 1.2* [4].

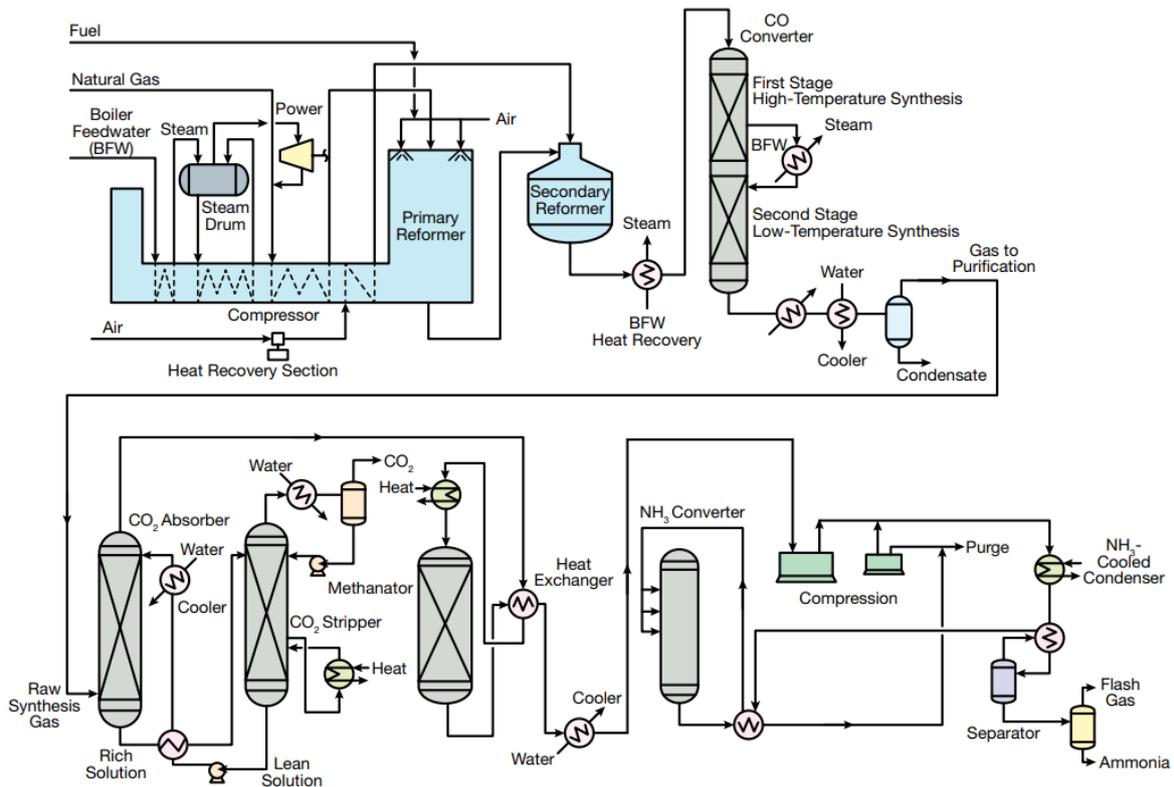


Figura 1.2: Schema di processo di un impianto di ammoniaca

1.1.1 Descrizione generale dello Steam Reforming per la produzione di ammoniaca

Il processo vede in ingresso una corrente di gas naturale e una di vapore, le quali dopo essere state entrambe preriscaldate e compresse ai rispettivi valori di progetto di temperatura e pressione, sono poi alimentate al reattore di *Reformer Primario* in cui si svolge, in condizioni di isothermicità, la reazione di Steam Reforming. Grazie alla particolare configurazione reattoristica, che sfrutta la combustione di metano per acquisire il calore di cui la reazione ha bisogno per progredire, è possibile realizzare un ottimale recupero termico dai gas esausti. Il calore recuperato in questo modo consente di salvare combustibile e rende il processo più efficiente sia dal punto di vista economico, sia da quello ambientale riducendo le emissioni di anidride carbonica. Al fine di incrementare la conversione del metano, un secondo reattore noto come *Reformer Secondario* è posto in coda al primo: l'aggiunta di aria, anche questa precedentemente compressa, rende possibile l'ossidazione di una frazione del metano ancora non convertito e di una parte dell'idrogeno. Sebbene quindi si abbia un effettivo consumo del prodotto desiderato, l'effetto complessivo di questa operazione porta comunque ad un aumento della resa di idrogeno poiché il calore della combustione sposta l'equilibrio della reazione di

reforming e consuma tutto il metano non convertito nel Reforming Primario. Seguono a questo punto due ulteriori reattori, *HT WGS (high temperature water gas shift)* e *LT WGS (low temperature water gas shift)*, nei quali si realizza la conversione del monossido di carbonio a idrogeno. Il design di entrambi questi reattori è realizzato in modo che venga raggiunto l'equilibrio termodinamico, funzione della temperatura delle correnti in uscita, che preveda la totale conversione del monossido di carbonio in favore dell'idrogeno.

A questo punto, a seguito della condensazione del vapore residuo, il syngas prodotto è una miscela costituita prevalentemente da idrogeno, azoto e anidride carbonica che deve essere purificata. Per l'applicazione in questione, ovvero la produzione dell'ammoniaca, è strettamente richiesto infatti che solo idrogeno e azoto vengano alimentate al loop di sintesi. La separazione dell'anidre carbonica è realizzata quindi per adsorbimento mediante l'uso di ammine in una colonna di adsorbimento, con cui è possibile rimuove l'anidride carbonica con un'efficienza quasi del 100%. Il compito di purificare la corrente dalle impurezze residue al reattore di *metanazione*: le tracce di *CO* e *CO₂* vengono riconvertite a metano a costo di una quantità di idrogeno prodotto, dato che quest'ultimi si comportano come inerti nella reazione di sintesi dell'ammoniaca, provocandone una riduzione della produttività.

Si limita l'approfondimento di questo schema d'impianto non oltre quanto appena descritto, in quanto lo scopo di questo lavoro di tesi si sofferma alla sola produzione di idrogeno. Si intende quindi analizzare il processo mettendo in evidenza le apparecchiature che impattano maggiormente nel bilancio energetico complessivo, e che per questo motivo contribuiscono in maggior misura al calcolo delle emissioni.

1.1.2 Modellazione matematica del processo

Affinché l'impianto presentato venga descritto in modo sufficientemente rigoroso, è stato necessario sviluppare delle funzioni con le quali calcolare diverse grandezze da cui dipende lo svolgersi delle reazioni e dei processi coinvolti.

Calore specifico

Il calore specifico di ognuno dei componenti coinvolti è una grandezza indispensabile per determinare il carico energetico associato alle correnti del processo. In questo lavoro si è dunque determinato un metodo per stabilire in modo semplice e dinamico il valore del calore specifico, che consente di analizzare ove si necessita il calore scambiato nelle apparecchiature che verranno studiate più nel dettaglio in seguito.

Come riportato dal Coulson&Richardson's [5], il calore specifico a pressione costante può essere espresso con una relazione semi-empirica polinomiale di terzo grado, la quale è una funzione della temperatura:

$$c_p = c_0 + c_1T + c_2T^2 + c_3T^3$$

Per ogni componente coinvolto nel processo quindi, sono stati calcolati ognuno di questi quattro coefficienti per interpolazione, per poi sostituirli nella relazione precedente.

Si è seguita la strategia illustrata di seguito:

1. Mediante il software *Aspen Plus V10*, si sono svolte delle simulazioni per stabilire il valore del calore specifico a diversi valori di temperatura

2. Mediante il software MATLAB®, si è scritta una funzione in cui i valori precedentemente determinati sono stati inseriti in dei vettori ed elaborati con il comando *polyfit*;
3. Si sono riportati su Excel i valori ottenuti ed è stata scritta una breve funzione che, dati in input il componente chimico di interesse e la temperatura, calcola secondo la definizione il valore del calore specifico.

Si riportano di seguito i valori dei coefficienti ottenuti da questa strategia:

Specie chimica	C ₀ [kJ/kmol K]	C ₁ [kJ/kmol K]	C ₂ [kJ/kmol K]	C ₃ [kJ/kmol K]
H ₂ O	3,17 E+01	2,67 E-03	1,04 E-05	-3,60 E-09
CH ₄	1,81 E+01	5,52 E-02	9,40 E-06	-9,97 E-09
CO	2,90 E+01	-3,03 E-03	1,21 E-05	-4,94 E-09
O ₂	2,57 E+01	1,24 E-02	-2,81 E-06	-4,84 E-09
N ₂	2,96 E+01	-5,57 E-03	1,38 E-05	-5,25 E-09
CO ₂	2,26 E+01	6,10 E-02	-3,92 E-05	9,74 E-09
H ₂	2,87 E+01	8,51 E-04	-1,24 E-07	8,03 E-09
CaO	7,95 E+01	-4,69 E-02	0,00 E-00	0,00 E+00
CaCO ₃	1,18 E+02	-6,14 E-02	1,00 E-04	0,00 E+00

Tabella 1.1: coefficienti per il calcolo del calore specifico

Entalpia di reazione

La necessità di modificare e confrontare diverse condizioni operative ha richiesto la valutazione dell'entalpia delle molte reazioni che interessano il processo. Conoscere la corretta entalpia consente di calcolare il carico termico delle apparecchiature e, quindi, la quantità di combustibile da impiegare, in modo da determinare le emissioni associate ad ognuna delle operazioni che compongono il processo.

Come riportato dal Coulson&Richardson's, l'entalpia di una reazione ad una temperatura qualsiasi si può calcolare come:

$$\Delta H_{reazione}(T) = \Delta H_{reazione}^{298K} + \sum_i v_i \Delta H_i(T)$$

L'entalpia di reazione in condizioni standard è un'informazione facilmente reperibile in letteratura, pertanto l'unica complicazione in questo caso è rappresentata dal calcolo del secondo termine dell'equazione precedente. In generale, per l'*i-esimo* generico componente, la variazione di entalpia ad esso associato si determina come:

$$H_i(T) = \int_{T_0}^{T_1} c_{p,i} dT$$

Come spiegato nel paragrafo precedente, il calore specifico viene espresso come una funzione polinomiale funzione della temperatura, la quale è facilmente integrabile una volta determinati i coefficienti numerici. Si può esprimere quindi come segue:

$$H_i(T) = c_{0,i}(T_1 - T_0) + \frac{c_{1,i}}{2}(T_1^2 - T_0^2) + \frac{c_{2,i}}{3}(T_1^3 - T_0^3) + \frac{c_{3,i}}{4}(T_1^4 - T_0^4)$$

dove viene posto T_1 come la temperatura alla quale la reazione si sta svolgendo, T_0 pari alla temperatura ambiente.

Infine, è stata implementata la formula estesa in una funzione di Excel, in modo che fosse agevolmente calcolato il valore dell'entalpia di reazione fornendo in input la temperatura e l'indicazione di quale reazione si stia considerando

Risoluzione numerica del processo

L'analisi dei processi chimici esposti in questo lavoro di tesi ha richiesto l'applicazione di metodi matematici che ne descrivessero il comportamento. Particolare attenzione, ad esempio, è stata posta nella simulazione dei reattori, in cui molteplici reazioni avvengono contemporaneamente. Tuttavia, la risoluzione algebrica delle equazioni cinetiche, è molto complicata in quanto funzioni di numerose variabili. Per poter simulare in modo quanto più dettagliato possibile queste apparecchiature, è stato implementato un metodo numerico che permettesse di considerare contemporaneamente e in modo semplice tutte le reazioni coinvolte, descrivendone l'avanzamento come funzione delle condizioni puntuali del reattore. In questo modo si è potuto stabilire con precisione la conversione di ogni componente e il calore che queste producono, permettendo di progettare un design dei suddetti reattori e del processo in generale.

È stato utilizzato il metodo di Eulero esplicito, metodo iterativo del primo ordine, per risolvere le equazioni cinetiche:

$$\begin{cases} y_{n+1} = y_n + h \Delta t \\ y_0 = y^* \end{cases}$$

Per come è stato impostato il problema, la variabile y_n rappresenta la portata massica di un componente, y^* rappresenta la condizione iniziale in ingresso ad un reattore. Informazioni più dettagliate verranno espone in seguito

1.1.3 Compressione dei reagenti

Sebbene ogni sito produttivo possa avere delle esigenze particolari che comportano l'adozione di strategie ogni volta diverse, lo Steam Reforming è ormai un processo molto consolidato. Una tra le prime operazioni che viene eseguita e che è rilevante dal punto di vista energetico è la compressione dei principali reagenti che partecipano alle reazioni di reforming, ovvero il vapore, il gas naturale e l'aria. Nonostante, infatti, l'equilibrio della reazione si sposterebbe verso i prodotti desiderati se condotta a bassa pressione, comunemente si sceglie di aumentare la pressione sia in vista dell'uso a cui il syngas è destinato (la produzione di ammoniaca, ma anche per altre applicazioni sono richieste alte pressioni), sia perché comprimere il syngas per il trasporto o lo stoccaggio è più dispendioso di quanto non sia comprimere i reagenti. In questo lavoro si è supposto di svolgere il processo ad una pressione di 35 bar [6], la quale rappresenta un valore mediano tra quelli solitamente riportati in letteratura.

I calcoli per determinare il consumo energetico di questa operazione seguono la procedura illustrata dal Chemical Engineering Design (Volume 6) [7]. Il lavoro richiesto per eseguire la compressione di un gas è dato dalla seguente formula:

$$-W = Z \frac{RT_1}{M} \frac{n}{n-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{n-1/n} - 1 \right]$$

Si fa notare che nella precedente espressione si è posto:

- $Z =$ *fattore di compressibilità (unitario per gas ideali)*
- $R = 8,314 JK^{-1}mol^{-1}$, *costante univernale dei gas*
- $M =$ *peso molecolare del gas*
- $P_1, P_2 =$ *rispettivamente pressione in ingresso, uscita*
- $T_1 t =$ *temperatura in ingresso*

L'utilizzo della formula precedente richiede inoltre di determinare i seguenti parametri:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_p - R}$$

$$m = \frac{\gamma - 1}{\gamma E_p} \text{ valido per compressione}$$

$$n = \frac{1}{1 - m}$$

Essendo una compressione politropica, il parametro E_p rappresenta l'efficienza del compressore che è stata determinata secondo la seguente espressione come riportato in letteratura [8]:

$$E_p = 0,61 + 0,03 \ln \dot{q} \text{ con } [\dot{q}] = ft^3/min$$

tale che il lavoro reale da dover impiegare sia determinabile come:

$$W_{reale} = -\frac{W}{E_p}$$

Al fine di ridurre quanto più possibile il consumo elettrico dei compressori, si suppone per gli impianti che si prenderanno in analisi di realizzare due stadi di compressione intervallati da una refrigerazione. Il lavoro finale è quindi la somma dei lavori dei due stadi di compressione.

1.1.4 Sezione di reforming: Reforming Primario e Secondario

I reattori in cui si svolgono le reazioni di reforming del metano rappresentano sicuramente una delle sezioni principali di un impianto. La loro importanza dipende sia dal ruolo che questi ricoprono, sia per le severe condizioni operative in cui operano. Il design di questi reattori è quindi fondamentale poiché, dal loro funzionamento, dipendono fortemente il bilancio energetico e quindi le emissioni dell'intero processo. Il primo reattore di reforming richiede delle temperature molto elevate, comunemente attorno ad 800°C [9]. Tali temperature vengono raggiunte acquisendo il calore necessario all'avanzamento della reazione direttamente dalla combustione di metano (non alimentato direttamente del reattore ma che comunque rientra in un'analisi del ciclo vita). Per queste ragioni una tipica configurazione reattoristica è quella della fornace: i reagenti vengono alimentati in lunghi tubi sottili che consentono all'interno il raggiungimento di una temperatura uniforme nella direzione assiale, all'esterno vengono disposti dei *burner* in modo da mantenere il profilo di temperatura costante anche lungo la direzione assiale.

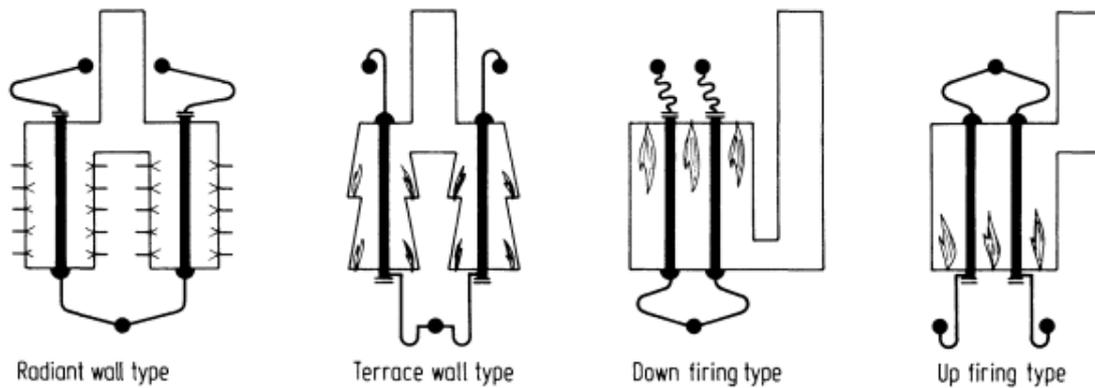


Figura 1.3: Configurazioni impiantistiche del Reforming Primario

Il Secondo Reformer ha una configurazione differente dal primo, ed è costituito essenzialmente da un letto catalitico alimentato con i prodotti provenienti dal reattore con una corrente d'aria. Quest'ultima ha lo scopo, in primo luogo, di favorire l'equilibrio della reazione attraverso l'ossidazione del metano non convertito, ma soprattutto quella di introdurre nel processo la precisa quantità di azoto che, in relazione all'idrogeno che si prevede di produrre, rispetti la stringente condizione imposta dalla stechiometria della reazione di sintesi dell'ammoniaca.

La simulazione di questi reattori è consistita principalmente nell'analisi della cinetica delle reazioni coinvolte riportate di seguito [10][11]:



Si sono supposte inoltre valide le seguenti ipotesi:

- Qualunque reazione al di fuori di quelle menzionate è trascurabile per via delle cinetiche molto più lente;
- La fluidodinamica segue un modello a pistone ideale;
- *Reformer Primario* isoterma, *Reformer secondario* adiabatico;
- Si assume un rapporto $CH_4/vapore = 3$ per poter trascurare la formazione di coke e la conseguente disattivazione del catalizzatore;
- Tempi di permanenza rispettivamente di 55ms nel Reformer Primario e 3ms nel Reformer Secondario che consentono di raggiungere conversioni usuali;
- Catalizzatore commerciale a base di Nichel [12];

Le equazioni di governo con cui è stato simulato il comportamento del *Reforming Primario* sono il bilancio di materia e un bilancio di calore:

$$\begin{cases} \frac{dm_i}{dt} = \rho_{cat} M M_i \dot{V} \sum_{j=1}^3 v_{ij} r_j \\ m_i(t=0) = m_i^0 \end{cases}$$

$$\frac{dQ_j}{dt} = \rho_{cat} \dot{V} (-\Delta H_j) r_j$$

Il pedice i si riferisce ad ogni componente che attraversa il reattore, il pedice j invece alle reazioni coinvolte. La condizione iniziale sul bilancio di materia indica la portata massica in ingresso al reattore (le portate decise in fase di design per i reagenti, portate nulla per i prodotti). Il bilancio di calore permette di determinare il calore che genera ogni singola reazione, e che deve poi essere complessivamente fornito ad ogni istante del reattore in modo da mantenere costante la temperatura mediante i *burner* che affiancano i tubi.

Come spiegato anche in precedenza, la soluzione analitica risulta molto complessa per via della interdipendenza di molte delle variabili e dalla dipendenza da grandezze che non compaiono implicitamente nell'equazione. È stato adottato dunque il metodo di Eulero esplicito per risolvere numericamente le equazioni:

$$m_{i,n+1} = m_{i,n} + \left[\rho_{cat} M_i \dot{V}_n \sum_{j=1}^3 v_{ij} r_{j,n} \right] \Delta t$$

$$Q_{j,n+1} = Q_{j,n} + \left[\rho_{cat} \dot{V}_n (-\Delta H_j) r_{j,n} \right] \Delta t$$

Il Reformer Secondario è stato simulato analogamente, tuttavia l'adiabaticità del reattore impone che il bilancio di materia e di calore devano necessariamente essere risolti simultaneamente. Il bilancio di calore si modifica come segue per descrivere la variazione della temperatura al suo interno:

$$\dot{m} \hat{c}_p \frac{dT}{dt} = \rho_{cat} \dot{V} \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j) r_j$$

Applicando il metodo di Eulero si ottiene la seguente espressione numerica:

$$T_{n+1} = T_n + \left[\frac{\rho_{cat} \dot{V}_n}{\dot{m} \hat{c}_{p,n}} \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_{j,n}) r_{j,n} \right] \Delta t$$

1.1.5 Reattori di Water Gas Shift

A seguito dei due reattori di reforming, quello che si ottiene è una miscela composta prevalentemente da idrogeno e monossido di carbonio. La resa ad idrogeno può tuttavia essere aumentata conducendo la reazione (2), ovvero la reazione di *Water Gas Shift*, tramite cui il vapore residuo continuerà a reagire con il monossido di carbonio formando idrogeno. Essendo questa una reazione esotermica, necessita di essere condotta in condizioni differenti rispetto a quelle di reforming. Per questo motivo la corrente viene infatti inizialmente raffreddata e alimentata in primo luogo in un reattore denominato *HT WGS*, e successivamente ad un ulteriore raffreddamento i prodotti di quest'ultimo alimentati al *LT WGS*. Svolgendosi soltanto una reazione, il comportamento di questi reattori è stato simulato seguendo un approccio termodinamico, calcolando l'equilibrio che è possibile raggiungere con la seguente relazione [13]:

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right)$$

La strategia applicata prevede che, basandosi sulla concentrazione di *CO* che si desidera ottenere in uscita dal reattore, si calcoli la temperatura a cui si raggiunge la costante di equilibrio relativa alle concentrazioni che si vuole ottenere in uscita dal reattore. Conoscendo quindi la

temperatura in uscita e quanto la reazione è avanzata, ovvero quanto calore è stato generato, si può facilmente stabilire a quale temperatura è necessario raffreddare le correnti prima che entrino in ognuno dei due reattori risolvendo banalmente la seguente espressione:

$$\dot{m}\hat{c}_p(T_{out} - T_{in}) = (-\Delta H_{(2)}(T_{out}))(\dot{m}_{CO}^{in} - \dot{m}_{CO}^{out})$$

Si è scelto, in base alle scelte usuali che vengono descritte in letteratura, di realizzare una conversione del monossido di carbonio dell'85% nel *HT WGS*, che venisse poi spinta fino al 98,5% nel *LT WGS*.

Dal punto di vista della spesa energetica, condurre queste operazioni consiste nel rimuovere del calore e quindi non richiede l'impiego di un'ingente quantità energia, se non quella necessaria al funzionamento di pompe e compressori che muoveranno i fluidi con lo scopo di realizzare questi scambi di calore. Pertanto, la simulazione di questa sezione dell'impianto è stata condotta per mantenere un approccio critico e descrittivo del lavoro svolto, ma i consumi possono essere in prima approssimazione trascurati.

1.1.6 Rimozione dell'anidride carbonica

L'ultimo step che si è valutato rilevante ai fini dell'analisi energetica è la rimozione dell'anidride carbonica dalla corrente gassosa, in modo che questa contenga unicamente idrogeno e azoto nel giusto rapporto ed essere inviata nel loop di sintesi dell'ammoniaca. Esistono molte tecnologie che negli anni si sono sviluppate per adempiere a tale scopo; tuttavia, quella che ha prevalso industrialmente è l'adsorbimento con una soluzione acquosa di monoetanolammine (MEA), dato che mostrano un'elevata reattività con la CO_2 , dei costi contenuti e una buona stabilità termica.

Un semplice schema d'impianto appare come quello rappresentato in *Figura 1.4* [14].

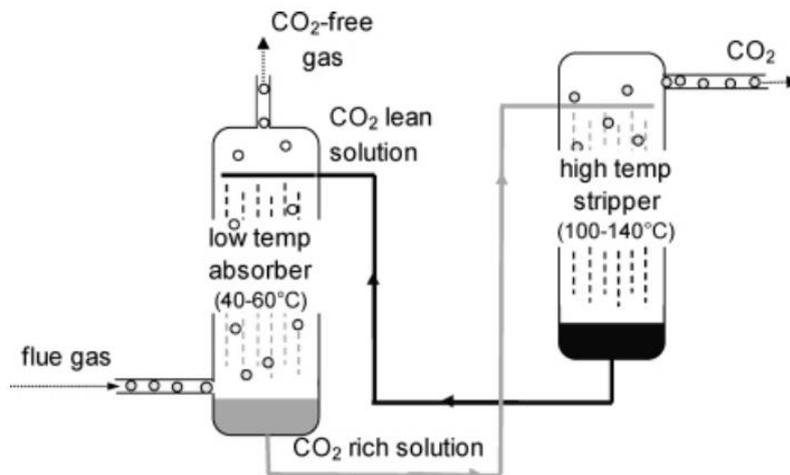
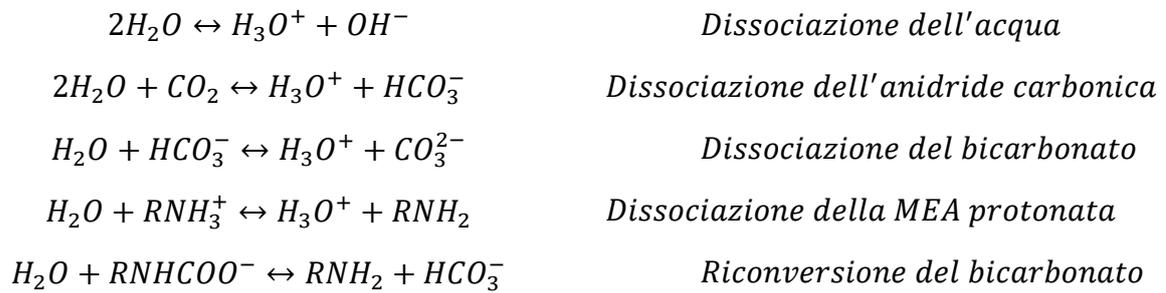


Figura 1.4: Schema impianto di rimozione di CO_2 con MEA

Il gas sporco è inviato nelle colonne in cui avviene l'adsorbimento insieme ad una soluzione di MEA al 30% in massa [15], in cui grazie all'elevata pressione di esercizio si rimuove facilmente fino al 95% della CO_2 presente. In seguito la soluzione ricca di CO_2 è inviata ad una colonna di stripping in cui, oltre a ridurre la pressione, viene fornito calore ad un reboiler per consentire la rigenerazione del sorbente.

L'adsorbimento della CO_2 segue un meccanismo al quanto complicato che include diverse reazioni, le quali si svolgono tra fasi diverse. In questo lavoro si considera il raggiungimento di

un equilibrio, garantito dalla legge di Henry. L'elevata reattività della MEA consente di rimuovere completamente l'anidride carbonica secondo le stechiometrie delle reazioni seguenti:



Considerando che le correnti contenente la soluzione di MEA siano energeticamente integrate tra loro, dal punto di vista della richiesta energetica di questa sezione dell'impianto l'unico contributo considerevole consiste nel fornire il calore necessario al *reboiler* della colonna di stripping, stimato in prima approssimazione pari alla variazione di entalpia associata al deassorbimento dell'anidride carbonica (da letteratura, circa $1,9 \text{ MJ/kg}_{CO_2}$).

1.2 Steam Methane Reforming per la produzione di idrogeno puro

Sebbene l'ammoniaca è una delle applicazioni maggiori dell'idrogeno, esistono comunque altri scopi per cui non è richiesto il syngas ma idrogeno ad elevate purezze. Anche in questi casi lo Steam Reforming si rivela essere il processo industriale che produce i volumi maggiori, confermandosi la tecnologia più diffusa. Per tener conto della restrizione sulla purezza quindi, lo schema proposto precedentemente subisce delle modifiche che vengono discusse di seguito.

1.2.1 Descrizione generale dello Steam Reforming

Nel complesso, lo schema dell'impianto non subisce molte variazioni, riconfermando le scelte progettistiche che erano già state compiute. La necessità di ottenere come prodotto unico al termine del processo solo idrogeno si traduce nel rimuovere l'azoto, che costituisce altrimenti il 25% del syngas ricavato. L'opzione più conveniente si dimostra essere quella di alimentare nel Reformer Secondario solo ossigeno, la cui portata è decisa in modo che dalla combustione si ottenga il calore necessario che garantisca una temperatura minima paragonabile a quella dello Steam Reforming tradizionale. In questo modo il suddetto reattore, anche in questo caso adiabatico, garantisce di raggiungere l'equilibrio termodinamico e la totale conversione del metano. Nello specifico, la quantità di ossigeno è stata dalla risoluzione del sistema che segue:

$$\begin{cases} \dot{n}_{O_2} = 2a\Delta\dot{n}_{CH_4} + \frac{b}{2}\Delta\dot{n}_{H_2} \\ \Delta\dot{n}_{CH_4}\Delta H_{CH_4}^{comb} + \Delta\dot{n}_{H_2}\Delta H_{H_2}^{comb} = \dot{n}_{tot}c_p(T_{pc})(T_{pc} - T_{in}) \end{cases}$$

La prima equazione rappresenta la quantità di ossigeno da alimentare, espressa in funzione delle quantità di metano e idrogeno che bruciano. Si noti la presenza dei due fattori "a" e "b", i quali indicano la percentuale di ossigeno che reagisce rispettivamente con il metano e l'idrogeno, calcolati in modo da riflettere il rapporto che esiste tra le concentrazioni di CH_4 e H_2 , ovvero:

$$a = \frac{\dot{n}_{CH_4}}{\dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{H_2}}$$
$$b = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{H_2}}$$

La seconda equazione rappresenta il bilancio di calore, che descrive come che il calore liberato dalla combustione di metano e idrogeno aumenti, dopo che la combustione ha avuto luogo ($pc=post\ combustion$), la temperatura dei reagenti fino ad una temperatura T_{pc} , che nel caso specifico di questo caso studio è stata posta circa pari a $1350^\circ C$.

Le variazioni nel funzionamento delle apparecchiature, che risente della modifica di tale portata, è stata studiata riproponendo lo stesso metodo già descritto nel caso studio precedente.

1.2.2 Produzione di ossigeno puro

Il metodo industrialmente più utilizzato per ricavare ossigeno ad elevate purezze, allo stato attuale dell'arte, consiste nell'uso dell'ASU (*Air Separation Unit*) [16]. Il processo prevede inizialmente una fase in cui l'aria atmosferica è sottoposta a delle compressioni multistadio, seguito dal passaggio attraverso degli scambiatori di calore multipli in cui viene effettuato un recupero energetico tra le stesse correnti del processo. La frazione che ne viene quindi liquefatta è sottoposta ad una distillazione criogenica. Il principio su cui si basa questo

processo, non a caso, è la differente temperatura di ebollizione di ossigeno e azoto. La distillazione viene realizzata mediante l'uso di due colonne, una ad alta pressione (tra 5 bar e 6 bar) e l'altra di bassa pressione (poco superiore ad 1 bar). Queste due colonne sono tra loro integrate, in quanto il condensatore della colonna a alta pressione è accoppiato al ribollitore della colonna a bassa pressione. Inoltre, prima che l'aria liquida venga alimentata nella colonna ad alta pressione, è inviata come fluido caldo nel ribollitore di questa stessa colonna. In questo modo è possibile ricavare ad elevate purezze sia l'ossigeno che l'azoto. Da come descritto quindi, il bilancio energetico del processo si vede essere totalmente soddisfatto, fatta eccezione dalla potenza elettrica richiesta dai compressori.

Si propone da letteratura l'impianto di liquefazione mostrato in *Figura 1.5*, denominato *Kapitza Liquefaction Cycle* [17], di cui si analizzeranno i consumi elettrici dei compressori per i motivi già spiegati.

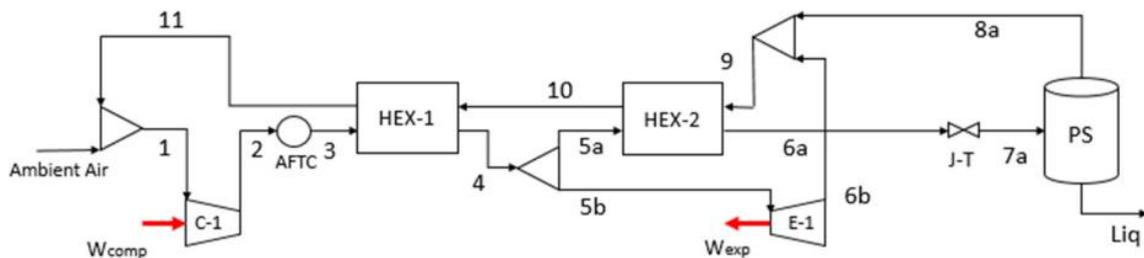


Figura 1.5: Kapitza Cycle per la separazione dell'aria

Questo ciclo prevede che l'aria prelevata dall'atmosfera venga miscelata con un ricircolo, compressa in *C-1* (simulato come una coppia di compressori interrefrigerati), e successivamente raffreddata ad temperatura prossima a quella ambiente nell'aftercooler *AFT*. La corrente passa quindi in dallo scambiatore di calore al alta temperatura *HEX-1*, in cui è raffreddata dal vapore ottenuto dal separatore di fase *PS*, per poi essere divisa in due flussi: un primo passa nel secondo scambiatore di calore *HEX-2* e poi espande per mezzo di una valvola *J-T* per l'effetto Joule Thomson, il secondo è fatto espandere in una turbina *E-1* per recuperare lavoro utile. In *PS* si realizza la separazione tra la fase liquida, inviata successivamente alle due colonne di distillazione, e il vapore usato per raffreddare negli scambiatori. Il vapore uscente da *E-1* e miscelato direttamente con quello uscente da *PS*, per essere poi riciclati entrambi insieme all'aria prelevata dall'ambiente. Si riportano di seguito i valori delle variabili in gioco che corrispondono ad una configurazione ottimale di massima resa di aria liquida a fronte del minimo lavoro richiesto dai compressori.

Variabile operativa	Valore ottimizzato
$P_{out\ C-1}$	40 bar
$T_{out\ AFT}$	30°C
Frazione Ricircolata	0,2
Resa Liquido	0,167
$P_{out\ J-T}$	1 bar
$P_{out\ E-1}$	1 bar
Minimo $\Delta T\ HEX-1$	5°C
Minimo $\Delta T\ HEX-2$	5°C

Tabella 1.3: Valori configurazione ottimale Ciclo Kapitza

1.3 Autothermal Reforming

1.3.1 Descrizione generale dell'Autothermal Reforming

L'Autothermal Reforming rappresenta una variante del tradizionale processo di Steam Reforming, la cui differenza consiste esclusivamente nel design della sezione di reforming. I due reattori di reforming del metano sono infatti sostituiti da un unico reattore, noto solitamente come *ATR* (*Autothermal Reformer*). Si veda per esempio la configurazione impiantistica mostrata in *Figura 1.6*, realizzata per la produzione di syngas costituito da idrogeno e monossido di carbonio [18]:

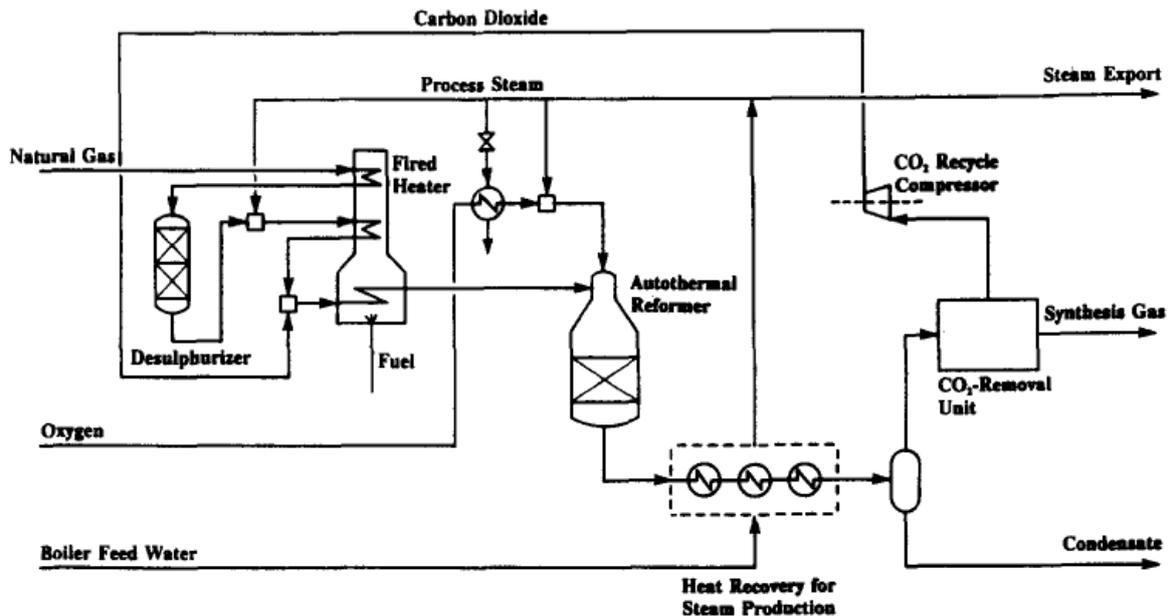


Figura 1.6: Schema d'impianto Autothermal Reforming

Anche in questo caso inoltre, il funzionamento ottimale di tale reattore prevede l'utilizzo di ossigeno come agente ossidante. Per questa ragione si prevede di includere un sistema ASU nel bilancio energetico relativo a tale caso studio, il cui funzionamento è simulato come descritto nel capitolo precedente.

1.3.2 Autothermal Reformer

Il concetto chiave che differenzia il funzionamento di questo tipo di reattore dall'uso di due diversi reformer è la possibilità di trasferire in modo diretto il calore della combustione ai reagenti, facendo avvenire la reazione di combustione all'interno del reattore stesso. Un importante vantaggio di un *ATR* quindi è quello di avere una maggiore efficienza energetica, permettendo di soddisfare l'autotermicità del reattore impiegando meno combustibile di quanto normalmente ne verrebbe richiesto per consentire alle reazioni di reforming di progredire. L'autotermicità del reattore *ATR* viene teoricamente raggiunta quando il calore netto delle reazioni che si svolgono al suo interno è nullo, ovvero quando è soddisfatta la seguente relazione [19]:

$$\sum_i v_i H_i(T) = 0$$

Oltre a quella precedente, vengono considerate valide le stesse ipotesi già fatte per simulare il comportamento del Reformer Primario e Secondario. In particolare si sottolinea che si è considerata la stessa cinetica per le reazioni di reforming che si svolgono nel letto catalitico, mentre la combustione del metano è stata invece considerata istantanea e non influenzante le reazioni di reforming.

Per realizzare questa operazione viene dunque utilizzato un reattore specifico, che nonostante abbia alcune similitudini con il Refromer Secondario del processo classico, presenta comunque delle accortezze tecniche specifiche per lo scopo che deve svolgere [20].

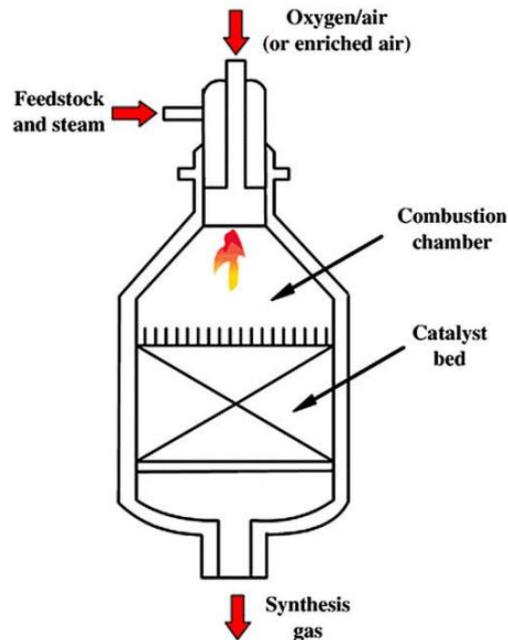


Figura 1.7: Configurazione impiantistica Autothermal Reformer

Si distinguono tre principali sezioni distinte:

- Il *burner*, l'elemento chiave che provvede al mixing dei reagenti in modo da raggiungere un regime turbolento di fiamma e minimizza la possibilità di formazione di hotspot. La temperatura di fiamma raggiunge temperature molto elevate, intorno ai 2000°C.
- La *camera di combustione* è la zona in cui il metano e l'ossigeno gradualmente bruciano, ma si assiste anche lo svolgersi, anche se limitato, delle reazioni di reforming in fase omogenea.
- Il letto catalitico è la zona in cui ha effettivamente luogo la conversione del metano, seguendo la cinetica eterogena data dal catalizzatore. All'inizio del letto catalitico si stima che la temperatura dei reagenti vari tra 1100-1400°C.

Facendo riferimento ad un'alimentazione che supponga 1 kmol/s di metano, le quantità di ossigeno e vapore sono state determinate risolvendo il seguente sistema:

$$\begin{cases} \dot{n}_{O_2} = 2\Delta\dot{n}_{CH_4} \\ \Delta\dot{n}_{CH_4}\Delta H_{CH_4}^{comb} = \dot{n}_{tot}c_p(T_{pc} - T_{in}) \\ \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4}} = 3 \text{ (riferito alle condizioni di post combustione)} \end{cases}$$

La prima equazione si riferisce banalmente al bilancio stechiometrico della combustione, in modo da esprimere la quantità di ossigeno da alimentare in funzione della variazione di metano

che brucia. La seconda equazione rappresenta il bilancio di calore, per cui i reagenti nelle condizioni di post combustione raggiungano una temperatura sufficientemente alta per consentire la totale conversione del metano residuo. Il valore di T_{pc} in questo specifico caso studio è stato posto pari a circa 1300°C. La terza equazione esprime la necessità di mantenere, in seguito allo svolgimento della reazione di combustione, un rapporto minimo tra il vapore e il metano residuo tale da impedire la formazione di coke e la disattivazione del catalizzatore. Dalla risoluzione del sistema si è determinato che, all'ingresso del reattore, si debbano assumere i seguenti rapporti tra i reagenti per poter garantire le restrizioni appena discusse:

$$\frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{CH_4}} = 0,35$$

$$\frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4}} = 2,125$$

1.4 Analisi dei consumi energetici e delle emissioni specifiche dello SR

L'analisi di questi processi ha fornito i valori di energia che, mediamente, si suppone possa richiedere un impianto di Steam Reforming per la produzione di idrogeno. Si intende dunque confrontare, in relazione alla produttività di idrogeno ottenuta per ogni caso studio, quale tra questi possa essere il più attraente in un'ottica di efficienza energetica, garantendo il minore impatto ambientale possibile. Come ogni complesso industriale, le forme di energia richieste sono molteplici. In questa analisi ne sono state considerate essenzialmente due tipi: energia elettrica ed energia termica.

1.4.1 Richiesta di energia termica dello Steam Reforming

L'energia termica è senza dubbio la forma primaria di energia indispensabile in qualunque processo chimico, tramite cui si manipolano molte delle variabili che vengono decise durante le fasi progettuali. In base alle necessità tecniche e alle temperature che si ha necessità di raggiungere, esistono diversi modi per veicolare tale tipo di energia, diversi dei quali si utilizzano per realizzare anche i casi studio proposti precedentemente.

Le richieste energetiche prese in considerazione, ai fini della valutazione energetica e ambientale per ognuna delle varianti di Steam Reforming presentate, sono quelle che interessano le seguenti apparecchiature:

- *Reboiler della colonna di stripping*, con cui si rigenera il solvente che consente di separare la CO_2 dal syngas. La cospicua portata di anidride carbonica (stimata circa del 15% per ogni caso studio), unita all'entalpia di deassorbimento della CO_2 , ha come conseguenza che il calore richiesto dal reboiler in questione sia una tra le maggiori spese termiche dell'impianto. I reboiler, che richiedono una temperatura attorno $140^\circ C$ per funzionare appropriatamente, sono serviti con vapore di bassa pressione, che viene realizzato mediante l'uso di caldaie alimentate con metano. Come mostrato dal grafico, si è stimata una domanda leggermente inferiore a $12 MJ_{th}/kg_{H_2}$ per ogni caso analizzato.
- *Reformer Primario*: poiché vengono svolte principalmente reazioni fortemente endotermiche, l'elevata temperatura che deve essere sostenuta al suo interno richiede direttamente l'impiego di gas naturale, in modo che il calore sia trasferito senza l'utilizzo di vettori terzi ai reagenti. Fatta eccezione per il processo di ATR, i reattori in questione hanno richiesto non meno di $21,5 MJ_{th}/kg_{H_2}$.

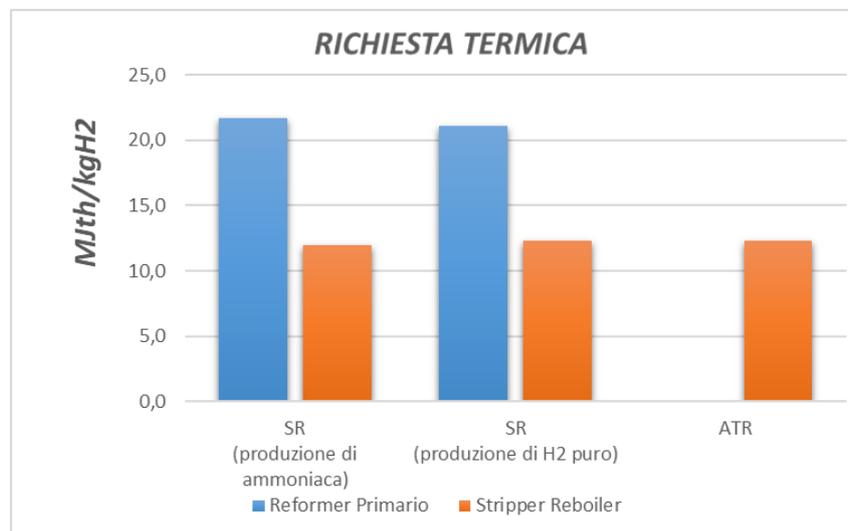


Figura 1.8: Richiesta termica dei processi di Steam Reforming

È stato ignorato da questo tipo di analisi il calore necessario al preriscaldamento dei reagenti. Sebbene anche questi devano essere riscaldati ad alte temperature, si suppone tale scopo venga raggiunto realizzando un'integrazione energetica che impieghi in modo utile il calore trasportato dai fumi caldi del Reformer Primario. In questo modo non viene richiesto l'uso di ulteriore combustibile e di fatto questa operazione non grava quindi sul bilancio energetico.

1.4.2 Richiesta di energia elettrica dello Steam Reforming

L'energia elettrica è ovviamente indispensabile per permettere il funzionamento di tutte le apparecchiature di ogni impianto chimico. Tuttavia, non tutte le apparecchiature hanno consumi paragonabili, poiché alcune tra queste richiedono una potenza elettrica di gran lunga superiore ad altre che possono quindi, almeno in prima approssimazione, essere trascurate nel bilancio energetico. Per quanto riguarda il lavoro svolto, essendo lo Steam Reforming un processo svolto ad alta pressione, i maggiori consumi elettrici riguardano il lavoro speso dai compressori dei reagenti gassosi, ovvero:

- Compressione del metano primario, usato cioè come reagente. Si noti come la potenza richiesta per la compressione del metano, avendo simulato ognuno dei casi proposti supponendo di alimentare la stessa quantità pari ad 1 kmol/s, in modo da facilitarne il confronto, è circa costante e poco inferiore a $2,5 \text{ MJ}_e/\text{kg}_{\text{H}_2}$. Questo dato è coerente con l'effettiva produttività di idrogeno, la quale non varia molto in base al processo impiegato dato che in ogni caso si assiste alla totale conversione dei reagenti in idrogeno.
- Compressione dell'agente ossidante. Nel caso di produzione finalizzata alla sintesi di ammoniaca, l'agente ossidante è l'ossigeno prelevato direttamente dall'aria. Essendo coinvolto dunque nella compressione anche l'azoto, non stupisce che il consumo sia in questo caso molto maggiore rispetto agli altri casi, pari circa a $3,5 \text{ MJ}_e/\text{kg}_{\text{H}_2}$. Nei restanti due casi infatti, la richiesta di solo ossigeno riduce di molto la portata in ingresso ai compressori, riducendo la spesa elettrica a non più di $1 \text{ MJ}_e/\text{kg}_{\text{H}_2}$.
- Il sistema di separazione dell'aria (ASU), che interessa solo i processi che vedono alimentato solo ossigeno come agente ossidante. Anche la separazione dell'aria nei suoi componenti infatti necessita del raggiungimento di alte pressioni e quindi dell'uso di compressori che consumano una potenza elettrica molto sensibile alla portata di ossigeno puro prodotto. Nei casi proposti si vede un consumo di $7,7 \text{ MJ}_e/\text{kg}_{\text{H}_2}$ e $11,4 \text{ MJ}_e/\text{kg}_{\text{H}_2}$ circa, rispettivamente per lo SR e l'ATR.

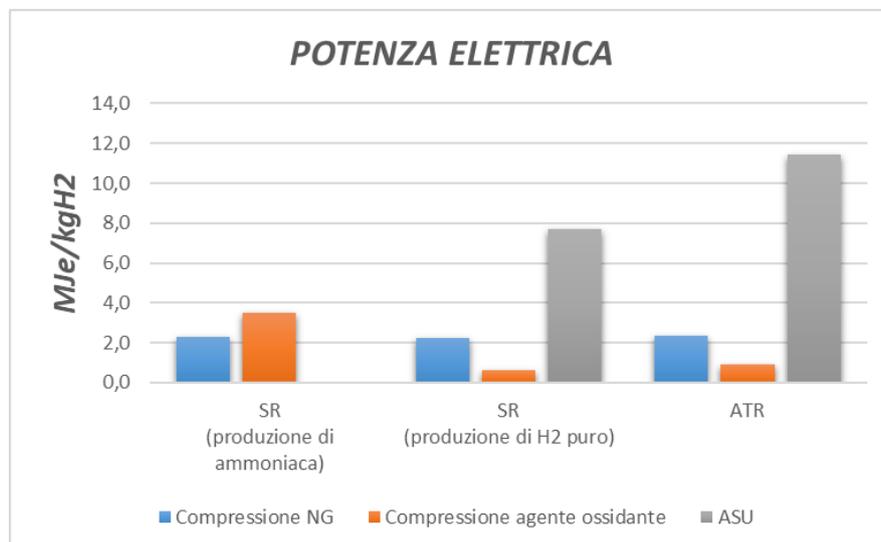


Figura 1.9: Potenza elettrica richiesta dai processi di Steam Reforming

Le operazioni trascurate in questa analisi riguarda il consumo associato al pompaggio dei liquidi e la produzione di vapore ad alta pressione. Quest'ultimo infatti è stato ottenuto impiegando solo energia termica, poiché la pressurizzazione è avvenuta sull'acqua in forma liquida e, solo in seguito, è stato realizzato il cambio di fase.

Nell'ottica di condurre un'analisi sull'impatto ambientale associato alla produzione di idrogeno, la scelta di valutare il consumo dell'energia elettrica è stata presa in ragion del fatto che, attualmente, questa dipenda ancora dall'uso di fonti energetiche di natura fossile. La produzione di energia elettrica su larga scala è di fatto realizzata attraverso impianti di cogenerazione a ciclo combinato. Il funzionamento di tale tipo di impianti, basato sull'impiego di gas naturale, consiste essenzialmente di trasformare l'energia termica dei gas esausti della combustione in energia elettrica attraverso la loro espansione in delle turbine. Tenendo conto quindi di un'efficienza μ pari al 50%, si è determinato l'ammontare di gas naturale che viene consumato per ottenere quell'energia come segue:

$$\dot{n}_{CH_4} = \frac{MW_e}{\mu \Delta H_{CH_4}^{comb}}$$

1.4.3 Analisi delle emissioni specifiche di anidride carbonica dello Steam Reforming

La valutazione della richiesta energetica, qualsiasi sia la natura stessa dell'energia stessa, culmina inevitabilmente quindi nella valutazione della domanda di gas naturale richiesto affinché il processo possa essere svolto. L'aspetto chiave di questa analisi è dunque quello di determinare le emissioni di anidride carbonica dei processi presi in analisi. In questo modo è possibile non solo conoscere l'impatto ambientale associato ad ognuna delle tipologie di impianto proposte, ma valutare il contributo che ognuna delle maggiori operazioni svolte ha rispetto al totale, permettendo di valutare su quale aspetto ha maggior rilevanza intervenire. Le emissioni di CO₂ specifiche riferite alla produttività di idrogeno, denotate come "ES" d'ora in avanti, sono state calcolate tenendo in considerazione la stechiometria di combustione del metano come segue:

$$ES = \frac{44 \dot{m}_{CH_4}}{16 \dot{m}_{H_2}} \left[\frac{kg_{CO_2}}{kg_{H_2}} \right]$$

Inoltre, nella valutazione delle emissioni, non è stata considerata solo la CO₂ che deriva dall'impiego di metano usato come fluido di servizio, ma anche quella che si ottiene come conseguenza dello svolgersi delle reazioni di reforming e che viene poi separata dal syngas.

Dai dati raccolti si nota come, almeno nel complesso, i tre processi siano in realtà abbastanza analoghi tra loro, avendo un valore di emissioni di circa $9 \text{ kg}_{CO_2}/\text{kg}_{H_2}$. La compressione dei reagenti appare essere la spesa minore tra quelle considerate, tale da rappresentare al massimo il 7% dell'anidride carbonica generata dal processo nel caso di Steam Reforming per la produzione di ammoniaca. Il vantaggio ottenuto nell'ATR di non dover utilizzare metano come fluido di servizio per riscaldare dall'esterno il reattore, consente di eliminare una percentuale di emissioni che invece costituisce circa il 13% nello Steam Reforming classico. Tuttavia la necessità di alimentare solo ossigeno, e quindi l'inclusione nel processo di un impianto ASU, introduce un'ulteriore quota di CO₂ che compensa quel vantaggio. In ogni caso, si nota come la quota maggiore è dovuta alla conversione del metano stesso, che varia tra il 67,5% per lo Steam Reforming per la produzione di idrogeno puro, e il 74% per l'ATR.

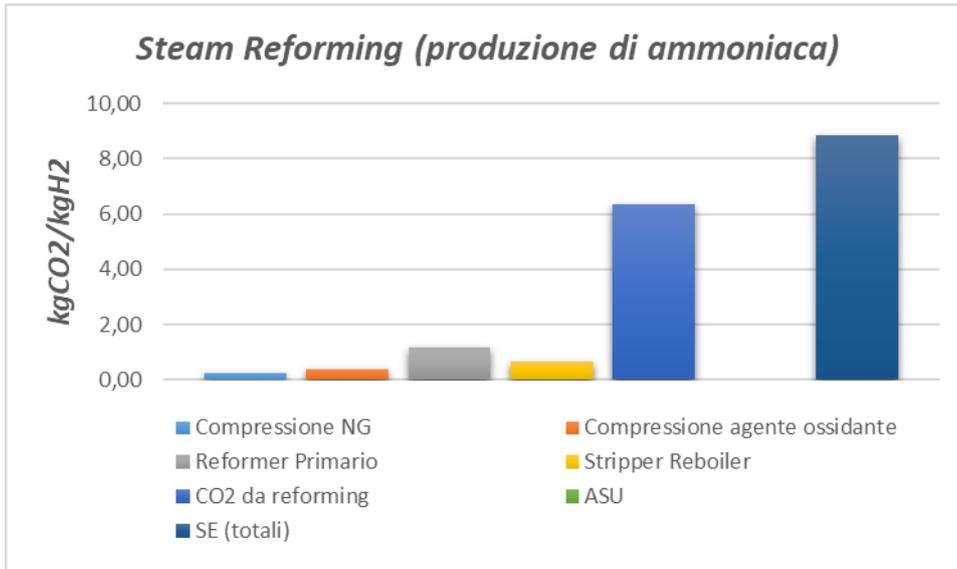


Figura 1.10: Emissioni specifiche dello SR per la produzione di ammoniaca

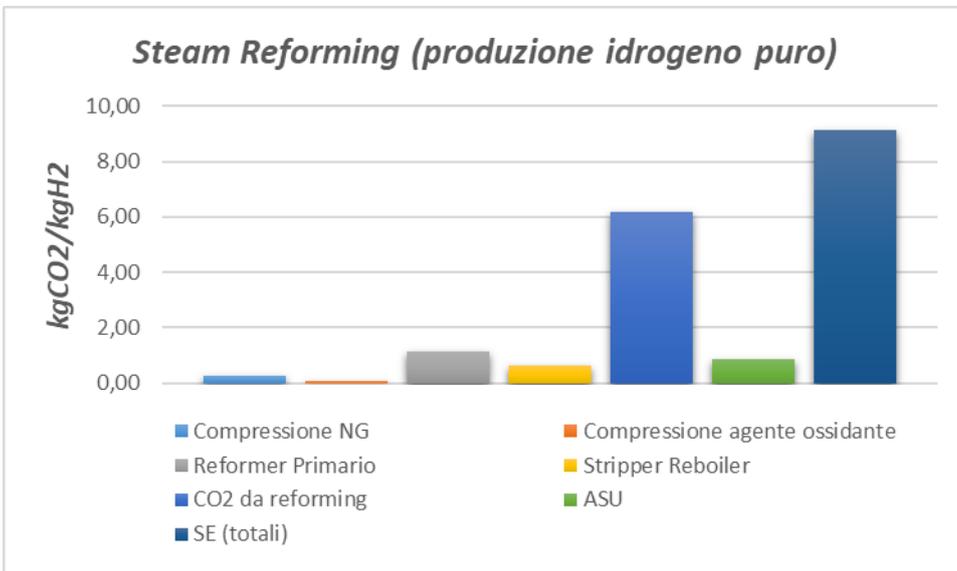


Figura 1.11: Emissioni specifiche dello SR per la produzione di idrogeno puro

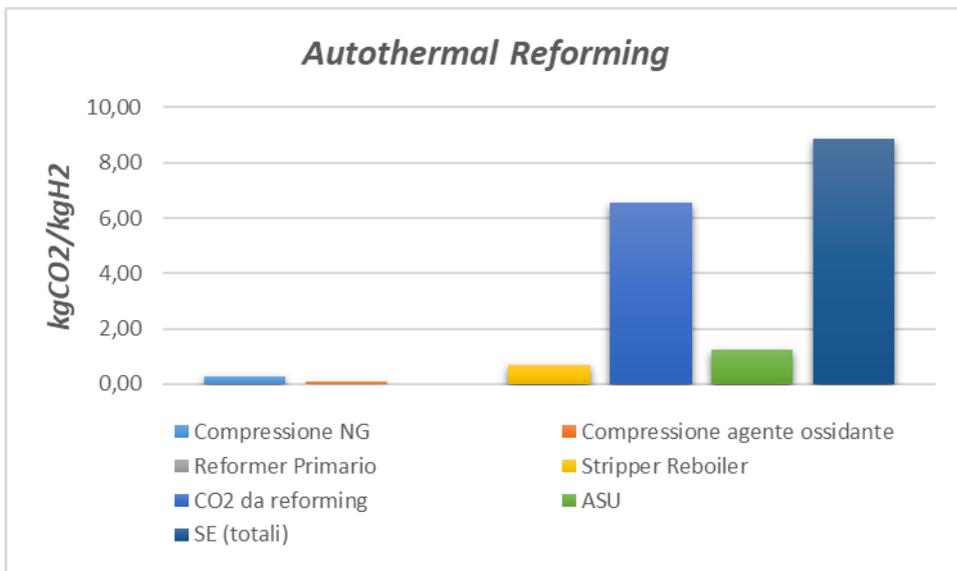


Figura 1.12: Emissione specifiche dell'ATR

1.4.4 Dipendenza delle emissioni dalle rinnovabili

I dati esposti fin'ora rappresentano uno scenario che considera l'impiego delle sole fonti fossili per la produzione di energia. È d'interesse quindi valutare la dipendenza delle emissioni di CO₂ al variare della percentuale di energia rinnovabile della rete, in modo da chiarire in quale misura possano rappresentare una valida opzione per il mitigamento dell'impatto ambientale dei processi presi in considerazione fin'ora.

Come riportato dal Consiglio dell'Unione Europea [21], il mix energetico dei paesi membri dell'UE dipende da molti fattori: condizioni geografiche, disponibilità di risorse naturali, struttura economica e politica. Tuttavia, l'obiettivo di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050 ha spinto verso lo sviluppo di energia rinnovabile. Non è un caso infatti che negli ultimi 20 anni la quota di rinnovabili è aumentata in media dal 16%, nel 2004, fino a quasi il 40% nel 2022.



Figura 1.13: Produzione netta di energia elettrica dell'UE per tipo di combustibile (2022)

In particolare, l'Italia si pone nella media europea con una percentuale di rinnovabili del 37%. Il paese che maggiormente dispone di energia rinnovabile invece è il Lussemburgo, che dispone del 93% di energia rinnovabile.

Si intende quindi confrontare rispetto allo scenario che non include le fonti rinnovabili, quello che riguardano l'ipotetica costruzione degli impianti di produzione di idrogeno in Italia (attuale media europea) e in Lussemburgo (scenario migliore per l'ambiente). Poiché gli unici contributi che variano sono quelli interessati dal consumo di energia elettrica, si nota che la diminuzione delle emissioni sono molto modeste. Anche nel caso più favorevole, ovvero il Lussemburgo, si riporta una riduzione delle emissioni di CO₂ al più del 17% per l'ATR, mentre in Italia si limita a quasi il 7%. Il caso di Steam Reforming per produrre ammoniaca invece è quello che ne viene meno affetto, con una riduzione inferiore del 3% in Italia, e del 7% in Lussemburgo.

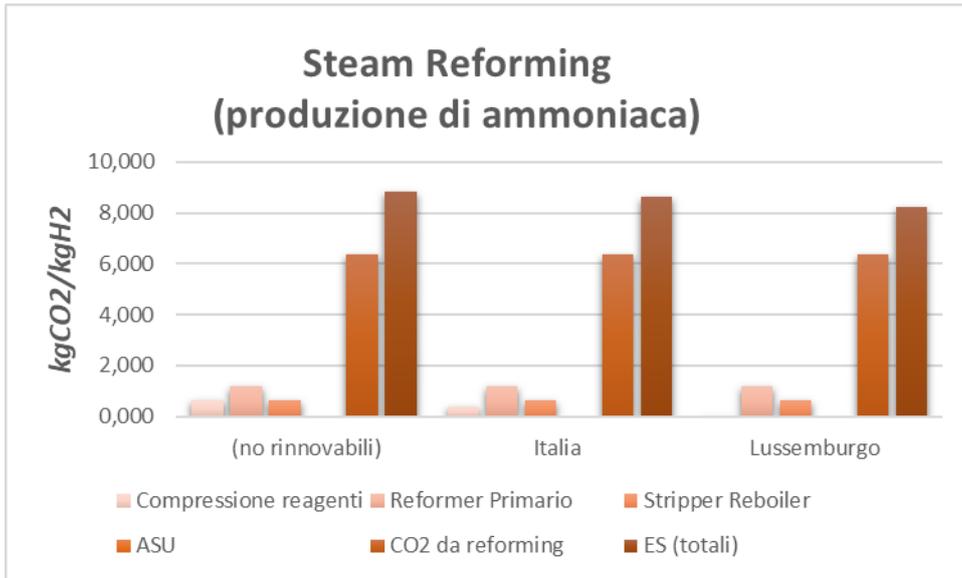


Figura 1.14: Confronto scenari di SR per la produzione di ammoniaca

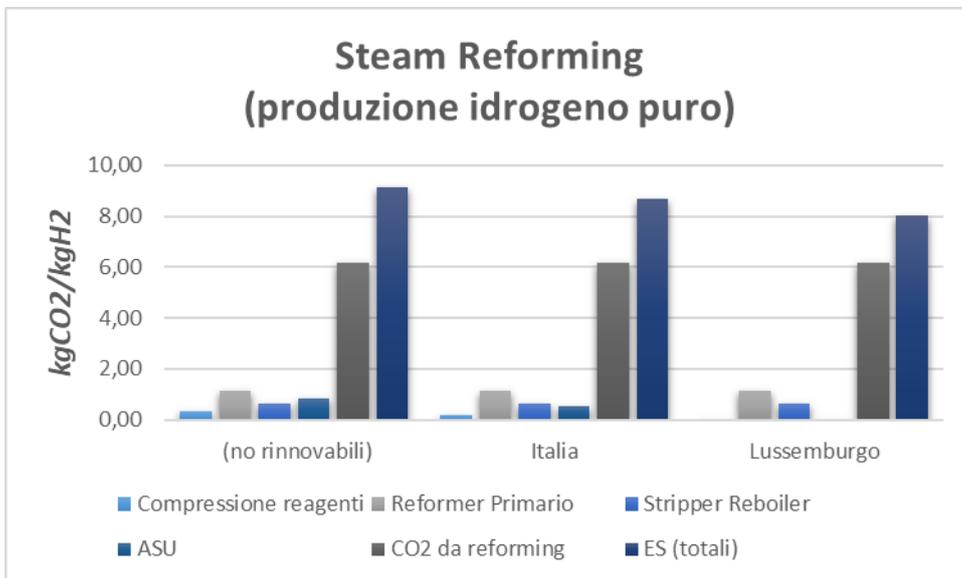


Figura 1.15: Confronto scenari di SR per la produzione di idrogeno puro

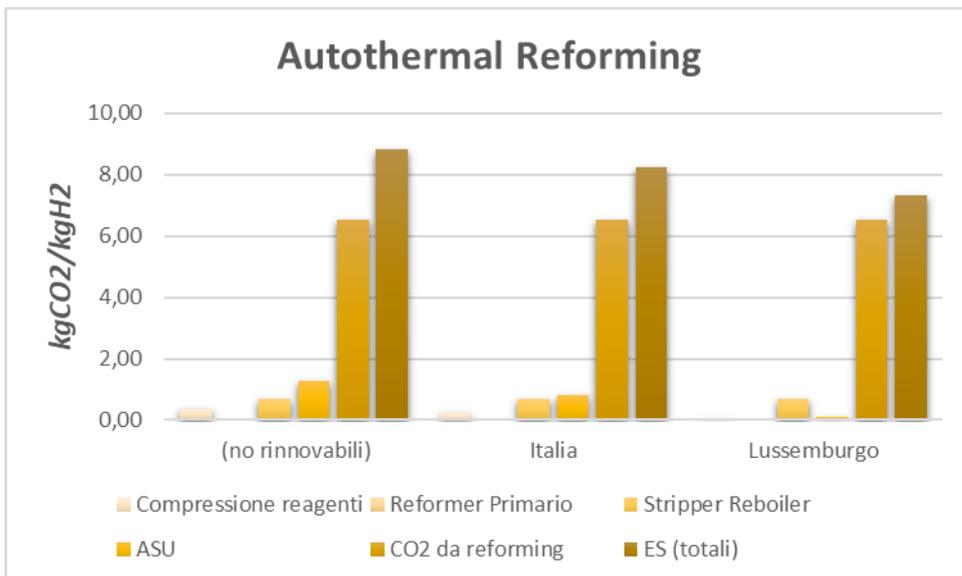


Figura 1.16: Confronto scenari di ATR

2. IDROGENO VERDE: PRODUZIONE DA ELETTROLISI

In vista di un futuro in cui il settore industriale sia sempre meno dipendente dalle risorse fossili, tale da garantire i livelli di ecosostenibilità che consentano quindi il rispetto e la preservazione dell'ambiente, l'elettrolisi si pone come una tecnologia che sta progressivamente richiamando l'attenzione. Si presenta infatti come una valida alternativa alla produzione di idrogeno, poiché si basa essenzialmente sulla separazione degli atomi che costituiscono l'acqua, che è una risorsa ampiamente disponibile in natura, conveniente dal punto di vista economico e con un impatto ambientale praticamente nullo.

Inoltre, l'idrogeno prodotto mediante l'elettrolisi rappresenta un metodo di stoccaggio dell'energia elettrica. Solitamente infatti, l'elettrolisi viene condotta utilizzando l'energia elettrica ottenuta a partire da fonti rinnovabili come l'eolico o il solare. Essendo però queste intermittenti per loro stessa natura, nei momenti in cui si verifica una sovrapproduzione di energia rinnovabile che non può essere immessa nella rete, questa viene reindirizzata per servire una cella elettrolitica. L'idrogeno così prodotto da quell'energia, che sarebbe stata altrimenti sprecata, costituisce un approvvigionamento energetico più affidabile e flessibile, che può essere utilizzata all'occorrenza anche per sopperire alla variabilità delle stesse fonti rinnovabili. Nonostante tutti i vantaggi elencati però, si stima che solo il 4% della domanda di idrogeno mondiale venga prodotta mediante elettrolisi. Si intende dunque valutare, mediante delle semplici considerazioni, la fattibilità di tale possibile via di produzione d'idrogeno e indagare in quale ambito e in quale misura possa rappresentare un'alternativa rispetto all'attuale stato dell'arte della produzione e dello sfruttamento energetico delle risorse fossili.

2.1 Panoramica sulle tecniche di elettrolisi

L'elettrolisi è il processo per cui, svolgendo la conversione elettrochimica dell'acqua, si ottengono come prodotti ossigeno e idrogeno di alta qualità, ovvero con una purezza molto prossima al 100%. La reazione netta che viene condotta è:

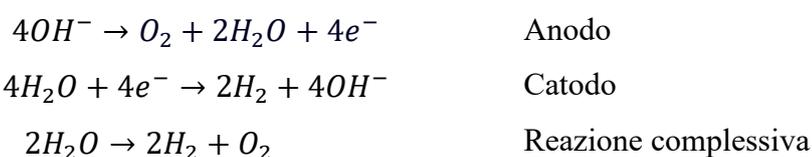


Ci si serve di un'apparecchiatura chiamata cella elettrolitica, in cui si fa scorrere della corrente elettrica per favorire la reazione non spontanea di scissione dell'acqua. Al suo interno è presente una soluzione elettrolitica nella quale sono immersi due elettrodi: al catodo, dotato di carica negativa, si ottiene la riduzione dell'idrogeno; all'anodo, dotato di carica positiva, si ha l'ossidazione a cui consegue la formazione dell'ossigeno.

Esistono diversi modi con cui è possibile svolgere l'elettrolisi, tuttavia quelli consolidati con cui è possibile ottenere importanti volumi di idrogeno sono l'elettrolisi alcalina dell'acqua (*AWE*) e l'elettrolisi con una membrana polimerica (*PEM*).

2.1.1 Elettrolisi dell'acqua alcalina (*AWE*)

L'*AWE* [22] è stata la prima tecnica brevettata con cui è stata realizzato l'elettrolisi dell'acqua, non sorprende dunque che sia anche quella maggiormente consolidata e diffusa a livello commerciale. Le singole reazioni che compongono l'intero processo sono:



Uno dei principali vantaggi di questa tecnologia, che ne ha permesso la diffusione, è la natura economica. Il prezzo per realizzare una cella *AWE* infatti è relativamente contenuto poiché gli elettrodi non richiedono l'impiego di metalli nobili, ma sono realizzati con metalli come nichel o ferro che sono molto più economici. L'elettrolita che costituisce la soluzione alcalina è il responsabile della migrazione degli ioni idrossido (OH^-) dal catodo all'anodo. Solitamente si tratta di l'idrossido di potassio (KOH) o idrossido di sodio (NaOH), con una concentrazione compresa tra il 20-30%. Lo spostamento degli ioni OH^- avviene attraverso il diaframma, il quale ha la funzione di tenere separati i due gas prodotti sia per una ragione di efficienza, sia per ragioni di sicurezza. Nonostante il funzionamento di una cella alcalina è previsto in un range di temperature modesto che varia tra i 65°C ai 100°C, questa è comunque capace a raggiungere efficienze tra il 60-80%. Tra gli svantaggi invece, si includono soprattutto la corrosione degli elettrodi causata dalla soluzione alcalina, una bassa densità di corrente a causa delle perdite ohmiche dovute alla soluzione dell'elettrolita e il rischio di esplosione dovuto alla diffusività dell'idrogeno nel diaframma verso il lato anodico.

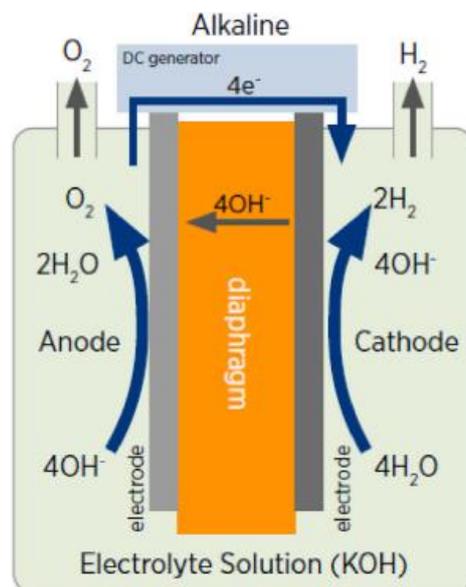


Figura 2.1: Configurazione di una cella elettrolitica alcalina

2.1.2 Elettrolisi con membrana polimerica (PEM)

Le *PEM* [23] sono delle celle elettrolitiche il cui funzionamento è basato sull'uso di membrane polimeriche che svolgono la funzione di elettrolita, che per le *AWE* era svolto invece dalla soluzione, e che ha lo scopo di separare i prodotti gassosi. Tale membrana (molto comune la Nafion) permette la diffusione dei soli protoni H^+ , consentendo di ottenere una purezza molto elevata dell'idrogeno e di mantenere le adeguate condizioni di sicurezza. Inoltre la presenza della membrana consente di avere una struttura molto più compatta e per questo resistente, che permette di mantenere anche altre pressioni (favorevole per lo stoccaggio dei prodotti) e con un'alta densità di corrente. Le singole reazioni che vengono svolte sono:



Tuttavia questi vantaggi sono compensati da altri aspetti, primi tra tutti quelli di natura economica: la necessità di avere metalli nobili come catalizzatori che ricoprono gli elettrodi, come ad esempio platino (*Pt*) o ossido di Iridio (*IrO₂*) rendono questa opzione non competitiva industrialmente.

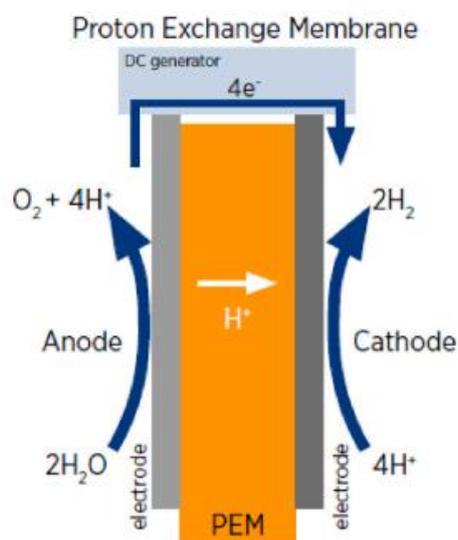


Figura 2.2: Configurazione di una cella elettrolitica PEM

2.2 Richiesta energetica e analisi delle emissioni specifiche dell'elettrolisi

Come è stato già spiegato, poiché la reazione di combustione dell'idrogeno ha come unico prodotto del vapore acqueo, questo ha acquisito il ruolo di candidato ideale per la decarbonizzazione del settore energetico. Allo stesso tempo, anche la possibilità di ricavare idrogeno da una fonte pulita come l'acqua è altrettanto attraente dal punto di vista ambientale.



Considerare tuttavia esclusivamente il suo utilizzo, sia come combustibile che come chemical, ignorando a monte la filiera di produzione che lo interessa, non corrisponde ad avere un'analisi realmente critica al riguardo dell'intero ciclo vita dell'idrogeno. Verrebbero trascurati infatti le fasi che precedono la fase d'impiego, e che verranno invece valutati in questo lavoro in modo da mantenere una visione quanto più possibile corrispondente alla realtà.

Per condurre questa analisi quindi, la prima informazione che richiede di essere determinata è il consumo specifico delle principali celle elettrolitiche che vengono usate per tale scopo. Da letteratura si riportano i seguenti dati [24]:

Consumo energetico specifico		
[kWh/Nm ³]		
	min	max
AWE	4,5	7,5
PEM	5,8	7,5

Tabella 2.80: Consumo Specifico delle celle

Non disponendo, perlomeno attualmente, di una quantità di energia rinnovabile sufficiente a soddisfare interamente la domanda energetica necessaria al settore industriale, l'energia elettrica per svolgere l'elettrolisi dovrebbe provenire dalla rete elettrica nazionale. Anche se

con una quota di rinnovabili, questo tipo di energia fa ancora largamente uso delle fonti fossili, e porrebbe quindi per definizione l'idrogeno ottenuto non una risorsa "verde". In ragione del fatto però che anche l'elettricità della rete proviene in parte da fonti rinnovabili, è comunque interessante confrontare questo processo con quelli che producono "idrogeno grigio" e valutare il differente impatto che hanno sull'ambiente. Supponendo di usare energia elettrica dalla rete che sia stata prodotta con sole fonti fossili, effettuando le dovute conversioni delle unità di misura, le emissioni specifiche di CO₂ si determinano come:

$$ES = \frac{44 P_{cella\ elettrolitica}}{16 \mu \Delta H_{CH_4}^{comb}} \left[\frac{kg_{CH_4}}{kg_{H_2}} \right]$$

Si fa notare che si è posto:

- $\mu = 0,50$, è efficienza dell'impianto combinato di cogenerazione;
- $P_{cella\ elettrolitica}$ è la potenza richiesta dalla cella elettrolitica per produrre 1kg di H₂;
- $\Delta H_{CH_4}^{comb}$ è il calore di combustione del metano.

Nello scenario in cui la corrente elettrica della rete è prodotta da fonti fossili, risulta evidente che le emissioni associate all'elettrolisi sono di gran lunga maggiori a quelle dei tradizionali processi basati sul gas naturale, rendendo nel complesso questa tecnologia più dispendiosa dal punto di vista energetico e quindi non competitiva. Rispetto ad una stima di 9 kg_{CO₂}/kg_{H₂} nel caso peggiore dello Steam Reforming, l'elettrolisi ha un impatto ambientale in termini di CO₂ che, in base all'efficienza energetica della cella in questione, varia tra 20 – 33,3 kg_{CO₂}/kg_{H₂} per la AWE e tra 25,8 – 33,3 kg_{CO₂}/kg_{H₂} per la PEM. È chiaro dunque che lo sviluppo di questa tecnologia dipende fortemente dall'evoluzione della quota di energia rinnovabile immessa nella rete. In uno scenario come quello italiano, che rappresenta una condizione intermedia in linea con la media europea, l'emissione di anidride carbonica diminuiscono grazie al fatto che il 37% dell'energia elettrica della rete proviene da fonti rinnovabili. Tuttavia appare evidente come ancora non sia una percentuale sufficiente a rendere l'elettrolisi competitiva con lo Steam Reforming. Se le emissioni di un impianto di Steam Reforming in Italia sono state stimate intorno ad un valore poco inferiore ai 9 kg_{CO₂}/kg_{H₂}, per l'elettrolisi si è calcolato che queste variano tra 12,6 – 21 kg_{CO₂}/kg_{H₂} per la AWE e tra 16,2 – 21 kg_{CO₂}/kg_{H₂} per la PEM. Anche nel caso più favorevole, le emissioni di CO₂ sono maggiori e non consentono all'elettrolisi di essere un'alternativa valida. Infine, si analizza uno scenario che vede il processo di elettrolisi avere sede in Lussemburgo, la cui percentuale di rinnovabili si ricorda essere del 93%. In questo caso le spese energetiche dello Steam Reforming corrispondono essenzialmente a quelle dovute al carico termico, e che pertanto non possono essere ridotte ulteriormente in modo significativo. Nel caso dell'elettrolisi invece, il bilancio energetico dipende esclusivamente dalla rete elettrica e giova considerevolmente dell'altissima percentuale di rinnovabili. Il calcolo delle emissioni restituisce un valore compreso tra 1,4 – 2,3 kg_{CO₂}/kg_{H₂} per la AWE e compreso tra 1,8 – 2,3 kg_{CO₂}/kg_{H₂} per la PEM, a fronte di un valore medio di 8 kg_{CO₂}/kg_{H₂} dei processi di reforming. Oltre al Lussemburgo, l'elettrolisi potrebbe considerarsi competitiva anche in Danimarca (79% di rinnovabili), Lettonia (76% di rinnovabili) e Lituania (73% di rinnovabili). In Lituania le emissioni uguagliano circa quelle associate ad impianti di Steam Reforming.

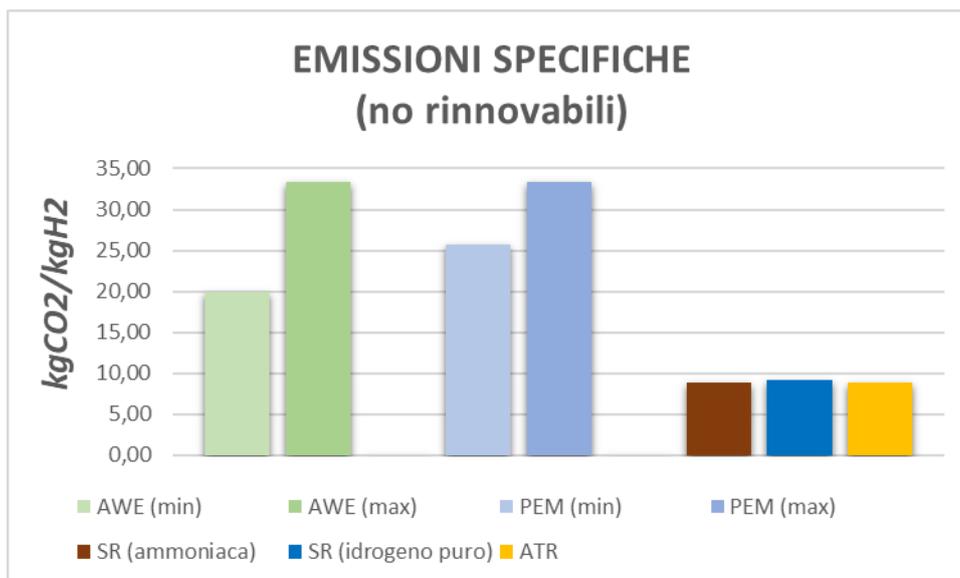


Figura 2.3: Emissioni specifiche dell'elettrolisi, scenario senza rinnovabili

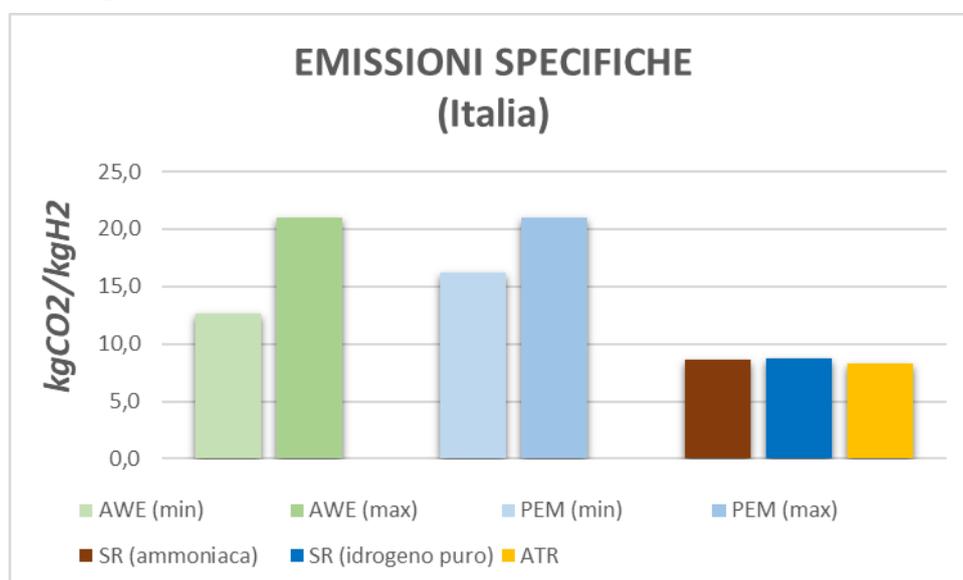


Figura 2.4: Emissioni specifiche dell'elettrolisi, scenario in Italia

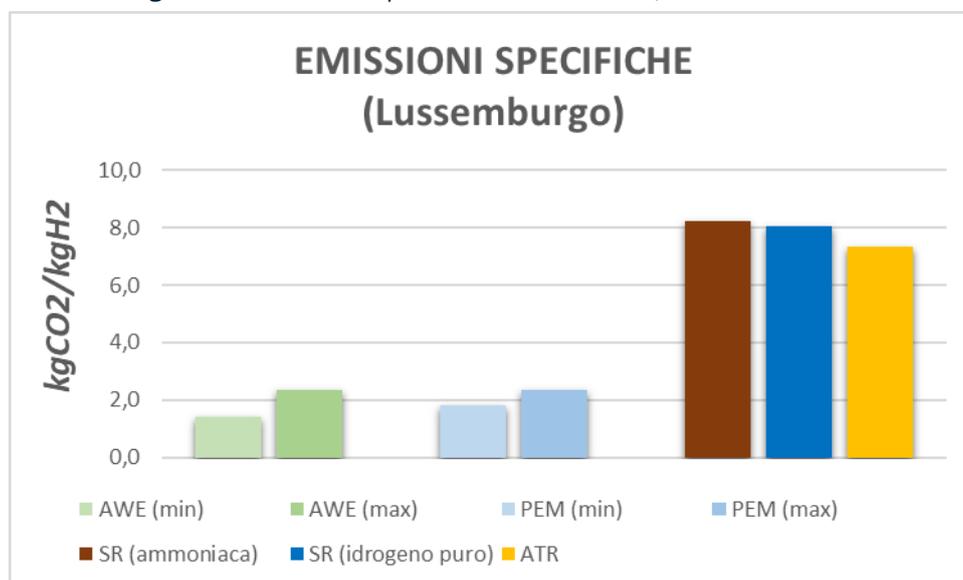


Figura 2.5: Emissioni specifiche dell'elettrolisi, scenario in Lussemburgo

2.2.1 Valutazione della sostituzione dell'idrogeno grigio con idrogeno verde

Si prenda ora in considerazione l'ipotesi di voler sostituire i processi grigi di produzione dell'idrogeno con l'elettrolisi, supponendo che si disponga di sufficiente energia rinnovabile e che l'impatto ambientale non sia dunque una variabile di cui tener conto. L'obiettivo quindi è quello di valutare esclusivamente l'efficienza energetica del processo di elettrolisi, al fine di contestualizzarla in uno scenario reale come quello italiano.

In Italia, una considerevole percentuale del mercato dell'idrogeno interessa l'azienda *Yara Italia S.p.A.*, la quale si interessa della sua produzione per poterne disporre col fine di produrre ammoniaca e urea, da cui a loro volta vengono sintetizzati concimi o altri composti azotati per l'uso industriale. Secondo la stessa azienda [25], la produzione annuale è stata stimata pari a 600.000 tonnellate di ammoniaca e 550 tonnellate di urea, per le quali è richiesto l'impiego di poco più di 160.880 tonnellate di idrogeno ogni anno. Basandosi solo su questa portata e sulla potenza richiesta per condurre l'elettrolisi, si può quindi stabilire la potenza elettrica che mediamente deve essere impiegare per la produzione di idrogeno. Si riportano i seguenti risultati:

Potenza elettrica media		
[GW]		
	min	max
AWE	0,98	1,64
PEM	1,27	1,64

Tabella 2.192: Potenza elettrica per sostenere la produzione di idrogeno da

Per valutare la fattibilità di ricavare l'intera domanda di idrogeno con l'elettrolisi è necessario dunque confrontare i valori appena ottenuti con quelli che il settore industriale italiano normalmente richiede.

Si considera a tal fine l'*IMCEI* (indice mensile dei consumi elettrici industriali) fornito da *Terna S.p.A* [26], la società italiana operatrice della trasmissione dell'energia elettrica.

IMCEI per Settore

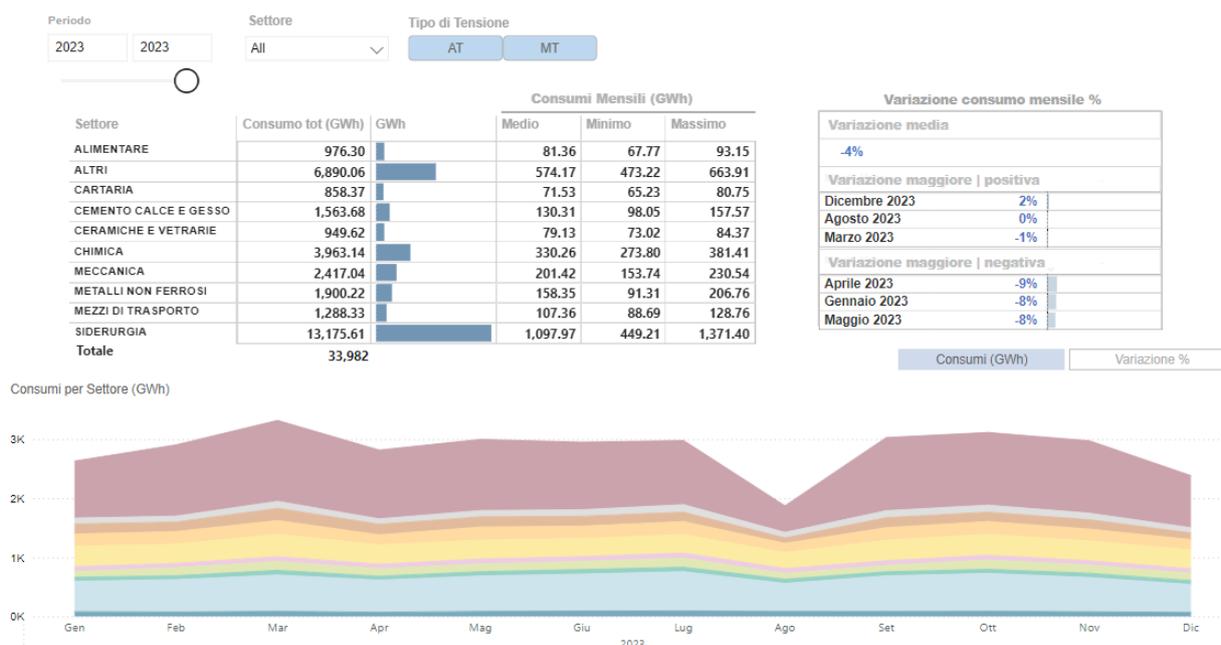


Figura 2.6: Consumo elettrico dei diversi settori industriale, anno 2023

Il valore dell'*IMCEI* esprime i consumi elettrici di oltre mille operatori industriali connessi direttamente alla rete di trasmissione elettrica nazionale. Si prende in considerazione l'anno 2023, in cui il settore industriale relativo all'industria chimica ha consumato una quantità di energia pari a 3963GWh , con un consumo mensile medio di $330,26\text{GWh}$. Supponendo che un sito produttivo sia operativo 8250 ore in un anno, la potenza elettrica di cui mediamente usufruisce l'intero settore industriale chimico ammonta dunque a solo $0,48\text{GW}$, una quantità di molto inferiore di quella che invece richiederebbe la produzione di idrogeno attuale se venisse condotta attraverso la sola elettrolisi. In percentuale, la produzione di energia elettrica, escludendo persino la domanda degli altri siti produttivi che ricadono nel settore dell'industria chimica, dovrebbe incrementare come espresso dai valori dalla seguente tabella:

Incremento percentuale dell'energia elettrica per sostenere l'elettrolisi		
	min	max
<i>AWE</i>	204,8%	341,3%
<i>PEM</i>	263,9%	341,3%

Tabella 2.304: Aumento percentuale dell'energia elettrica per sostenere la produzione di idrogeno mediante

Per comprendere ulteriormente quanto elevata sia la richiesta energetica necessaria per svolgere l'elettrolisi, si è deciso di confrontarla adesso con il consumo elettrico degli altri settori industriali. Si riporta la percentuale che ricoprirebbe l'elettrolisi se sostituisse interamente la produzione di idrogeno, calcolata rispetto alla potenza associata a tutti i settori industriali:

Potenza dell'elettrolisi rispetto al settore industriale		
	min	max
<i>AWE</i>	23,9%	39,8%
<i>PEM</i>	30,8%	39,8%

Tabella 2.4: Percentuale della potenza richiesta per sostenere la produzione di idrogeno dall'elettrolisi

Nell'ipotesi di minimo consumo dell'*AWE*, l'elettrolisi richiederebbe comunque al 23,9% dell'energia totale, superando l'insieme di tutti quei settori inclusi nella voce "altro" che corrispondono invece alla seconda domanda più elevata, coprendo il 20% del totale. Nel caso peggiore invece, si nota come la richiesta energetica superi anche quella del settore siderurgico, che appare essere il settore industriale che più degli altri necessita di energia (38,8% del totale).

2.2.2 Sostituzione dell'idrogeno da elettrolisi ai combustibili di natura fossile

Si è già esposto come, in virtù della particolare reazione di ossidazione che non porta alla formazione di anidride carbonica, l'idrogeno si pone come una possibile alternativa tra i combustibili, che potrebbe sostituire il più comune gas naturale per garantire energia almeno nei settori industriali. Si intende dunque valutare la fattibilità di un tale scenario, confrontando a parità di energia ricavata l'impatto ambientale di idrogeno e metano.

Il confronto tra idrogeno e metano parte della valutazione dei poteri caloriferi associati a queste due sostanze:

$$\Delta H_{CH_4}^{comb} = 50 \text{ MJ}/kg_{CH_4}$$

$$\Delta H_{H_2}^{comb} = 120 \text{ MJ}/kg_{H_2}$$

Per ottenere nominalmente la stessa quantità di energia dunque, risulta che è sufficiente una quantità di idrogeno pari a solo il 42% della massa di metano.

In accordo con la stechiometria della reazione di combustione, la combustione del metano è responsabile della formazione di $2,75 \text{ kg}_{CO_2}/\text{kg}_{CH_4}$. La combustione dell'idrogeno non emette direttamente CO_2 , tuttavia se questo viene ricavato mediante elettrolisi è necessario tenere conto delle emissioni relative alla sua produzione, facilmente calcolabili riducendo al 42% il valore già calcolato delle emissioni dell'elettrolisi. Si ottengono i risultati esposti nella *Tabella 2.5*.

Emissioni dell'uso di H_2 come combustibile						
$[\text{kg}_{CO_2}/\text{kg}_{H_2}]$						
	No Rinnovabili		Italia		Lussemburgo	
	min	max	min	max	min	max
AWE	8,83	13,88	5,25	8,74	0,58	0,97
PEM	10,73	13,88	6,76	8,74	0,75	0,97

Tabella 2.5: Emissioni dell'uso di H_2 come combustibile, ricavato mediante elettrolisi

Come appare evidente, il vantaggio dell'idrogeno di avere un potere calorifero maggiore non riesce a compensare le elevate emissioni che derivano dall'elettrolisi. Nello scenario senza rinnovabili, usare l'idrogeno come combustibile comporta delle emissioni che corrispondono tra le 3-5 volte quelle che si avrebbero usando metano.

L'uso di energia rinnovabile consente di ridurre le emissioni, ma non fino ad un valore che sia minore di quello associato alla combustione del metano. Nello specifico, le emissioni sono 2-3 volte maggiori. Solo nel caso del Lussemburgo, che gode di un'alta percentuale di energia rinnovabile, si assiste nel complesso a delle emissioni minori.

2.3 Settori ad alta priorità di decarbonizzazione

In un ottica di gestione integrata e responsabile dell'energia, che consideri l'insieme delle attività umane, appare quindi più conveniente disporre dell'energia rinnovabile in modo da decarbonizzare altri settori, responsabili di emissioni maggiori di quelle relative alla produzione dell'idrogeno.

2.3.1 Elettificazione dei trasporti

Una possibilità di impiegare in modo responsabile l'energia elettrica potrebbe ad esempio essere quella di elettrificare il settore dei trasporti che, secondo i dati diffusi dal Parlamento Europeo [27], è responsabile del 25% delle emissioni totali di CO_2 dell'Europa, superando qualunque altro settore. Poiché infatti la circolazione dei veicoli, specialmente quelli su strada, dipende esclusivamente da carburanti ottenuti da fonti fossili, aumentare la quota di veicoli alimentati con energia elettrica (in parte anche rinnovabile) abbatterebbe molte più emissioni di quanto non farebbe usare quella stessa energia per produrre idrogeno mediante elettrolisi. Si propongono due scenari:

Scenario 1: si considera che le automobili in circolazione, ad eccezione di una frazione trascurabile, appartengano alla categoria con il motore a combustione interna. L'efficienza di questi motori varia a seconda del modello, ma si assumono delle emissioni medie pari a $108 \text{ g}_{CO_2}/\text{km}$ (anno di riferimento 2022) [28].

Scenario 2: si considera che una percentuale φ delle automobili con il motore a combustione interna venga sostituita con automobili elettriche. Si prendono come riferimento le automobili Tesla, la cui efficienza media può essere assunta pari a 17 kWh/100km [29]. In accordo con la percentuale di energia rinnovabile disponibile, il livello di emissioni di anidride carbonica fa riferimento alle emissioni dovute alla produzione dell'elettricità della rete. Si è calcolato:

Emissioni auto elettriche		
[g_{CO₂}/km]		
No	40%	100%
rinnovabili	rinnovabili	rinnovabili
67,3	40,4	0

Tabella 2.6: Emissioni delle auto elettriche in funzione dell'energia rinnovabile disponibile in rete

Per ognuno di questi due scenari si calcolano le emissioni totali $ET^{(1)}$ dovute al settore dei trasporti con le seguenti formule:

$$ET^{(1)} = NSE_{th}$$

$$ET^{(2)} = NSE_{th}(1 - \varphi) + NSE_{el}\varphi = ET^{(1)} \left[1 - \varphi \left(1 - \frac{E_{el}}{E_{th}} \right) \right]$$

in cui si è posto:

- φ = frazione di auto con motore a combustione interna sostituite;
- N = numero di auto totali;
- S = strada mediamente percorsa [km];
- E_{th}, E_{el} = rispettivamente emissioni delle auto termiche, elettriche;

Conoscendo le emissioni annuali che riguardano l'UE [30], il cui valore totale delle emissioni nel 2019 ammontava 4.065.462 kton CO₂, si è potuto calcolare il valore di $ET^{(1)}$.

È possibile quindi valutare il livello della riduzione delle emissioni di CO₂ in funzione della percentuale di sostituzioni di veicoli con quelli dotati di motore elettrico:

$$\text{Riduzione emissioni} = 1 - \frac{ET^{(2)}}{ET^{(1)}} = \varphi \left(1 - \frac{E_{el}}{E_{th}} \right)$$

Come si osserva in *Figura 2.7* e *Figura 2.8*, l'efficienza delle auto elettriche porta ad una riduzione del livello delle emissioni anche nel caso l'energia elettrica fosse ricavata senza l'introduzione di fonti rinnovabili. Supponendo lo scenario in Europa, con un livello di rinnovabile medio pari al 40%, la riduzione è ancora più marcata: ad esempio per un $\varphi = 0,3$ si garantirebbe un taglio delle emissioni pari a circa 191.000 kton CO₂ (18,8% in meno), che aumenta a 318.300 kton CO₂ (31,4% in meno) per $\varphi = 0,5$, fino ad un massimo di 636.600 kton CO₂ (62,6% in meno) nel caso di sostituzione completa. Supponendo invece di possedere energia rinnovabile a sufficienza (obiettivo fissato per il 2050 dall'Accordo di Parigi), le uniche emissioni sarebbero quelle della auto con motore a combustione interna che non sono ancora state sostituite: per $\varphi = 0,3$ si tagliano circa 304.900 kton CO₂ (30% in meno), che aumenta a 508.182 kton CO₂ per $\varphi = 0,5$ (50% in meno), fino alla riduzione del 100% delle emissioni quando la sostituzione dei veicoli è totale. Si vuole specificare tuttavia che tali calcoli non tengono in considerazione né il processo di produzione delle auto, né la competizione nell'uso dell'energia che dovrebbe servire consistentemente anche il nuovo

settore dei trasporti. Tutti questi fattori verosimilmente determinano il valore di φ , motivo per cui è stato scelto di condurre una valutazione in funzione di tale parametro.

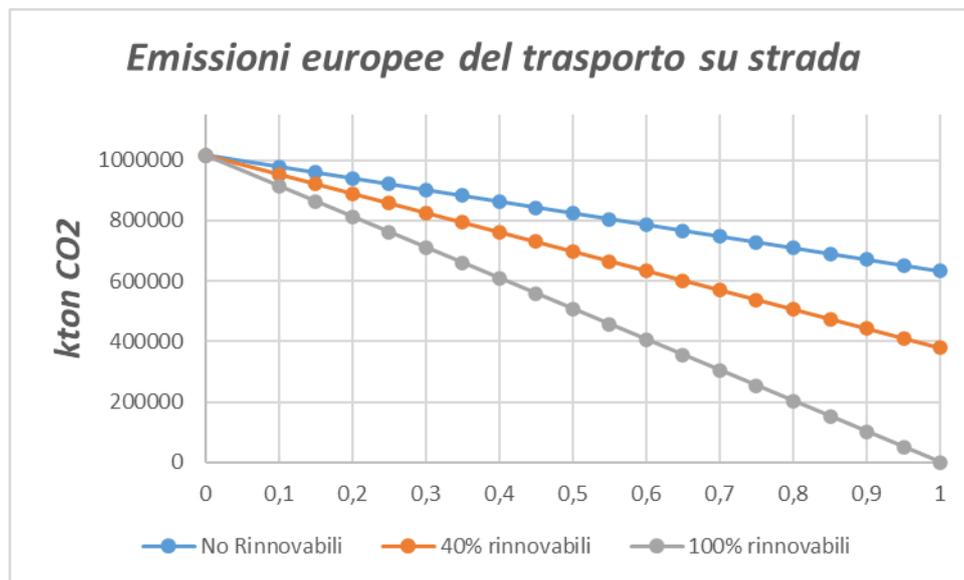


Figura 2.7: Emissioni dovute al trasporto su strada con introduzione di auto elettriche

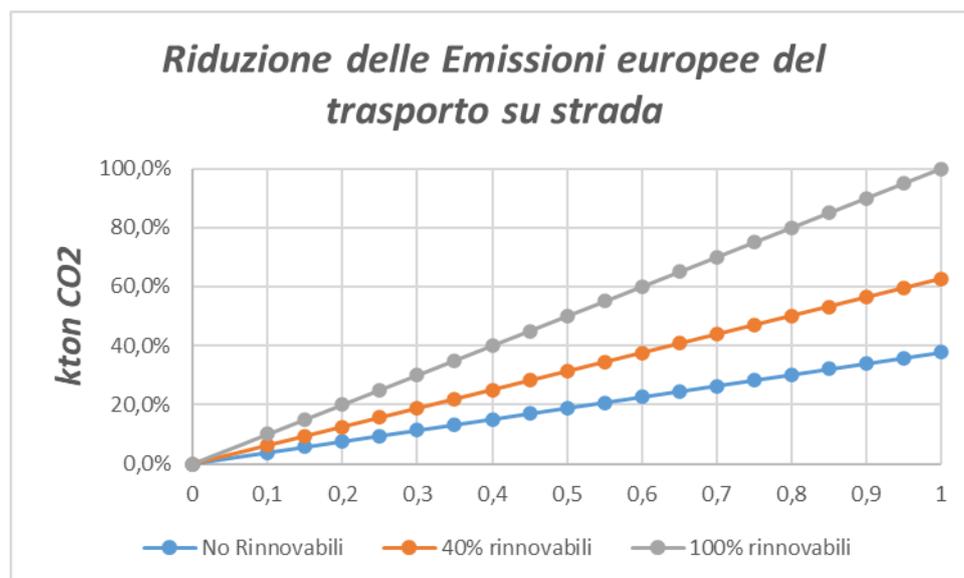


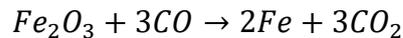
Figura 2.8: Riduzione delle emissioni dovute al trasporto su strada con l'introduzione di auto elettriche

2.3.2 Elettificazione del processo di produzione dell'acciaio

Un settore industriale notoriamente riconosciuto come uno a maggior impatto ambientale è quello della produzione dell'acciaio. È stato stimato infatti essere il responsabile di circa l'11% delle emissioni globali di anidride carbonica [31]. Nel 2019 ad sempio, la produzione mondiale di acciaio è stata responsabile dell'emissione di più di $3.500 \times 10^6 \text{ ton } CO_2$. In verità esistono due metodi di produzione. Quello più ampiamente utilizzato è detto BF-BOF (*Blast furnace-Basic Oxygen Furnace*), che viene svolto svolgendo i seguenti step:

1. Preparazione delle materie prime: consiste nell'estrazione e nella frantumazione del minerale di ferro (Fe_2O_3 o Fe_3O_4), nella preparazione del coke (cioè di un composto ad alto tenore di carbone ottenuto dalla pirolisi) e del calcare.

2. Processo nell'altoforno: le materie prime alimentate dall'alto entrano in contatto con l'ossigeno alimentato dal basso, consentendo la combustione del coke che produce calore e CO, responsabile della riduzione del minerale ferroso a ferro metallico.



Il ferro si fonde e si accumula sul fondo, dove forma la ghisa liquida, mentre il cileare reagisce con le impurità presenti nel minerale formando delle scorie che galleggiano sulla ghisa.

3. Conversione in acciaio: la ghisa viene caricata nel convertitore a ossigeno (BOF) insieme ad altri rottami di acciaio insieme ad ossigeno puro in pressione, che ossida il carbonio residuo e altre impurità. Si ottiene quindi un acciaio con un contenuto di carbonio minore del 2%.
4. Raffinazione e colatura: l'acciaio liquido viene colato in forme continue, raffreddato e solidificato progressivamente all'estruzione dalla macchina di colatura.

Questo metodo tuttavia ha un forte impatto ambientale, pari a $1,85 \text{ ton}_{CO_2}/\text{ton}_{steel}$, dovuto principalmente alla combustione del coke nell'altoforno. Si hanno anche emissioni di NO_x , SO_x , CO e polveri sottili. Anche per queste ragioni è stato quindi elaborato un processo alternativo, noto come EAF (*Electric Arc Furnace*), molto più flessibile e meno energivoro. Consiste in:

1. Raccolta dei rottami di acciaio provenienti da diverse fonti (automobili dismesse, elettrodomestici, scarti industriali e materiali ferrosi riciclati), che vengono puliti dai componenti non ferrosi e frantumati per favorire gli step successivi.
2. Fusione nel forno ad arco elettrico: viene generato un arco elettrico fra tre elettrodi di grafite che riscalda i rottami fino a $3500^\circ C$ e li fonde. Possono anche venir aggiunti elementi di lega e agenti disossidanti per ottenere la composizione chimica desiderata.
3. Rimozione delle scorie che si formano durante la fusione dalla superficie dell'acciaio liquido.
4. Colatura dell'acciaio liquido mediante la macchina da colatura continua in forme continue, solidificazione e laminazione dei semilavorati.

OVERVIEW OF THE STEELMAKING PROCESS

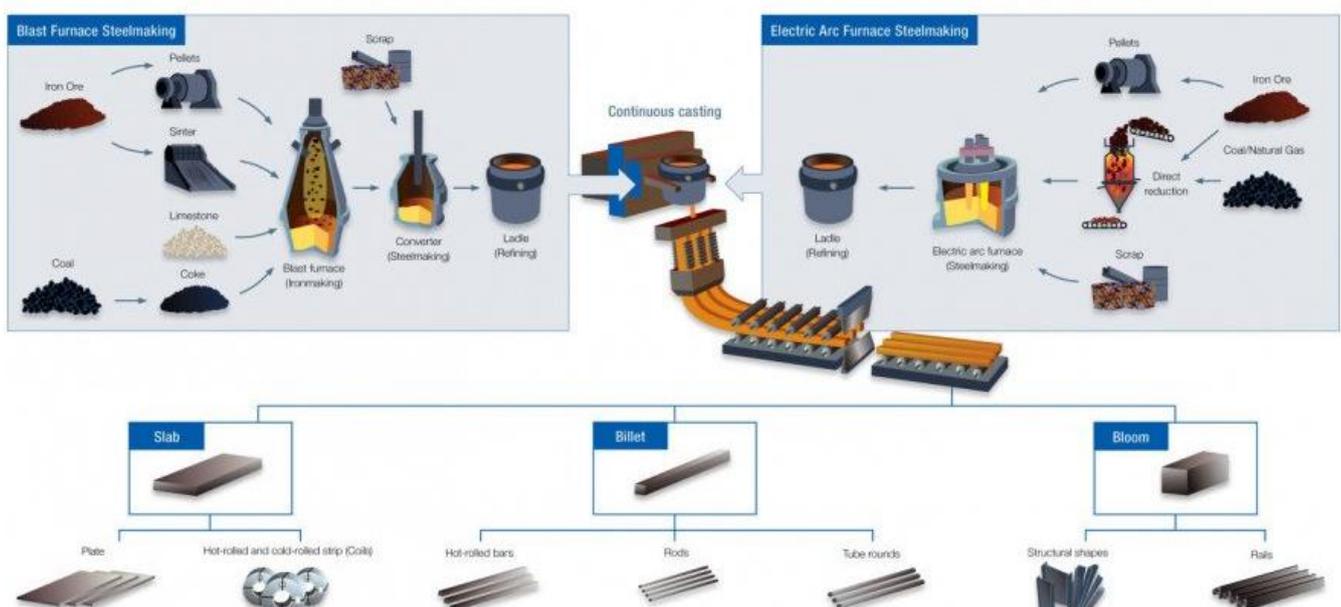


Figura 2.9: Metodi di produzione dell'acciaio

La minore richiesta di energia fa sì che le emissioni di CO₂ nel processo EAF sono significativamente inferiori rispetto all'altoforno, raggiungendo un valore che varia tra 0,3 – 0,4 ton_{CO_2}/ton_{steel} in base alla fonte dell'energia elettrica coinvolta nel processo, e che possono ulteriormente ridursi usando energia rinnovabile. Inoltre la maggiore sostenibilità è anche dovuta al riciclo dei rottami di ferro (pari al 105% dell'acciaio che si vuole produrre), mentre il BF-BOF solitamente non impiega più del 13,8% di rottami di acciaio riciclati nella produzione di nuovo acciaio [32]. Sulla base di questi valori, il riciclo dei rottami consente di evitare un quantitativo di emissioni calcolabile come:

$$CO_2 \text{ evitata} = \frac{1,987 - 0,357}{1,05 - 0,138} = 1,787 \text{ } ton_{CO_2}/ton_{rottami}$$

Sebbene quindi si abbiano notevoli vantaggi, l'EAF ha di fatto delle potenzialità di produzione limitate a causa della ridotta disponibilità dei rottami di acciaio e dell'aumento della domanda di acciaio che non accenna a diminuire. Oltre a questo, le acciaierie hanno dei tempi di investimento di decenni, e questo fattore economico ne disincentiva la chiusura prematura. Per completezza, si tiene conto anche delle emissioni che scaturiscono dal trasporto dell'acciaio: il 90% infatti viene trasportato via mare [33], con delle emissioni pari a 7,9 $g_{CO_2}/ton_{steel}km$ [34]. Supponendo di percorrere una distanza di 10.000km, l'aumento delle emissioni è di solo qualche punto percentuale nel caso di produzione con l'altoforno, mentre diventa un contributo molto più rilevante (e su cui ci si deve interrogare quindi) nel caso di produzione EAF.

3. IDROGENO BLU: IMPLEMENTAZIONE DI TECNOLOGIE CCS

La forte dipendenza del settore energetico dai combustibili fossili è una condizione da cui, nonostante stia attirando gli sforzi di tutta la comunità scientifica, non è ancora possibile prescindere. Non esiste infatti un'alternativa ugualmente consolidata, efficiente e versatile come il petrolio e il gas naturale. Inoltre, la quasi totalità delle infrastrutture energetiche che servono non solo il settore industriale, ma anche quello civile e molti altri, si è costruita sull'idea di sfruttare tali risorse. Anche per questo motivo dunque, pur ipotizzando di possedere già una fonte energetica rinnovabile ed ecosostenibile, non sarebbe fattualmente possibile modificare l'intero sistema energetico in tempi brevi. Non a caso infatti si discute di "transizione ecologica", dato che il percorso di sostituzione delle risorse fossili con altre di natura più rinnovabile procede inevitabilmente in modo graduale. Durante gli anni che ci separano quindi dal momento in cui ciò diventerà la realtà operativa delle attività umane, una parte fondamentale della transizione ecologica consiste anche nel realizzare delle tecnologie con le quali eliminare, o perlomeno limitare al minimo possibile, il livello delle emissioni dei gas serra. È per queste ragioni dunque che ha senso lo sviluppo di tecnologie di *carbon capture e storage* (CCS).

3.1 Panoramica sulle tecnologie CCS

Con CCS ci si riferisce a quelle tecnologie che vengono incluse all'interno di processi industriali con lo scopo di sequestrare la CO₂ che viene prodotta in uno o più stadi. Esempi in cui tali tecniche vengono prevalentemente impiegate sono la manifattura del cemento, la produzione di ferro e acciaio, il trattamento del gas naturale. Al fine di mitigare il cambiamento climatico, la corrente di anidride carbonica che si ottiene è quindi destinata ad essere trasportata e stoccata in pozzi geologici, oppure viene reimpiegata in altri processi in modo da prevenire la sua emissione in atmosfera. Vengono descritti di seguito, alcune tra le tecnologie CCS più diffuse [35].

3.1.1 Scrubbing con ammine

Nel caso di cattura della CO₂, specialmente nel caso debba essere rimossa in seguito ad una reazione di combustione, un'opzione molto valida è quella di svolgere l'adsorbimento chimico usando un solvente, la cui scelta dipende dalle proprietà che questo possiede. Una soluzione acquosa di ammine, in questo contesto, risulta essere particolarmente efficace sia per l'equilibrio tra liquido e vapore, sia per l'equilibrio chimico tra l'anidride carbonica contenuta nei gas esausti e soluzione in questione. Uno schema di processo tipico, che è stato proposto anche precedentemente come step di purificazione nello *Steam Reforming*, prevede l'uso di una soluzione di MEA al 30% in peso con cui si realizza l'adsorbimento in una colonna di adsorbimento detta Absorber, e che viene poi rigenerata in una colonna di Stripping. Per garantire la maggiore efficienza termica del processo, la colonna di adsorbimento deve lavorare alla minima temperatura possibile, ed è per questo motivo che talvolta può essere previsto un raffreddamento intermedio. Nello Stripper invece si mantiene la massima temperatura possibile che non implichi però la degradazione termica del solvente, in modo da desorbire la CO₂ alla massima pressione possibile, in modo da ridurre la successiva spesa di compressione. Un'integrazione energetica tra il solvente sporco e quello rigenerato consente di risparmiare energia. Nell'Absorber, nel caso di uso di catalizzatori a base ferro o manganese, ha mostrato un tasso di ossidazione che non può essere trascurato per sistemi ad alta

produttività. Inoltre, se ci fosse dell'ossigeno disciolto nella soluzione, potrebbe reagire con le ammine causando una perdita del solvente. A causa della volatilità delle ammine, nello Stripper potrebbe verificarsi anche una perdita di vapori che deve essere evitata decidendo attentamente le condizioni operative della colonna.

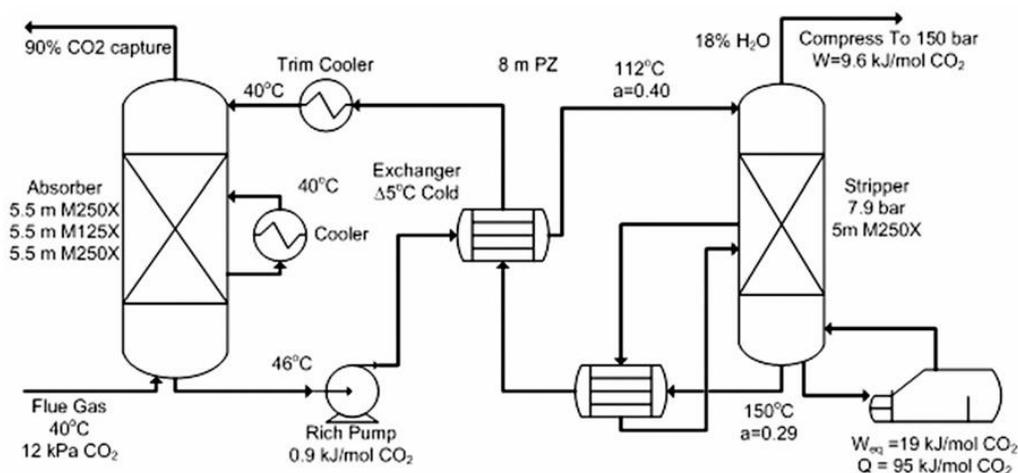


Figura 3.1: Schema d'impianto dell'adsorbimento con MEA

3.1.2 Liquidi ionici usati come solventi

Un'alternativa ai classici solventi è rappresentata dai *liquidi ionici* (ILs), che mostrano avere dei vantaggi rispetto all'adsorbimento svolto invece con le ammine. Per citarne alcuni, i ILs richiedono ad esempio una richiesta termica minore per la rigenerazione, hanno una volatilità e una tensione di vapore minore che garantisce minori perdite di solvente, e sono più stabili termicamente oltre a non essere infiammabili.

Tra le proprietà fisico-chimiche più importanti, da cui dipende l'efficienza del processo, rientra la costante di Henry: si nota come la solubilità della CO₂ aumenta all'aumentare della catena alchilica. Il massimo corrisponde al [C₅C₁im][bFAP], il quale contiene un'anione alchilfosfato che garantisce una struttura aperta che dissolve l'anidride carbonica.

Cation	Anion	H (bar)	
		25 °C	60 °C
[C ₄ C ₁ im]	[PF ₆]	53.4 ± 0.3	81.3 ± 0.8
[C ₄ C ₁ im]	[NTf ₂]	33.0 ± 0.3	48.6 ± 0.9
[C ₆ C ₁ im]	[NTf ₂]	31.6 ± 0.2	45.6 ± 0.3
[C ₆ (³ C ₁)py]	[NTf ₂]	32.8 ± 0.2	46.2 ± 0.3
[(C ₆ H ₄ F ₉)C ₁ im]	[NTf ₂]	28.4 ± 0.1	48.5 ± 0.4
[(C ₈ H ₄ F ₁₃)C ₁ im]	[NTf ₂]	27.3 ± 0.2	44.7 ± 0.5
[C ₆ C ₁ im]	[eFAP]	25.2 ± 0.1	42.0 ± 0.1
[C ₆ C ₁ im]	[pFAP]	21.6 ± 0.1	36.0 ± 0.3
[C ₅ C ₁ im]	[bFAP]	20.2 ± 0.1	32.9 ± 0.2
[C ₆ C ₁ im]	[ace]		113.1 ± 16.9
[C ₆ C ₁ im]	[sac]		132.2 ± 19.7
[Et ₃ NBH ₂ C ₁ im]	[NTf ₂]	33.1 ± 1.2	

Tabella 3.1: Solubilità della CO₂ nei liquidi ionici

Tuttavia, aumentando la lunghezza della catena aumenta sia la densità che la viscosità, caratteristica che ostacola e rallenta la diffusione del gas. La conseguenza è la necessità di costruire apparecchiature con un maggior volume, incluse colonne di adsorbimento e scambiatori di calore. L'effetto degli anioni è la proprietà più importante per determinare il

comportamento dell'adsorbimento, che determina anche l'affinità con l'acqua. In applicazioni come quelle *CCS*, il ILs deve essere ovviamente idrofobico, e ciò rappresenta un problema di selettività quando le correnti gassose contengono umidità. L'entalpia di assorbimento ha valori che tipicamente si aggirano intorno a 20 kJ/mol , e conseguentemente anche la richiesta termica del deassorbimento è inferiore a quella richiesta dalle ammine.

Una categoria particolare di ILs è quella che include gruppi perfluoroalchilici, i quali sono responsabili di un'aumento della solubilità di CO_2 , in particolar modo quando vengono aggiunte sull'anione, ma vengono solitamente evitate per evitare a causa di implicazioni ambientali. Un'altra categoria è quella degli ammino-funzionalizzati ILs, che garantiscono un forte legame con la CO_2 con un rapporto 2:1, ma che hanno lo svantaggio di essere termicamente instabili a temperature inferiori e di avere una viscosità maggiore.

3.1.3 Oxyfuel Combustion Technology

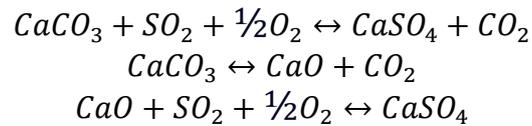
È una delle tecnologie *CCS* più utilizzate, che consiste nello svolgere la combustione con una miscela che comprende il combustibile, l'ossigeno e una frazione dei gas esausti della combustione (*recycled flue gas, RFG*). Poiché non è usato come agente ossidante l'aria, questo tipo di impianto prevede l'implementazione di sistema *ASU* per produrre la corrente di ossigeno. La necessità di riciclare i *RFG* serve per moderare la temperatura di fiamma che sarebbe altrimenti troppo elevata: questa corrente viene raffreddata, disidratata e vengono rimossi eventuali particelle solide prima di essere recircolata. Tale metodo si configura, in seguito alla rimozione dell'acqua e di altre impurezze, come una tecnica per produrre una corrente ad alta purezza di CO_2 e che ha trovato applicazione fin dal 1980 per il Recupero Avanzato dell'Olio (*Enhanced Oil Recovery, EOR*). L'*Oxyfuel Combustion* può essere applicata con diversi combustibili, come il carbone, il gas naturale e biomasse.

Dal punto di vista energetico, questa tecnologia porta una riduzione dell'efficienza rispetto ad una classica combustione a causa dell'implementazione dell'*ASU* e della compressione finale della corrente di CO_2 . Per minimizzare tale riduzione è possibile svolgere questa operazione ad elevate pressioni, in modo da sfruttare il potere calorifero superiore del combustibile, aumentare il recupero termico dai gas esausti e ridurre le spese di compressione della CO_2 al termine del processo. L'ottimo è stato determinato per una pressione di 10 bar nel combustore. Un altro vantaggio che interessa l'*Oxyfuel Combustion* è il contenuto livello di emissioni di NO_x e SO_x . Gli ossidi di azoto infatti, essendo il gas esausto rigenerato, vanno incontro alla possibilità di essere ossidati dalla fiamma dei combustibili.

3.1.4 Oxyfuel CFBC

Il *circulating fluidised bed combustion (CFBC)* è una variante dell'*Oxyfuel Combustion* che offre i vantaggi tipici di un letto fluido e la possibilità di ossidare combustibili solidi contemporaneamente della cattura della CO_2 . In questa tecnologia, il combustibile è ossidato in regime turbolento in un letto fluido di un materiale inerte, il quale garantisce un'alta efficienza nel trasferimento di calore e una miscelazione omogenea. Inoltre, queste particelle di solido che si trovano ad elevate temperature, consentono un'ulteriore trasferimento di calore che può avvenire sia nel reattore fluido, sia in scambiatori di calore esterni. L'impiego di questa tecnologia ha come effetto positivo anche quello di produrre minori emissioni di SO_2 aggiungendo calcare, minori emissioni di NO_x per via delle più basse temperature e emissioni quasi del tutto trascurabili di specie organiche non totalmente ossidate. La temperatura in esercizio è solitamente intorno a 870°C e la cattura dell'anidride carbonica può essere valutata

dall'equilibrio tra $CaO/CaCO_3$. Nel complesso le reazioni che portano alla cattura degli inquinanti sono le seguenti:



3.1.5 Chemical Looping Combustion

Il *Chemical Looping Combustion (CLC)* è un'opzione emergente per la cattura dell'anidride carbonica, che viene successivamente separata dal resto dei gas esausti senza che venga spesa energia a tal fine e senza la necessità di avere un'apparecchiatura dedicata. Un impianto basato su questa tecnologia prevede due reattori:

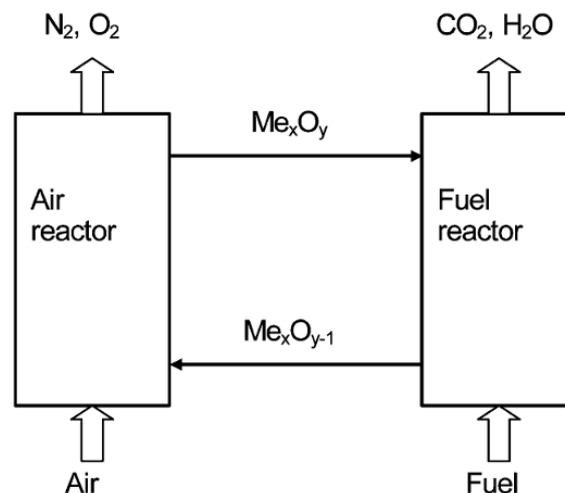
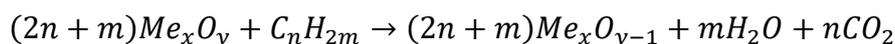
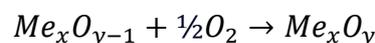


Figura 3.2: Schema d'impianto del Chemical Looping Combustion

Nel *Fuel Reactor* viene alimentato il combustibile che reagisce con l'ossido metallico Me_xO_y , dando luogo alla seguente reazione (endotermica):



I gas esausti, dopo la condensazione dell'acqua, portano ad avere una corrente di sola CO_2 . L'ossido metallico ridotto Me_xO_{y-1} è invece trasferito nell'*Air Reactor* in cui viene ossidato (reazione esotermica):



Entrambi i reattori sono due letti fluidizzati, in cui l'ossido metallico svolge il ruolo di *oxygen carrier* poiché trasporta l'ossigeno tra i due reattori, entrambi letti fluidizzati. Nel *Fuel Reactor*, il combustibile e l'*oxygen carrier* sono alimentati in controcorrente: dall'alto viene alimentata il solido, che progressivamente viene ridotto durante l'avanzamento nel reattore. Nel caso ad esempio di un ossido di ferro, nella zona più alta Fe_2O_3 viene ridotto a Fe_3O_4 che viene poi ulteriormente ridotto a FeO . Nell'*Air Reactor* avviene il processo inverso. La particolare configurazione reattoristica può trovare applicazione anche in alcuni campi particolari, come ad esempio proprio la produzione di idrogeno con l'integrazione della cattura della CO_2 .

3.1.6 Calcium Looping

Il *Calcium Looping* (*CaL*) è una tecnica di *CCS* che si basa nell'uso di ossido di calcio come un mezzo adsorbente che viene poi rigenerato e riutilizzato. Il processo prevede lo svolgersi della seguente reazione:



Sia la reazione di carbonatazione che la calcinazione avvengono ad elevate temperature, rispettivamente 650-700°C e 900°C, e ciò consente un alto recupero termico tra le correnti del processo. Le prime applicazioni risalgono al 19° secolo, in cui veniva utilizzato per svolgere la gassificazione del carbone. Altre applicazioni del *CaL* sono state investigate negli anni 90, come il processo di *Sorption Enhanced Reforming* per la produzione di idrogeno.

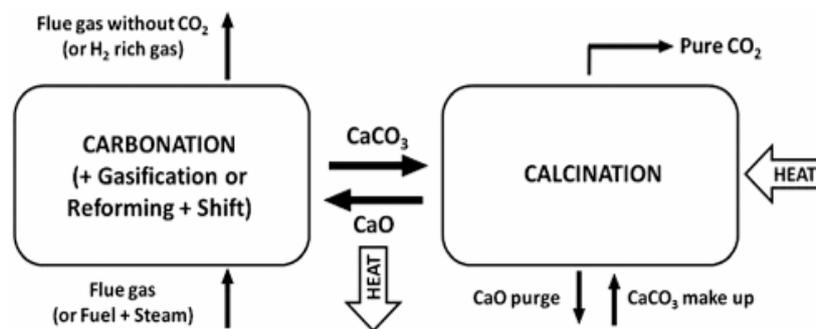


Figura 3.3: Schema d'impianto del Calcium Looping

Impiantisticamente sono previsti anche in questo caso due letti fluidizzati, in cui mediante una *Oxy-combustion* viene fornito il calore al *Calciner*, il cui calore in eccesso può successivamente essere trasferito al *Carbonation* oppure viene sfruttato per generare ulteriore potenza elettrica. Nel *CaL*, le particelle solide di ossido di calcio vanno incontro a diversi cicli di carbonatazione e calcinazione, ma il basso prezzo consente anche di sostituirle da nuove particelle. La reazione di carbonatazione è caratterizzata da una fase molto veloce controllata dalla cinetica, per poi veder succedere uno step controllato dalla diffusione attraverso il layer di *CaCO3*. Inizialmente si ha una veloce riduzione della capacità di trasportare la *CO2*, dovuta al calo dell'area superficiale causato dalla sinterizzazione dei pori e dalla competizione con la reazione di sulfurazione. Tuttavia si assiste, dopo un alto numero di cicli, alla stabilizzazione della capacità di assorbimento.

3.2 Trasporto, stoccaggio e riutilizzo della CO₂

Una valutazione che corrisponda in modo realistico al ciclo vita dell'anidride carbonica non interessa solo le operazioni incluse nel sito industriale, ma dovrebbe estendersi anche a valle delle già discusse tecniche di cattura, poiché anche queste operazioni possono avere un impatto sull'ambiente: verranno discusse tecniche di trasporto, stoccaggio e riempigo della CO₂.

3.2.1 Trasporto della CO₂

Una volta che la CO₂ è stata separata dagli altri componenti chimici, qualunque sia la sua futura destinazione, la prima sfida ingegneristica è quella di progettare un sistema che consenta di trasportarla dal sito in cui è stata prodotta in altre località. I metodi con cui l'anidride carbonica può essere trasportata sono molteplici e dipende dalla quantità che deve essere trasportata, la distanza che deve essere percorsa e l'impiego della suddetta CO₂ una volta raggiunto il sito finale di stoccaggio o di utilizzo. I metodi più comuni sono:

- Trasporto via *pipeline*, è molto spesso il metodo di trasporto più utilizzato dato che risulta quello più economico;
- Trasporto via nave, quando le distanze da percorrere sono davvero elevate (più di 1000km) o quando bisogna trasportarla attraverso spazi con accumuli d'acqua;
- Trasporto via ferrovia o strada, quando la quantità di CO₂ da spostare è molto contenuta o quando è necessaria una maggiore flessibilità di movimento.

Quando si sceglie di usare il trasporto via pipeline, la CO₂ viene innanzitutto compressa fino a raggiungere lo stato di fluido supercritico, ovvero portata oltre il suo punto critico (31,1°C e 74bar). In queste condizioni il trasporto ha la maggiore efficienza, in quanto si ha una densità elevata tipica di un liquido ma, allo stesso tempo, si conservano le più favorevoli caratteristiche di un flusso associate ad un gas. È ovvio tuttavia che non è possibile mantenere per l'intero tratto da percorrere una temperatura superiore a quella critica, ed è per questa ragione che si assicura una pressione superiore a quella critica, tale da mantenere le condizioni oltre quelle di equilibrio ed evitare la formazione di un reale liquido. In sistemi realmente esistenti, la pressione varia tra gli 85 e i 200 bar. Il mantenimento di pressioni talmente elevate obbliga a includere dei *booster*, ovvero delle compressioni intermedie lungo la *pipeline*. Il design di una simile infrastruttura dipende da un'ottimizzazione dei costi e dell'assicurazione di mantenere comunque condizioni di sicurezza. In tal senso, le considerazioni prioritarie sono quelle riguardanti le proprietà fluidodinamiche della CO₂ come densità, viscosità e compressibilità. Anche la presenza di impurezze, come particelle d'acqua, rappresenta un'aspetto prioritario che potrebbe condurre a problemi di corrosione o alla formazione di gas idrati e ghiaccio. Ad ogni modo, nel caso sia destinata al solo stoccaggio, non è richiesto che il livello di impurezze sia eccessivamente basso ed è quindi possibile valutare come procede sulla base di una relazione costi-benefici e della legislazione vigente.

Quando il trasporto avviene via nave, il modo più efficiente è quello di trasportare la CO₂ come un liquido criogenico: le condizioni ottimali sono state individuate a 6,5 bar e -51,2°C. La liquefazione viene realizzata mediante una serie di refrigerazioni e compressioni, ma durante il tragitto ci si aspetta delle perdite per via dell'evaporazione, con una conseguente emissione di CO₂ di circa il 4% del totale ogni 1000km. Questa modalità appare essere molto flessibile, poiché ad esempio è possibile avere siti intermedi di carico e scarico della CO₂ o viaggiare con volumi anche minori rispetto a quelli nominali, adattandosi alle fluttuazioni di produzione.

3.2.2 Stoccaggio e reimpiego della CO₂

Il sequestro e il suo trasporto rappresentano le fasi economicamente e energeticamente più costose dell'intero ciclo vita dell'anidride carbonica. Tuttavia, gli step finali rappresentano a loro volta una sfida di egual livello a causa dell'incertezza che affligge la possibilità di stoccare la CO₂ in pozzi geologici o quella di essere utilizzata in un processo nuovo.

Per quanto riguarda lo stoccaggio, questo prevede l'iniezione della CO₂ in pozzi geologici, che sono appunto una fonte di incertezza per via della difficile valutazione riguardo il volume di gas che può contenere e riguardo la sicurezza che deve essere garantita per un lungo periodo. L'iniezione della CO₂ avviene ad alte pressioni e in siti geologici come falde acquifere, giacimenti esausti di petrolio e carbone. È una tecnica molto comune specialmente nell'industria del petrolio, dato che l'iniezione della CO₂ aumenta il recupero degli idrocarburi dal giacimento e consente di evitare il pagamento di tasse per l'emissione di carbonio. Esistono quattro diversi meccanismi per cui l'anidride carbonica rimane nel sottosuolo:

- *Physical trapping*, per cui uno strato di rocce impermeabili impedisce la risalita;
- *Dissolution trapping*, per cui viene disciolta in salamoia e tende quindi, anche se lentamente, ad affondare nelle falde acquifere a causa della sua elevata densità;
- *Mineral trapping*, per cui reagendo con le rocce presenti si ha la formazione di carbonati;
- *Capillary trapping*, che prevede che venga trattenuta nei pori delle rocce.

Come conseguenza di questo processo, si ha la formazione di un pennacchio che può estendersi per diversi chilometri, e che richiede una costante sorveglianza per evitare un eccessivo aumento di pressione che potrebbe frantumare le rocce e portare alla fuoriuscita del gas. L'iniezione viene realizzata attraverso una serie di pozzi che penetrano in profondità nel suolo: il punto (A) nell'immagine mostra la *capillary trapping*, mentre il punto (B) la *dissolution trapping*.

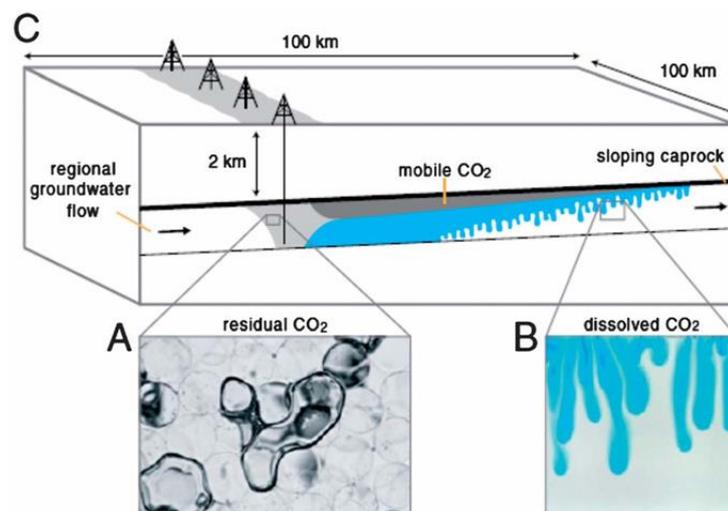


Figura 3.4: Rappresentazione schematica dello stoccaggio della CO₂ nel sottosuolo

Ovviamente, affinché tali operazioni abbiano un reale effetto di mitigazione dell'impatto ambientale, è necessario che questi pozzi abbiano una capacità di diverse gigatonnellate di anidride carbonica per poter bilanciare l'intenso uso dei combustibili fossili.

Il reimpiego dell'anidride carbonica è un'alternativa allo stoccaggio che comporta la produzione di nuovi prodotti utili a partire dalla CO₂ catturata, che diventa dunque un reagente per la produzioni di chemical, plastica o nuovi combustibili. Tuttavia, la domanda da parte dell'industria è molto bassa e rende questa possibilità di economia circolare molto poco incisiva. Sono infatti poche le applicazioni industriali che usano la CO₂ come un reagente di pregio, e spesso i volumi richiesti da questo mercato sono di molto inferiori rispetto a quelli che vengono rilasciati in atmosfera.

Process	Industrial volume Mt per year	Global CO ₂ usage Mt per year	Lifetime of storage
Urea	159.4	~119.6	Months
Methanol	55	14	Months
Inorganic carbonates	80	30	Decades – permanent
Organic carbonates	4	0.2	Decades
Technological	10	10	Days to years
Food	8	8	Days to years
EOR	50	50	Permanent ^a
Total	—	232 Mt	

Tabella 3.2: Attuale consumo di CO₂ nell'industria

Molte applicazioni vedono l'uso della CO₂ come un fluido tecnologico, come il Recupero Avanzato dell'Olio (*enhanced oil recovery, EOR*) o simili, molte applicazioni di tipo alimentare e l'uso come refrigerante nei sistemi di condizionamento dell'aria.

Se si considera la possibilità di utilizzarla invece come reagente, allora può essere impiegata in processi di produzione di carbonati alcalinici e policarbonati, urea, poliuretani, acidi acrilici e acrilati. La domanda maggiore riguarda la produzione dell'urea, che per un lungo periodo è stata prodotta su larga scala a partire dall'anidride carbonica secondo un processo in due step: un primo esotermico in cui ammoniaca e CO₂ solida reagiscono per formare carbonato di ammonio, e un secondo endotermico in cui si ha la sua decomposizione in urea. Tuttavia non rappresenta un valido contributo alla riduzione delle emissioni, poiché l'urea è coinvolta soprattutto nel mercato dei fertilizzanti, che essendo decomposti, rilasciato in atmosfera dopo poco tempo quella stessa CO₂ che si aveva intenzione di trattenerne sotto altre forme.

Nell'ambito della produzione di carburanti, l'uso dell'anidride carbonica catturata rappresenta un'opzione molto attraente che porterebbe un valido contributo alla mitigazione del cambiamento climatico. Perché sia abbia un bilancio negativo sulle emissioni, questi processi dovrebbero essere svolti con energia proveniente da fonti rinnovabili. I carburanti prodotti in questo modo sarebbe dunque un metodo di accumolo di energia che altrimenti, per la sua natura intermittente, sarebbe sprecata e che invece può alimentare centrali elettriche, generatori o fuel cell. È necessario comunque considerare la difficoltà con cui tali processi sarebbero svolti, dato che la CO₂, essendo l'ultimo stadio dell'ossidazione degli idrocarburi, richiederebbe davvero un'elevata quantità di energia per essere riconvertita in una risorsa. Non a caso sono molto pochi i carburanti che potrebbero essere ottenuti: si parla di syngas, metano, metanolo e acido formico.

3.3 Sorption Enhanced Steam Reforming

Attualmente lo *Steam Reforming* e le sue varianti sono i principali metodi di produzione di idrogeno, i quali sono responsabili di circa il 3% [36] delle emissioni globali di CO₂. Pertanto, la volontà di decarbonizzare questo settore, deve tener conto della realtà industriale profondamente ancorata a questa tecnologia. Per soddisfare l'obiettivo della neutralità climatica dunque, in attesa che una nuova tecnologia più sostenibile e capace di sostituire la domanda mondiale venga progettata ed adottata su larga scala, una soluzione relativamente semplice per ridurre notevolmente le emissioni dei gas serra è quella di implementare un metodo di cattura della CO₂ nel tradizionale processo di *Steam Reforming*. In questo contesto quindi appare interessante il processo di *Sorption Enhanced Steam Reforming (SESR)*, che nell'immediato può rappresentare un'alternativa valida a contenere le emissioni e contemporaneamente garantire una produttività analoga a quella richiesta dall'industria che si serve dell'idrogeno.

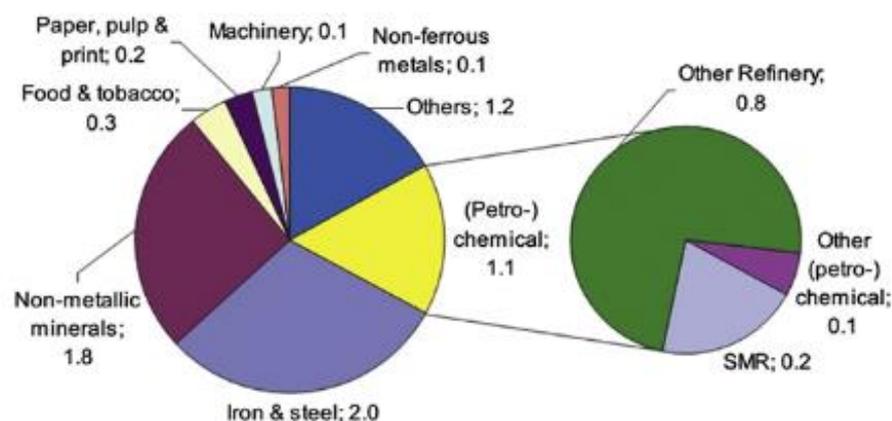


Figura 3.5: Emissioni di CO₂ dei settori industriali, 2005

3.3.1 Descrizione generale del Sorption Enhanced Steam Reforming

Rispetto al processo tradizionale, il *SESR* si distingue per avere nel complesso un numero minore di tipologie di apparecchiature, dato che si basa sull'idea di svolgere contemporaneamente tutte le principali reazioni del processo. Come è possibile notare infatti dalla Figura 3.6 [37], dopo che i reagenti vengono portati ad alta pressione, passano nella sezione di reazione dove vengono alimentati in un primo reattore, denominato *Reformer/Carbonator*, in cui avvengono tutte le reazioni di reforming e la reazione di adsorbimento della CO₂ su un adsorbente solido. Dopo l'adsorbimento questo è inviato in un altro reattore, il *Calciner*, nel quale viene condotto il deassorbimento della CO₂ dall'adsorbente, per consentirne il riciclo e ottenerne una corrente pura di anidride carbonica che verrà compressa fino ad una pressione di 110 bar, in modo da provvedere al trasporto e infine allo stoccaggio. I restanti prodotti invece non vengono alimentati in reattori di *WGS* ma proseguono immediatamente verso una sezione di purificazione, in cui mediante l'uso di un sistema di PSA si ottiene il recupero dell'idrogeno con un'elevata purezza. Come per l'anidride carbonica, anche per l'idrogeno si prende in considerazione una compressione fino a 200 bar, necessaria anche in questo caso per trasportarlo in altri siti di produzione o per l'immediato impiego ad alte pressioni in sezioni successive a quelle descritte in questo caso studio. La seconda corrente gassosa che si produce dalla PSA, che contiene metano non reagito è una frazione di idrogeno che non si è riusciti a recuperare, viene utilizzata in diversi modi. Una parte infatti, diversamente da come viene rappresentato nell'immagine, è ricircolata nel reattore per limitare lo spreco

dell'idrogeno non recuperato. La restante parte è invece utilizzata per alimentare un burner dal quale si ricava il calore che serve al *Calciner* per raggiungere la temperatura di 900°C e funzionare nel modo appropriato. Si consideraza al fine di mitigare l'impatto ambientale dell'intero impianto, di condurre nel burner una Oxyfuel Combustion servendosi di solo ossigeno, che richiede quindi l'implementazione di un sistema ASU che verrà simulato come già descritto nei sistemi precedenti. Le emissioni di CO₂ in questo particolare caso, dipendo quindi dal funzionamento dell'ASU e dalla combustione del metano non convertito, poiché una parte del calore si ottiene anche dall'ossidazione dell'idrogeno che viene valorizzato quindi anche come combustibile. Per poter confrontare in modo adeguato le differenze tra questo processo e quelli descritti precedentemente, sono state compiute le stesse scelte operative e mantenute costanti le variabili chiave del processo:

- Le reazioni di reforming vengono svolte ad 800°C nel *Reformer/Carbonator*;
- Il processo si svolge a 35 bar ed il consumo dei compressori è stato calcolato come illustrato nei casi precedenti.
- La formazione di coke è stata inibita mantenendo un rapporto tra il metano in ingresso al reattore e il vapore di 1:3. A causa della presenza del ricircolo quindi, l'alimentazione del processo è minore di 1 kmol/s.

Gli aspetti che invece differiscono sono discussi nei paragrafi successivi.

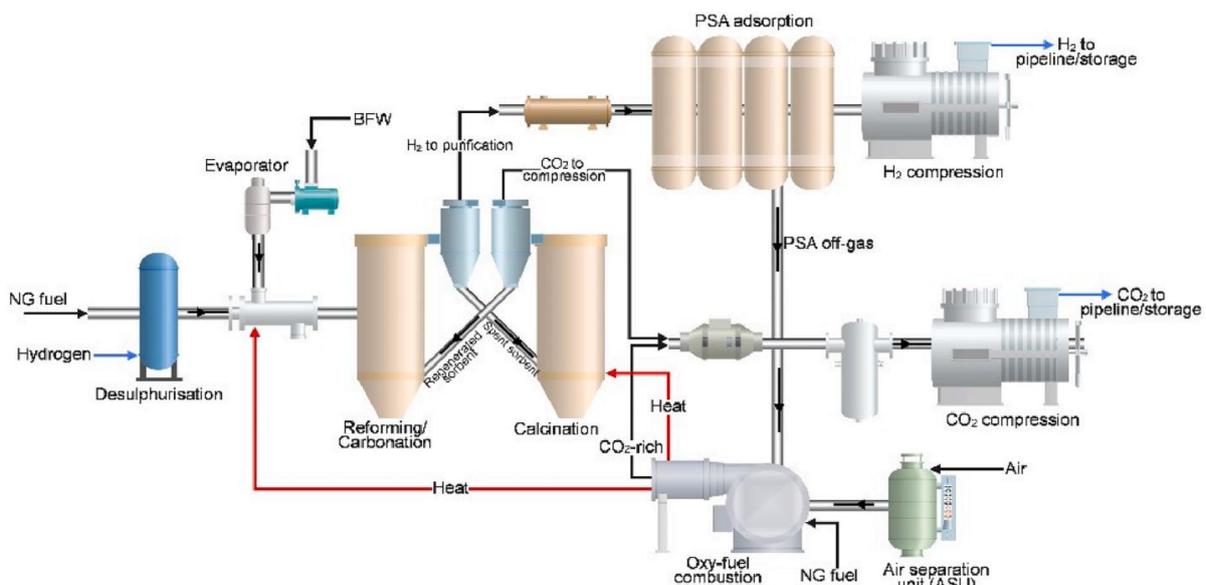


Figura 3.6: Schema d'impianto del Sorption Enhanced Steam Reforming

3.3.2 Reformer/Carbonator e Calciner

Il sistema di due reattori, il cui funzionamento è dipendente l'uno dall'altro, sono la principale differenza che distingue questo processo dal tradizionale *Steam Reforming*. Il *Reformer/Carbonator* [38] è un reattore a letto fluido nel quale, oltre al gas naturale e al vapore, è alimentato anche l'adsorbente solido dell'anidride carbonica in forma di particelle porose. Il più comunemente utilizzato è l'ossido di calcio, che svolge la seguente reazione di carbonatazione con la CO₂:



Oltre alle reazioni di reforming dunque, nel reattore viene svolta direttamente la cattura della CO₂, consentendo di allontanarla con facilità e di ottenere ulteriori vantaggi. L'allontanamento di uno dei prodotti sposta infatti l'equilibrio delle reazioni verso la formazione dell'idrogeno, aumentando la conversione del metano fino all'80% circa e rendendo quindi superfluo la necessità di un secondo reattore a più alta temperatura. Inoltre, anche i reattori di WGS non sono ritenuti necessari, poiché per la stessa ragione anche il monossido di carbonio tende a reagire completamente, raggiungendo una concentrazione inferiore al 3% all'uscita del reattore. Un ciclone separa i prodotti gassosi da quelli solidi, ovvero il carbonato di calcio, che deve essere rigenerato per poi essere ricircolato. La rigenerazione viene svolta nel *Calciner*, nel quale viene condotta la reazione di calcinazione:



Essendo la reazione opposta, ovviamente questa richiederà calore per essere svolta, il quale è fornito dal burner alimentato con l'off-gas della PSA. Dopo aver completato il deassorbimento, il solido viene ricircolato non solo per poter adsorbire la CO₂, ma viene utilizzato anche come vettore per trasportare il calore nel *Reformer/Carbonator* (che si trova a temperatura inferiore), in modo da promuovere le reazioni endotermiche di reforming. Tenendo conto dell'esotermicità dell'adsorbimento infatti, il calore netto di cui necessita il *Reformer/Carbonator* è circa il 95% di quello del *Calciner*, e ciò consente di fornirlo interamente in questo modo senza la necessità di utilizzare ulteriore combustibile. Lo svolgimento delle reazioni è anche in questo caso garantito dalla presenza di un catalizzatore a base Nickel, in forma di particelle porose che vengono distribuite omogeneamente della miscelazione garantita dalla fluidodinamica del letto fluido.

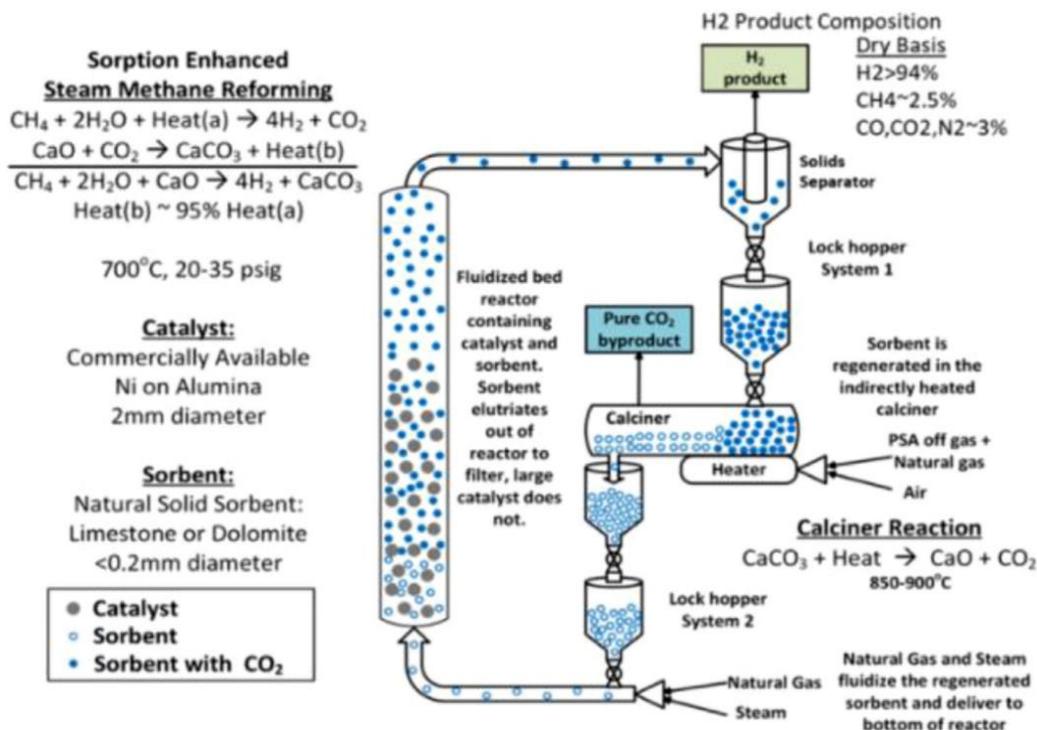


Figura 3.7: Configurazione impiantistica dei reattori di Reforming/Carbonator e Calciner

3.3.3 Purificazione dell'idrogeno con sistema PSA

La PSA (*Pressure Swing Adsorption*) è una tecnologia diventata molto comune nell'ambito della purificazione, in particolar modo in quelle applicazioni in cui è richiesto per altri fattori di mantenere pressioni elevate. L'elevata pressione infatti favorisce, in base all'affinità che ha con il solido poroso, la cattura di un componente gassoso da una miscela. Nel caso in analisi si vuole realizzare la separazione dell'idrogeno da una miscela che contiene delle percentuali di metano, monossido di carbonio e tracce di anidride carbonica. Si ripropone da letteratura [39] uno schema di purificazione realizzato per un impianto tradizionale di *Steam Reforming*, grazie al quale si realizza una purificazione della corrente che garantisce una purezza pari al 99,999%. Dal punto di vista impiantistico, il funzionamento della PSA consiste nell'uso di quattro adsorber, i quali svolgono in successione sette step:

1. Adsorbimento dell'idrogeno dalla miscela di gas proveniente dal reattore a monte, che avviene ad elevata pressione P^F . Una parte di questo gas costituisce il prodotto finale ad elevata purezza, mentre il restante è usata per pressurizzare nuovamente un altro *adsorber*.
2. Depressurizzazione contro-corrente dell'*adsorber* ad una pressione P^I . In pratica viene usato H_2 puro, che serve a pressurizzare parzialmente un *companion adsorber* da P^o a P^I .
3. Ulteriore depressurizzazione dell'*adsorber* da una pressione P^I a P^* . Si ottiene un gas ricco di H_2 , che viene usato per spurgare un altro adsorber (step 5).
4. Depressurizzazione contro-corrente dell'*adsorber* da P^* a P^o . Il gas utilizzato per questa operazione è poi spurgato.
5. Spurgo contro-corrente dell'*adsorber* ad una pressione P^o , mediante il gas arricchito di H_2 prodotto allo step 3.
6. Pressurizzazione contro-corrente dell'*adsorber* da P^o a P^I con H_2 puro ottenuto dal *companion adsorber* allo step 2.
7. Pressurizzazione contro-corrente finale dell'*adsorber* da P^I a P^F mediante l' H_2 prodotto allo step 1 dall'altro *adsorber*.

Si riporta di seguito lo schema dell'impianto appena descritto nella *Figura 3.8*.

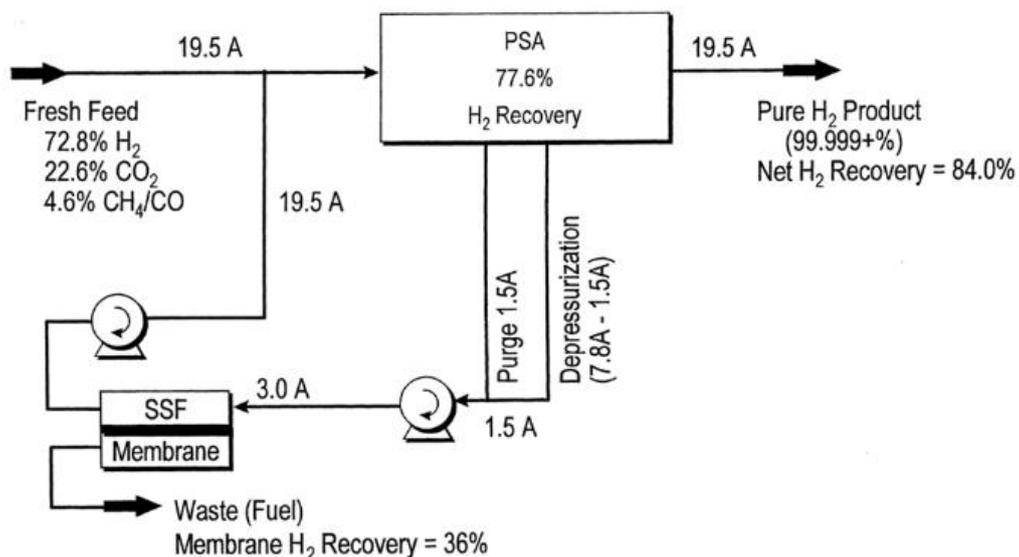


Figura 3.8: Schema della PSA con membrana SSF

Si tiene conto di dover comprimere l'intera portata di off-gas nuovamente a 35 bar poiché, sia la frazione ricircolata al reattore che quella che viene usata per spurgare gli adsorber deve essere ad elevata pressione.

Lo schema mostrato appunto nella *Figura 3.8*, implementa anche l'uso di una membrana SSF (*selective surface flow*) sull'off-gas della PSA, la quale realizza un'adsorbimento selettivo di CO , CO_2 e CH_4 dal lato ad alta pressione, i quali vengono poi deassorbiti nel gas del lato a bassa pressione. L'arricchimento di idrogeno che viene realizzato quindi consente di poter ricircolare l'off-gas. Nel caso studio preso in analisi, poiché è stato previsto di usare una quota di questa corrente per alimentare il burner, la restante parte è successivamente ricircolata a sua volta all'ingresso del reattore.

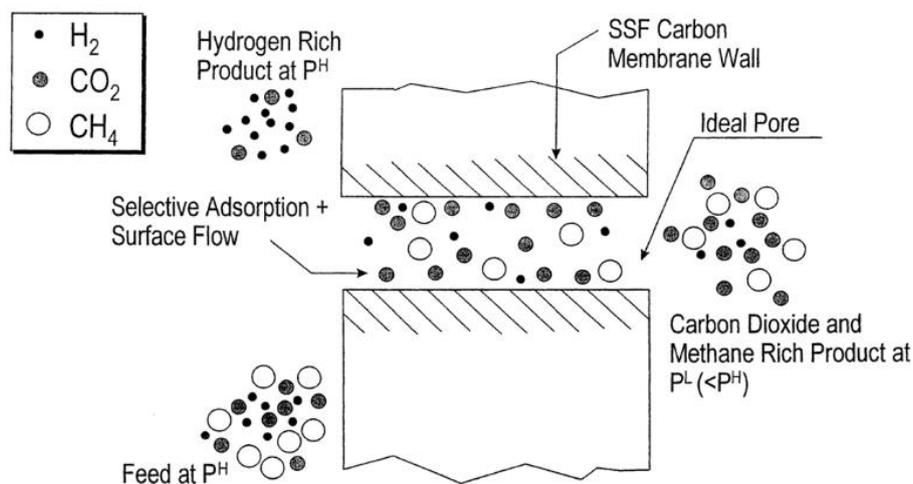


Figura 3.9: Funzionamento della membrana SSF

La *Figura 3.9* mostra schematicamente il meccanismo di funzionamento di questa membrana, grazie alla quale si aumenta il recupero netto di idrogeno fino all'84%.

3.4 Analisi dei consumi energetici e delle emissioni specifiche del *SESR*

Si ripropone ancora una volta lo studio della richiesta energetica del processo di *SESR* preso in esame, con lo scopo di determinare la quota di emissioni di CO₂ ad esso associata. Per quanto riguarda la potenza termica richiesta, l'unica apparecchiatura che ne richiede è il *burner*, al quale tuttavia non vengono associate emissioni dato che il calore che genera deriva dalla combustione dell'off-gas della PSA: oltre all'uso di idrogeno che non comporta la produzione di CO₂, neanche le emissioni di derivanti dal metano vengono incluse nella valutazione dell'impatto ambientale grazie all'introduzione della tecnologia *CCS*. Per lo stesso motivo, anche l'anidride carbonica che deriva dalla conversione del metano nelle reazioni di reforming, che precedentemente costituiva la quota maggiore delle emissioni, in questo caso non verrà inclusa nel calcolo, garantendone una significativa riduzione. Per completezza, si riporta comunque il carico termico e le emissioni associate al *burner*:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{burner} &= 89,34 \text{ MW} / \text{kg}_{H_2} \\ ES_{burner} &= 0,04 \text{ kg}_{CO_2} / \text{kg}_{H_2} \end{aligned}$$

3.4.1 Richiesta energia elettrica del *SESR*

È evidente dunque che gli unici fattori da cui dipende l'impatto ambientale di un processo di *SESR* sono quelli che riguardano il consumo di energia elettrica, a cui vengono associate delle emissioni di anidride carbonica che vengono determinate seguendo lo stesso metodo che è già stato illustrato per i processi di *Steam Reforming*. Anche in questo caso, la richiesta di energia elettrica è dovuta alla necessità di portare i reagenti alle elevate pressioni a cui il processo si svolge. Tuttavia, l'implementazione delle tecnologie *CCS* ha portato all'installazione di apparecchiature che non erano previste per lo *Steam Reforming* tradizionale:

- L'introduzione dell'ASU in questo contesto provvede a fornire ossigeno che viene utilizzato come agente ossidante al burner. Svolgere un'*oxyfuel combustion* invece di una tradizionale combustione in presenza di aria consente di separare facilmente una corrente di anidride carbonica per poterla stoccare, ma aggiunge un'ulteriore richiesta di energia elettrica di $11,2 \text{ MJ}_e / \text{kg}_{H_2}$.
- La purificazione dell'idrogeno viene svolta mediante un sistema di PSA, il cui funzionamento dipende dal modificare la pressione delle correnti gassose che vengono coinvolte in questo processo. Ciò corrisponde a dover prevedere l'utilizzo di alcuni compressori, il cui consumo elettrico è stato calcolato e pari a circa $2,2 \text{ MJ}_e / \text{kg}_{H_2}$.
- Si è ritenuto necessario anche includere nel bilancio energetico, la potenza richiesta per comprimere l'idrogeno. Poiché si prevede di raggiungere pressioni che sono molto superiori a quelle tenute nel processo, si considera di compiere una compressioni a tre stadi interrefrigerati, in modo da ridurre ulteriormente la potenza richiesta dei compressori. Si è calcolata una potenza richiesta di $3,4 \text{ MJ}_e / \text{kg}_{H_2}$ per comprimere fino a 110 bar, che costituisce il consumo maggiore dell'intero processo.
- L'anidride carbonica catturata, proveniente dalle reazioni di reforming e dalla combustione del metano ricircolato al burner, non è quindi rilasciata in atmosfera ma viene compressa per poter essere trasportata nei siti di stoccaggio. Supponendo di dover raggiungere una pressione di 200 bar, anche in questo caso mediate tre stadi di compressione interrefrigerati, il consumo elettrico dei compressori è di $0,7 \text{ MJ}_e / \text{kg}_{H_2}$.

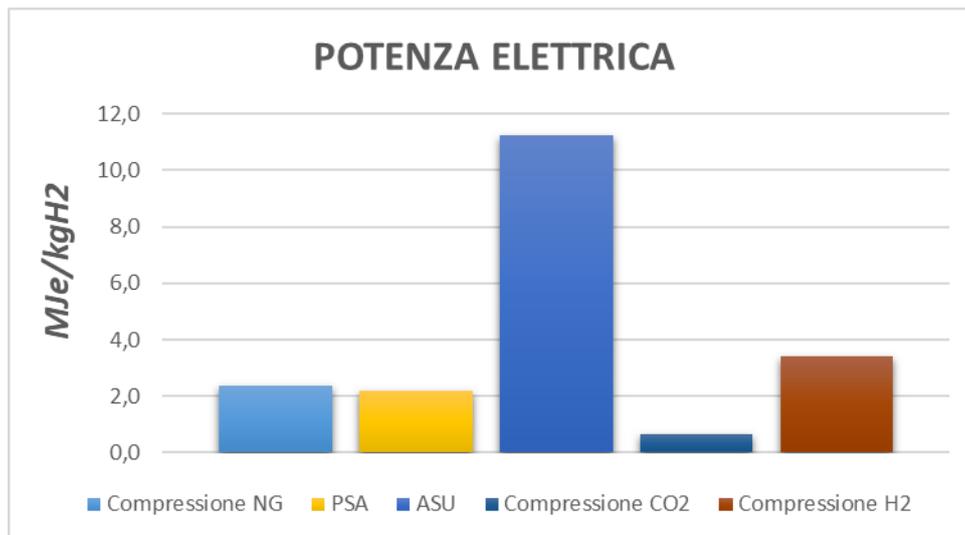


Figura 3.10: Potenza elettrica richiesta dal processo di SESR

3.4.2 Analisi delle emissioni specifiche di anidride carbonica del SESR

I consumi elettrici illustrati corrispondono a delle emissioni di anidride carbonica. In questa particolare applicazione, in cui corrispondono agli unici responsabili dell'impatto che lo stabilimento ha sull'ambiente, è importante valutare la località in cui questo viene realizzato in modo da stabilire quanto l'uso di energia rinnovabile possa effettivamente contribuire alla riduzione delle emissioni. Si confrontano quindi i soliti tre scenari presentati anche per lo *Steam Reforming*, che corrispondono alla situazione in cui vengano usate solo fonti fossili per la produzione di energia elettrica, alla situazione italiana (con il 37% di energia rinnovabile) ed a quella del Lussemburgo (con il 97% di energia rinnovabile).

I dati raccolti mostrano che, in uno scenario che non preveda fonti rinnovabili, i consumi delle apparecchiature in comune con lo *Steam Reforming* sono analoghi, e ciò porta ad avere livelli di emissioni paragonabili. È il caso della compressione del gas naturale, che essendo svolta nello stesso modo non cambia, e dell'ASU che producendo circa la stessa quantità di ossigeno porta ad un'emissione $1,2 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{H}_2}$, che rappresenta la quota maggioritaria di CO2 emessa rispetto al totale di circa $2,2 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{H}_2}$.

In Italia si assiste ad una significativa riduzione delle emissioni, che scendono nel complesso ad un valore di $1,4 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{H}_2}$. Un processo di questo tipo, quindi, diventa molto più attraente in un contesto in cui si dispone di energia rinnovabile, poiché oltre ad avere in generale un quantitativo di emissioni significativamente più basso rispetto al tradizionale *Steam Reforming*, queste vengono ulteriormente abbassate con l'utilizzo del rinnovabile e rendono possibile ottenere idrogeno di natura molto più sostenibile nonostante provenga da una risorsa fossile come il gas naturale.

Seguendo le stesse riflessioni fatte nello scenario italiano, in Lussemburgo l'effetto delle rinnovabili costituisce una drastica riduzione dell'impatto ambientale dovuta all'altissima percentuale di energia pulita a disposizione. Il totale delle emissioni è di appena $0,15 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{H}_2}$.

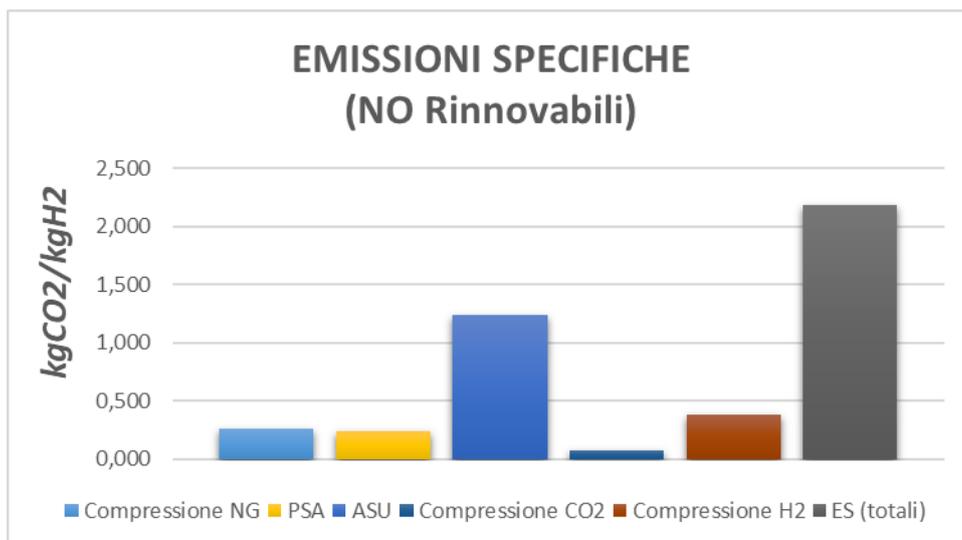


Figura 3.11: Emissioni specifiche del SESR, scenario senza rinnovabili

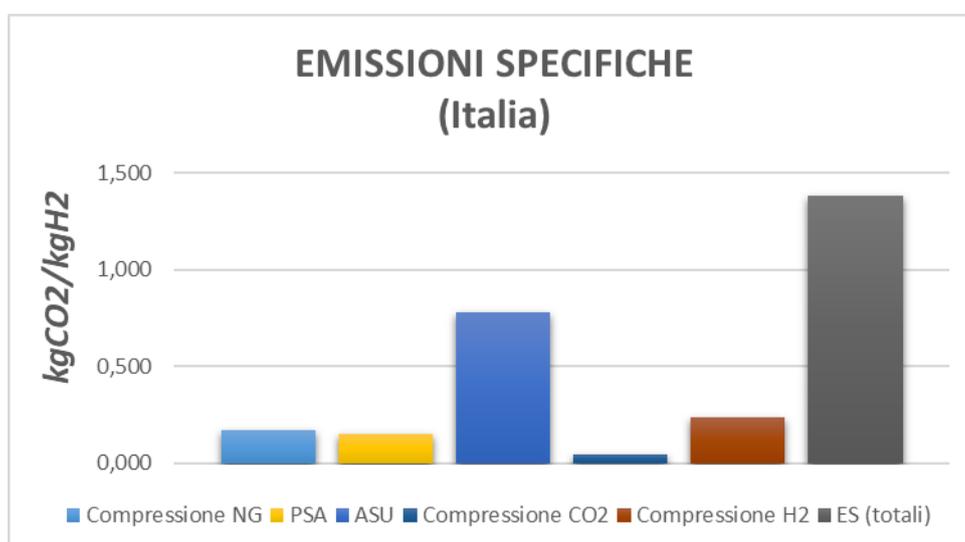


Figura 3.12: Emissioni specifiche del SESR, scenario in Italia

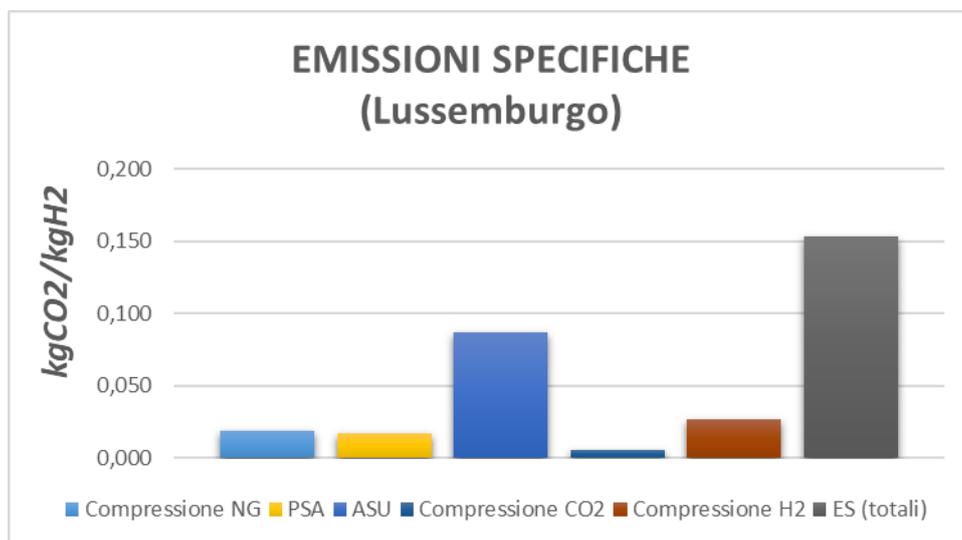


Figura 3.14: Emissioni specifiche del SESR, scenario in Lussemburgo

4. IDROGENO DA METANO VERDE: DIGESTIONE ANAEROBICA

È indubbio che l'unica tecnologia attualmente abbastanza solida per ottenere l'idrogeno di cui l'industria ha bisogno è lo Steam Reforming in una delle sue varianti. Al fine di garantire quindi che la produzione di H_2 sia conforme ai criteri che animano la transizione ecologica, una delle possibilità è quella descritta precedentemente e che consiste nell'includere tecnologie CCS che possano rendere il processo più sostenibile per l'ambiente. Nonostante l'effetto positivo che scaturisce dall'adozione di queste tecnologie, esistono comunque dei limiti tecnici che ostacolano la possibilità di usufruirne: la disponibilità dei siti di stoccaggio dipende esclusivamente dalla geologia del territorio, la mancanza di una diffusa rete di infrastrutture che ne consentano il trasporto, gli elevati costi relativi a queste infrastrutture e l'integrazione con i siti produttivi già esistenti. Tutti questi aspetti contribuiscono a rendere impossibile il passaggio dell'idrogeno "da verde a grigio", specialmente nei brevi tempi imposti dall'esigenza di contenere il cambiamento climatico. Avendo dunque la necessità di diversificare le strategie di produzione, un'altra alternativa che ben si sposa con lo Steam Reforming consiste nel sostituire il metano di natura fossile con bio-metano. Si ricorda infatti che una cospicua percentuale delle emissioni relative allo Steam Reforming (circa il 70% per ognuna delle varianti) derivava dall'uso del metano grigio, la cui conversione portava oltre ad ottenere insieme l'idrogeno anche della CO_2 che veniva rilasciata nell'ambiente. Il bio-metano sarebbe quindi una risorsa che, qualora fosse disponibile, potrebbe essere sfruttata nell'immediato senza la necessità di apportare alcuna modifica ai già esistenti siti di produzione. A livello chimico si tratta infatti della stessa molecola, la cui unica differenza è relativa alla sua provenienza: non è stata estratta infatti dal sottosuolo come la sua controparte grigia, bensì è stata ricavata da fonti rinnovabili quali biomasse, rifiuti organici urbani, residui agricoli o colture dedicate specificatamente alla produzione di biogas [40].

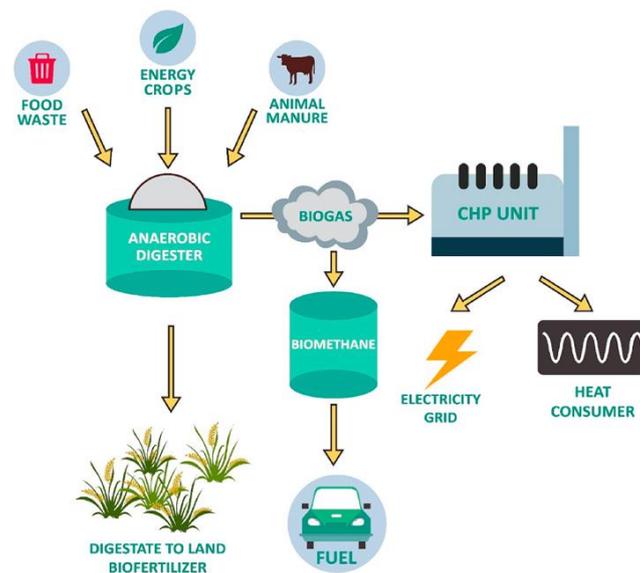


Figura 4.1: Configurazione della digestione anaerobica

Disporre di risorse rinnovabili infatti rende possibile inserirsi nel naturale ciclo vita del carbonio: la CO_2 che ne deriva al termine del processo è pareggiata da quella che invece è stata naturalmente assorbita dalle piante durante la loro crescita, la quale è divenuta successivamente il carbonio che costituiva le biomasse e in fine il bio-metano che da queste ne è stato ricavato. Nel bilancio delle emissioni quindi, tale anidride carbonica costituisce un termine neutro che non porta ad un accumolo in atmosfera a differenza di quello che accade quando si sfrutta

metano grigio, che essendo accumulato nel sottosuolo non avrebbe modo di convertirsi in CO₂ e raggiungere l'atmosfera se non fosse per le attività dell'uomo. Un altro importante vantaggio è anche quello di permettere una gestione sostenibile dei rifiuti, entrando a far parte di un'economia circolare che ne consente la valorizzazione come una risorsa utile consentendo contemporaneamente di limitare l'uso delle fonti fossili e eliminare le problematiche legate alla gestione di un rifiuto.

4.1 Produzione di bio-metano attraverso la digestione anaerobica

Il processo che verrà preso in considerazione attraverso cui si produce il bio-metano è la digestione anaerobica. A prescindere dal tipo di alimentazione il processo consiste nello svolgersi di quattro stadi di decomposizione, dipendenti dall'interazione e dalla crescita dei diversi microrganismi [41], che si svolgono consecutivamente in un unico reattore. Una schematizzazione viene rappresentata nella *Figura 4.2*.

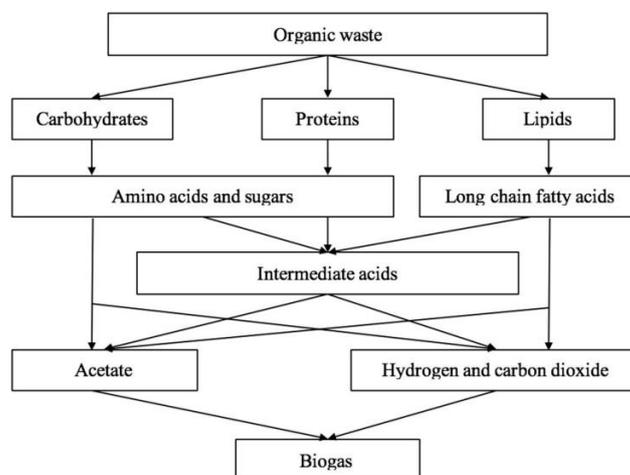


Figura 4.2: Schematizzazione del processo di digestione anaerobica

Idrolisi

Affinchè la matrice organica della biomassa sia disponibile ai microrganismi, questa deve essere scomposta in polimeri meno complessi attraverso l'idrolisi, che viene svolta come un processo biologico dai *batteri idrolitici*. Questi sono capaci di secernere enzimi che convertono carboidrati, lipidi e proteine rispettivamente in zuccheri, acidi grassi e amminoacidi che si diffondono nell'ambiente di reazione. Tuttavia questo non accade per sostanze come lignina, cellulosa o emicellulosa, per cui in alcuni casi è richiesto un pretrattamento che possa favorirne la scomposizione in sostanze più semplici. La massima efficienza dell'idrolisi viene raggiunta per temperature comprese fra 30°-50°C ed un pH compreso fra 5-7.

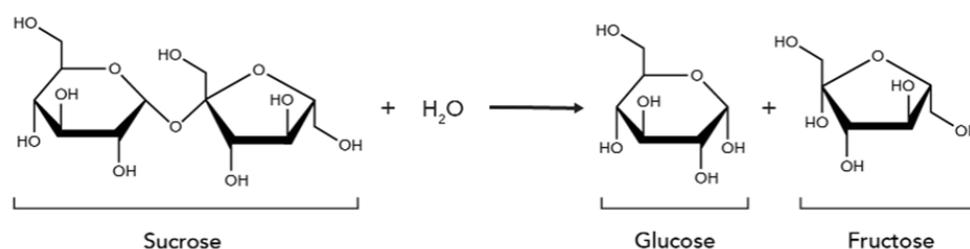
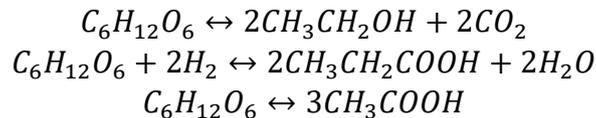


Figura 4.3: Idrolisi degli zuccheri

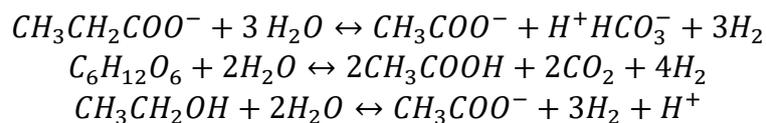
Acidogenesi

I prodotti dell'idrolisi vengono assorbiti dalla membrana cellulare dei *microrganismi acidogeni* e convertiti in prodotti intermedi chiamati VFA (acidi grassi volatili). Solitamente si parla di una miscela di acidi organici la cui concentrazione dipende fortemente dalle condizioni di pH del digestore. In confronto agli altri step, l'acidogenesi è quello più veloce: questi batteri hanno un tempo di rigenerazione di 36 ore. Ad esempio, le reazioni che si svolgono a partire dagli zuccheri sono le seguenti:



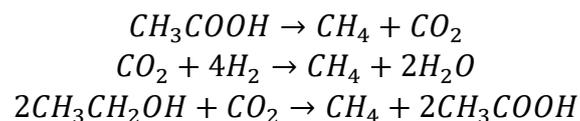
Acetogenesi

Una parte dei prodotti ottenuti dall'acidogenesi costituiscono già un substrato adatto allo svolgersi del prossimo step. Quelli che non lo sono invece vengono convertiti in acetati dall'acetogenesi, dalla quale viene prodotta anche una quantità di idrogeno. In realtà la presenza di idrogeno è dannosa per lo svolgimento di questa fase. Tuttavia, non rappresenta un problema dato che questo viene consumato dalla fase successiva. Allo stesso tempo, i lipidi subiscono un percorso di acetogenesi parallelo, che consiste nell'acidogenesi che porta conversione del glicerolo in acetato, seguita poi da una β -ossidazione a LCFA.



Metanogenesi

La metanogenesi è lo step finale di questo processo, in cui i prodotti delle fasi precedenti vengono consumati *microrganismi metanogeni* che li convertono in metano. Questi appartengono al gruppo degli archei anaerobici obbligati, motivo per il quale vengono confinati in una piccola sezione del substrato. Solitamente, la metanogenesi acetoclastica rappresenta la maggior parte della produzione di metano, e solo il restante metano proviene dalla metanogenesi idrogenotrofica. Le condizioni ideali per svolgere questa fase prevedono valori di pH più elevati rispetto alle altre e un potenziale redox inferiore, e ciò ha causato notevoli problemi alla coltivazione di queste colture in laboratorio. Sebbene le specie metanogeniche costituiscano probabilmente il più sensibile dei gruppi microbici presenti nella digestione anaerobica, ricerche recenti hanno suggerito che *Methanosarcina* spp. tendono ad essere relativamente robusti, in grado di resistere alle concentrazioni di ammoniaca, sodio e acetato oltre agli shock di pH a livelli che altrimenti sarebbero dannosi per altri microrganismi metanogeni. Nei reattori batch, la fine della metanogenesi viene determinata quando si interrompe la produzione di biogas, che può richiedere circa 40 giorni.



4.2 Descrizione generale del processo di digestione anaerobica

Nell'ottica di voler mantenere un approccio coerente ai principi della sostenibilità, si propone l'analisi di un impianto di digestione anaerobica alimentato con FORSU (frazione organica dei rifiuti solidi urbani). Le ragioni sono molteplici: le tonnellate di FORSU prodotto annualmente sono abbastanza elevate (quasi 7,5 milioni di ton/anno in Italia nel 2022 [42]) da permettere almeno di supporre che sia possibile sostenere una produzione su larga scala di biogas, mediante una tecnologia che è stata ritenuta solida e affidabile [43]. Già nel 2000 infatti si registravano in Europa 53 impianti di digestione anaerobica, che hanno trovato applicazione sia in grandi realtà industriali, sia in contesti locali più contenuti.

Per poter predire la produttività di un impianto di digestione anaerobica ci si è basati sull'equazione di Buswell Mueller [44], la quale descrive la conversione del rifiuto sulla base di una reazione netta da cui si ottengono i diversi prodotti.

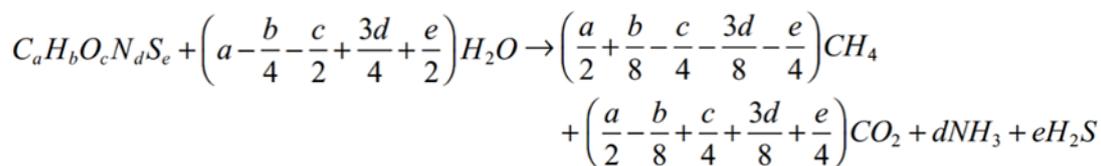


Figura 4.4: Equazione di Buswell Mueller

I coefficienti che vi compaiono sono stati determinati a partire dall'analisi sulla composizione elementare media del rifiuto. È stato possibile quindi stabilire sia il numero di moli che corrisponde ai prodotti della suddetta reazione, sia un peso molecolare medio del rifiuto che è stato determinato pari a 95 kg/kmol.

Source	Ash (%wt)	Ultimate analysis (%wt)					COD (g/L)
		C	H	O	N	S	
[35,52,64,65]	5	48	6.4	37.6	2.6	0.4	277-360

Figura 4.5: Composizione media del rifiuto organico

Tra i diversi metodi con cui è possibile svolgere una digestione anaerobica, quello preso in considerazione in questo caso specifico consiste in un processo a fase unica "wet", il quale ha il vantaggio di condividere alcuni aspetti comuni con la digestione anaerobica dei fanghi nei processi di trattamento delle acque che sono stati già ampiamente studiati [42]. Il rifiuto subisce innanzitutto un pretrattamento che ha lo scopo di rendere più semplice le operazioni di digestione ad opera dei microrganismi. Esistono molte possibilità con cui è possibile svolgere tale fase, ma per questo caso studio ne è stato scelto uno di tipo meccanico che potesse contenere quanto più possibile l'ammontare di energia richiesto dal processo. Il processo di *milling*, realizzato da specifici macchinari, consente di ridurre la pezzatura del rifiuto e aumentare la resa del biogas al prezzo di 0,8 kWh/kg_{dry} [45], che costituiscono dunque un consumo del tutto trascurabile. Successivamente il rifiuto viene diluito in acqua fino a raggiungere una concentrazione massima del 10% e inviato in un bioreattore, in cui condizioni per quanto possibili omogenee vengono realizzate per mezzo di un miscelatore. La diluizione si serve di acqua che proviene dalla rete o che viene in parte ricircolata dall'effluente del reattore, che viene riscaldata ad una temperatura di 55°C che consente la massima attività dei batteri. A causa delle diverse caratteristiche fisiche dei rifiuti, tuttavia, si ottengono tre diverse fasi: una fase

leggera si accumula nella zona alta del reattore insieme alle schiume che si formano, una pesante che si deposita sul fondo e che deve essere rimossa per non danneggiare il miscelatore, ed una fase a densità intermedia nella quale avviene la digestione e la produzione del biogas. Anche il contributo energetico speso per azionare il miscelatore è stato considerato trascurabile rispetto agli altri, pertanto verrà trascurato. Si deve prestare attenzione anche al problema della corto-circuitazione, che consiste nell'uscita del flusso che alimenta il reattore in un tempo minore rispetto a quello deciso durante il design dell'impianto, che causa la ridotta resa di biogas rispetto a quella prevista e problemi di igienizzazione dei fanghi effluenti. Per ovviare a tale problema, talvolta è previsto uno step di pastorizzazione dell'effluente. La *Figura 4.6* mostra un tipico schema impiantistico di una digestione anaerobica wet.

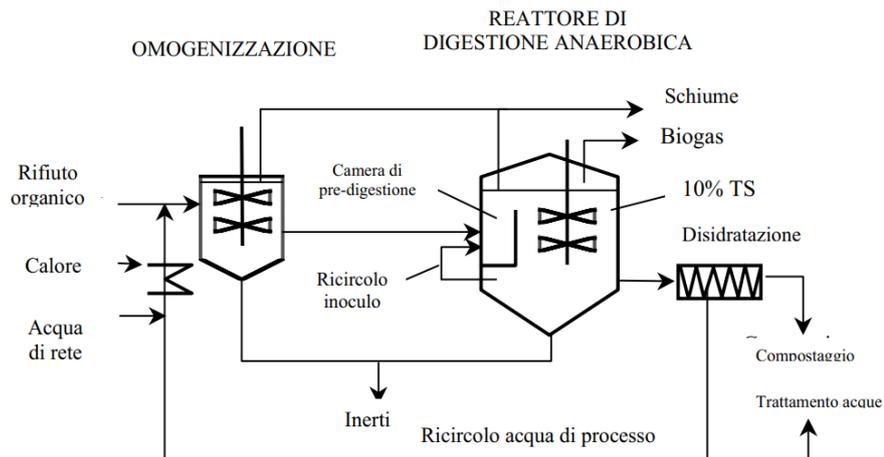


Figura 4.6: Schema d'impianto della digestione anaerobica wet

4.2.1 Riscaldamento delle acque di processo

La digestione anaerobica è un processo il cui corretto funzionamento dipende da una serie di importanti fattori: tempo di permanenza, tipo di batteri, enzimi utilizzati, tipo di alimentazione, tipo di pretrattamento. Tra questi tuttavia, solo la temperatura a cui si svolge la digestione rientra tra quelle variabili che influenzano significativamente nel bilancio energetico. Mantenere nel reattore la temperatura di design, dal punto di vista operativo consiste nel riscaldare la miscela acqua/rifiuto che viene alimentata. Non conoscendo esattamente quanto valga un eventuale portata di ricircolo dell'acqua, si è decisi di collocarsi in un'ipotesi conservativa per cui si riscalda l'intera portata necessaria a diluire il rifiuto solido. Inoltre si è supposto trascurabile, per via della forte diluizione, il calore necessario a riscaldare anche la fase solida rispetto a quello che viene richiesto invece per portare l'acqua dalla temperatura ambiente a quella di design. Ovviamente la temperatura dell'ambiente varia sia a seconda della stagione e del momento della giornata, sia rispetto alla collocazione geografica dell'impianto. Tuttavia, prevedendo che sia installato un sistema di coibentazione, e volendo comunque porsi in una situazione conservativa, si è considerata una temperatura ambiente media di 10°C. Per mantenere tale temperatura al valore prestabilito, si suppone di utilizzare una frazione del biometano prodotto per realizzare questo riscaldamento. La CO₂ prodotta in questo modo non viene quindi inclusa nel calcolo delle emissioni per via della natura rinnovabile di questo metano, tuttavia svolgere questa operazione riduce la produttività teorica del biometano finale. È stato calcolato che, nelle condizioni di funzionamento descritte di questo caso studio, è necessario utilizzare circa il 10,3% del biometano prodotto. Anche in un caso in cui si considera una temperatura ambiente estrema, pari a 0°C, la percentuale sale al 12,6% mostrando come in effetti non sia questa una grandezza che influenza pesantemente l'efficienza del processo.

4.2.2 Biogas upgrading

Il biogas ottenuto dalla digestione anaerobica è una miscela gassosa che comprende principalmente anidride carbonica e metano. Per poter quindi trovare una reale applicazione tecnica si deve procedere a purificare il biometano mediante un processo denominato *upgrading*. Tra le impurezze che devono essere separate rientrano piccole percentuali di ammoniaca e acido solfidrico, ma la sfida maggiore consiste nell'allontanare l'anidride carbonica, che corrisponde al secondo composto per quantità che costituisce il biogas dopo il metano. Esistono diverse soluzioni che permettono di svolgere questa operazione, ma tenendo a mente gli obiettivi di sostenibilità che si vogliono mantenere, si è deciso di includerne in questo impianto uno molto semplice, economico e poco impattante per l'ambiente: *water scrubbing* [46]. La *Figura 4.7* mostra un tipico schema di scrubbing con acqua del biogas.

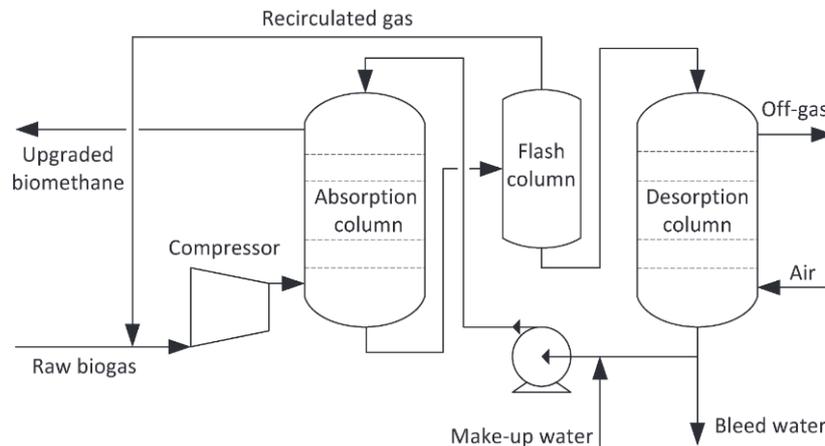


Figura 4.7: Schema di water scrubbing del raw biogas

Come si osserva, il biogas è inviato inizialmente compresso e poi alimentato al fondo in una colonna di adsorbimento, mentre in controcorrente dall'alto è invece alimentata dell'acqua. In base alla Legge di Henry, la CO_2 contenuta nel biogas viene assorbita fisicamente nell'acqua. Questo processo viene ulteriormente favorito dalla presenza di packing material, che aumenta l'interfaccia di contatto tra le due fasi. Si ottiene quindi biometano ad elevata purezza in testa alla colonna, mentre l'acqua "sporca" viene rigenerata nella colonna di deassorbimento semplicemente riducendo la pressione e favorendo il deassorbimento mediante dell'aria inviata a pressione atmosferica che svolge il ruolo di gas di stripping. Nonostante il metano abbia una selettività ad essere assorbito dall'acqua 25 volte minore rispetto all'anidride carbonica, per minimizzare le perdite nell'off-gas l'acqua viene inviata in un flash ad una pressione intermedia, sufficiente a far deassorbire la quasi totalità del metano senza influire sull'equilibrio della CO_2 . È previsto il ricircolo di questo metano recuperato a monte del compressore. Una configurazione ottimale prevede di svolgere questo processo ad una temperatura di $40^\circ C$, ed a una pressione nella colonna di adsorbimento e nel flash rispettivamente di 10 bar e 2,5-3,5 bar. Ai fini della valutazione dell'impatto ambientale di questo impianto, si fa notare che la CO_2 che viene rilasciata nell'atmosfera non viene conteggiata poiché anche questa è pareggiata dall'uso di una fonte rinnovabile. Le uniche emissioni di cui si tiene conto sono dunque quelle relative al funzionamento del compressore.

4.3 Analisi delle emissioni specifiche della DA

Nel complesso dunque, la digestione anaerobica appare come un processo estremamente ecosostenibile, il cui unico contributo considerato nel calcolo delle emissioni specifiche di CO_2 è quello che interessa l'upgrading del biogas. Seguendo il metodo e le ipotesi già discusse riguardo il funzionamento dei compressori, nella *Tabella 4.1* si espongono i valori di emissioni riferiti alla produzione netta di biometano in tre diversi scenari.

Emissioni Specifiche	
[kg_{CO_2}/kg_{CH_4}]	
No rinnovabili	0,16
Italia	0,10
Lussemburgo	0,01

Tabella 343.1: Emissioni specifiche della

4.3.1 Emissioni specifiche dello SR accoppiato con la DA

È interessante tuttavia osservare il risultato, in termini di sostenibilità, dell'accoppiamento di un tradizionale impianto di *Steam Reforming* che venga alimentato interamente con il biometano proveniente dal processo di digestione anaerobica. Riferendo dunque le emissioni del biometano ottenuto dalla digestione anaerobica all'idrogeno che ne viene infine prodotto, si nota come le emissioni siano notevolmente ridotte per via della neutralità climatica della CO_2 che scaturisce dalla conversione del biometano.

Nel caso di *Steam Reforming* per produrre ammoniaca si assiste ad una riduzione delle emissioni minima del 67,5%, raggiungendo il valore di poco inferiore di $2,9 kg_{CO_2}/kg_{H_2}$. L'influenza delle rinnovabili quindi garantisce un'ulteriore riduzione delle emissioni del 13% in Italia e del 33% in Lussemburgo.

Anche il caso di *Steam Reforming* adibito alla produzione di solo idrogeno, che era il caso di maggiori emissioni, queste vengono ridotte almeno del 63,5%, portandole ad un valore di $3,3 kg_{CO_2}/kg_{H_2}$. Le emissioni dei consumi elettrici, i quali sono responsabili di circa la metà delle emissioni dell'intero impianto, beneficiano dell'introduzione dell'energia rinnovabile della rete e portano ad una riduzione ulteriore del 17% in Italia e del 42,7% in Lussemburgo.

L'*Autothermal Reforming* è quello che maggiormente beneficia dell'accoppiamento ad un sistema di digestione anaerobica, con un livello di emissioni di $2,7 kg_{CO_2}/kg_{H_2}$ che corrisponde al 69,6% in meno. Per quanto possa sembrare in linea con le altre varianti, essendo tutti i fattori da cui dipendono le emissioni di natura elettrica (con l'unica eccezione del reboiler di rigenerazione delle ammine, che costituisce tuttavia una minor quota dopo la produzione del biometano) l'introduzione di energia elettrica rinnovabile garantisce significative riduzioni del livello delle emissioni: 27,7% in meno in Italia e ben il 70% in meno in Lussemburgo, raggiungendo il valore minimo tra tutte le possibili configurazioni impiantistiche pari $0,8 kg_{CO_2}/kg_{H_2}$.

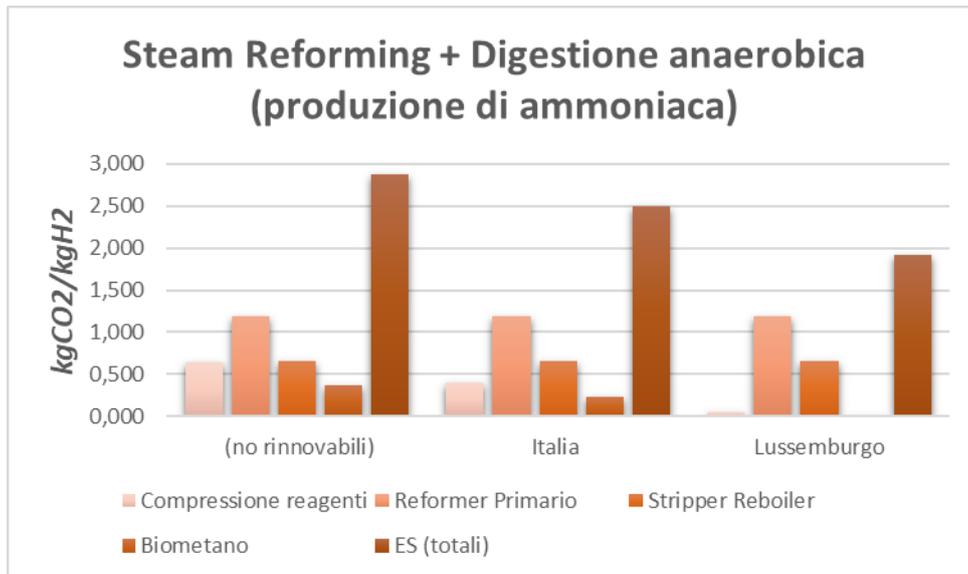


Figura 4.8: Emissioni specifiche di SR e DA (produzione di ammoniaca)

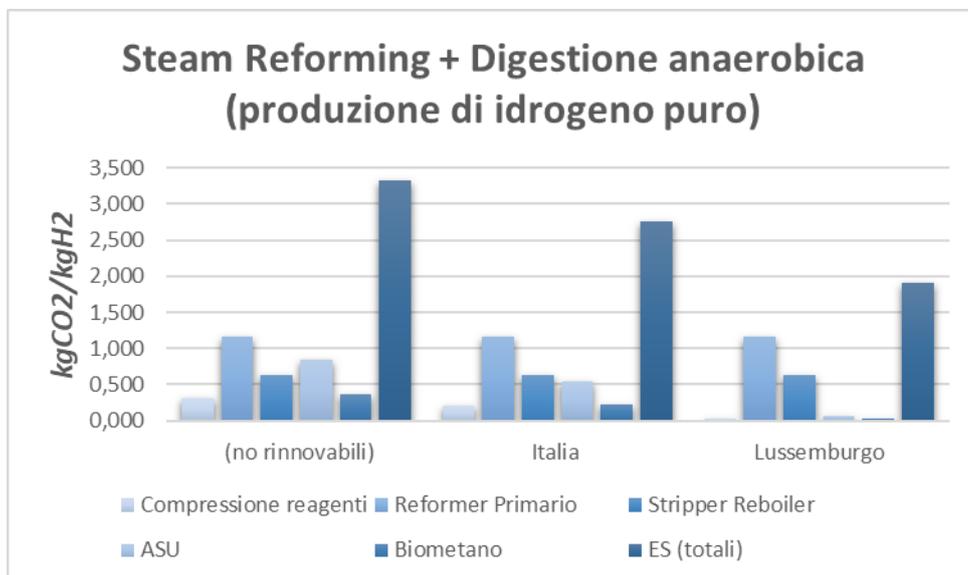


Figura 4.9: Emissioni specifiche di SR e DA (produzione di idrogeno puro)

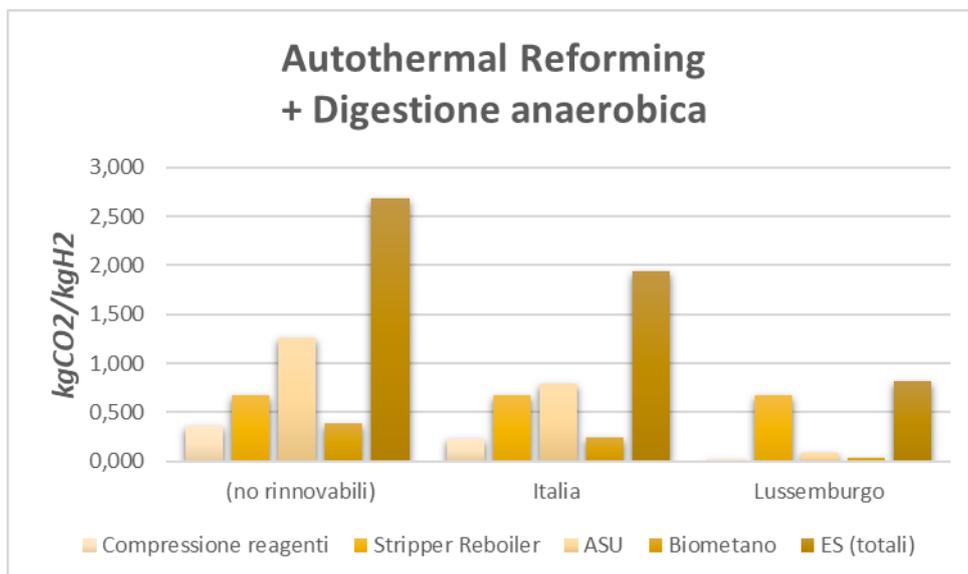


Figura 4.10: Emissioni specifiche di ATR e DA

5. Conclusioni

In seguito a tutte le valutazioni svolte fin'ora è possibile porsi nella condizione di fare alcune valutazioni che riguardano l'idrogeno e la sua sostenibilità ambientale. Attualmente lo stato dell'arte che interessa la produzione, che corrisponde allo Steam Reforming alimentato mediante metano di origine fossile, porta a delle emissioni di anidride carbonica che generalmente oscillano tra $8 - 10 \text{ kg}_{CO_2}/\text{kg}_{H_2}$, rendendola una delle attività industriali maggiormente responsabili a livello globale. A causa di tale implicazione ambientale, unita al fatto di essere una molecola estremamente richiesta in molteplici applicazioni industriali ed energetiche, non sorprende dunque che l'idrogeno sia frequentemente oggetto di discussioni che tentano di spiegare quali alternative tra i metodi di produzione o il suo impiego siano quelle che garantiscano lo sfruttamento di questa risorsa nel modo più opportuno. Anche lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di esprimere delle riflessioni che interessano questi aspetti.

Elettrolisi

L'elettrolisi è una delle alternative che più spesso vengono discusse in merito alla possibilità di produrre idrogeno in modo sostenibile, usando l'energia in eccesso che viene prodotta dalle fonti rinnovabili. È infatti impossibile considerare un'alternativa l'uso dell'elettricità proveniente dalla rete elettrica, poiché come è stato dimostrato, ricavare quell'energia causerebbe un livello di emissioni a monte pari ad almeno 4 volte quelle che conseguono allo Steam Reforming. L'intermittenza e la bassa disponibilità di energia rinnovabile quindi non permettono di poter realizzare una produzione di idrogeno che sia costante e capace di far fronte all'attuale richiesta dell'industria. Nonostante infatti gli sforzi europei di aumentare la percentuale dell'energia rinnovabile nella rete, l'altissima richiesta energetica dell'elettrolisi non consente di diminuirne le emissioni nella maggior parte dei paesi facenti parte dell'UE. Si è calcolato infatti la rete dovrebbe disporre di circa il 70% di energia rinnovabile e, poiché attualmente la media europea si arresta al 40%, l'elettrolisi rimane un'alternativa non percorribile. Anche nei paesi che sono prossimi al 100% di energia rinnovabile, come il Lussemburgo che più volte è stato preso come esempio, l'elettrolisi comunque non rappresenterebbe una valida alternativa e la motivazione è ancora una volta il costo in termini di energia associato a questo processo. Come si è calcolato infatti nell'esempio reale che interessa *Yara Italia S.p.A.*, per ricavare dall'elettrolisi l'idrogeno di cui la compagnia avrebbe bisogno, sarebbe necessaria una quantità talmente elevata di energia da essere paragonabile a quella richiesta da interi altri settori industriale, aumentando esponenzialmente la domanda energetica e quindi il livello delle emissioni. In mancanza quindi di strategie che possano migliorare l'efficienza energetica dell'elettrolisi, difficilmente potrà trovare un'applicazione che contribuisca a rendere più sostenibile i settori interessati dall'idrogeno. Sarebbe invece preferibile impiegare questa energia in altri settori a maggior impatto ambientale come quello dell'autotrazione, che si ricorda rappresentante il 25% delle emissioni totali di CO₂ in Europa, o quello della produzione dell'acciaio che rappresenta l'11% delle emissioni globali di CO₂.

Tecnologie CCS

I metodi di cattura di carbonio costituiscono una tecnologia pragmatica ed efficace, che ha potenzialmente la capacità di garantire, nei brevi tempi imposti dall'emergenza climatica, un'ingente taglio alle emissioni di anidride carbonica permettendo comunque di continuare a sfruttare le tecnologie di cui si dispone attualmente. L'implementazione di tali tecnologie in un impianto di Steam Reforming ha consentito di ridurre le emissioni del 75% circa.

Le tecnologie CCS dunque rappresentano un vantaggio non di poca importanza, con cui si potrebbe porre rimedio ai sintomi del cambiamento climatico, nell'attesa che il percorso della transizione ecologica fornisca una soluzione sostenibile e rinnovabile di cui ancora oggi non disponiamo. Non mancano tuttavia difficoltà e complicazioni di tipo tecnico che interessano l'implementazione dei metodi di cattura del carbonio, sia negli impianti già esistenti che in quelli che ancora devono essere realizzati. Manca infatti una diffusa rete di infrastrutture adibite al trasporto della CO₂ che possa collegare i luoghi di produzione con i siti di stoccaggio, dovuta agli ingenti investimenti economici richiesti dalla realizzazione e al complesso compito di integrare tali infrastrutture con i siti produttivi già esistenti. L'individuazione di siti geologici adatti a svolgere il ruolo di siti di stoccaggio è un'operazione complessa, che richiede innumerevoli valutazioni che dipendono essenzialmente da fattori naturali, su cui si ha una limitata capacità di intervenire. Deve essere garantito infatti che il pozzo possa contenere volumi di CO₂ comparabili a quelli prodotti industrialmente, che sia realmente integrabile con l'ambientale (si parla di rischi come la contaminazione di falde acquifere, interferenza con ecosistemi) e sicuri anche per periodi a lungo termine (il pozzo deve essere stabile e non devono verificarsi rilasci di anidride carbonica in atmosfera). Inoltre, la realizzazione di tecnologie CCS è anche una sfida logistica, che dovrebbe considerare il dialogo di molte realtà differenti e l'adeguamento a normative di paesi diversi. Per questa serie di ragioni quindi, la cattura del carbonio non può essere certo considerata la soluzione definitiva del cambiamento climatico, ma può senza dubbio essere uno dei molti strumenti a disposizione per contenerla.

Biometano e digestione anaerobica

Lo studio compiuto in questo lavoro di tesi ha evidenziato che la quota maggiore da cui derivano le emissioni (il 70% circa) è la conversione del metano in anidride carbonica, individuando quindi un fattore inevitabile nel processo di Steam Reforming. Quando non è possibile l'impiego di tecnologie CCS quindi, un metodo per contenere le emissioni consiste nell'impiego di biometano: la natura rinnovabile di questa molecola, che dal punto di vista chimico non presenta nessuna differenza con il metano fossile, ha come conseguenza la neutralità climatica della CO₂ che proviene da essa. Introdurre il processo di produzione dell'idrogeno nel naturale ciclo del carbonio non porta infatti all'accumolo dell'anidride carbonica in atmosfera, poiché la formazione della biomassa (o in generale la risorsa rinnovabile da cui il biometano è stato ottenuto) rappresenta un sequestro di CO₂ equivalente all'emissione di cui il processo è responsabile. In questo modo si potrebbe pareggiare il bilancio tra l'anidride carbonica emessa e sottratta dall'atmosfera. Secondo quanto riportato dal report della IEA [47], nel 2018 la produzione di biometano in Europa ammontava a circa 2Mtoe, che corrispondono approssimativamente a 1,7 milioni di tonnellate di biometano. Si consideri ancora una volta un caso reale come quello di *Yara Italia S.p.A.*: per adempiere alla produzione annuale di idrogeno dichiarata, risulta che sarebbe necessario impiegare il 19% del biometano annualmente prodotto in Europa. Per quanto sia quindi teoreticamente possibile sostenere una produzione industriale, è anche opportuno valutare che la richiesta di una singola azienda

consiste comunque in una importante frazione del metano rinnovabile disponibile a livello europeo, motivo per cui è difficile attualmente immaginare l'utilizzo estensivo di questa risorsa nell'intero settore industriale. Inoltre è anche importante considerare altri fattori, quali la competizione dell'uso del biometano nelle diverse applicazioni in cui è possibile impiegarlo. Queste considerazioni tuttavia non sminuiscono il ruolo fondamentale che il biometano assume nel più ampio contesto della transizione ecologica. Esso infatti rappresenta una risorsa fortemente sfruttabile in contesti di piccole-medie dimensioni, come può essere ad esempio la produzione di energia elettrica nelle aziende agricole. Disponendo abbondantemente di materiale organico, queste aziende potrebbero raggiungere l'autosufficienza energetica e non pesare sul sistema di produzione di energia nazionale. Per quanto limitato dunque, l'uso di biometano è comunque una risorsa efficace in determinati contesti nel provvedere ad un uso responsabile ed integrato dell'energia, che è uno tra gli obiettivi della transizione energetica.

In conclusione, se ci sofferma ad una prima visione pare che non esiste una soluzione concreta che consenta di porre rimedio al cambiamento climatico. Ed in parte corrispondo alla verità: non ci si può aspettare che esista un'unica tecnologia, un metodo di condurre un processo o una risorsa il cui sfruttamento garantisca automaticamente una condotta sostenibile per l'ambiente. Piuttosto è lo sforzo di applicare in modo combinato e intelligente le diverse alternative disponibili, sulla base dell'applicazione specifica e della loro relativa efficacia. Il cambiamento climatico, così come qualunque altro effetto che le attività dell'uomo hanno sul nostro pianeta, è una questione complessa che non può essere risolta se viene affrontata con superficialità e senza cognizione di causa. In questo lavoro di tesi si è mostrata la complessità sulla questione ambientale relativa all'idrogeno, ai suoi metodi di produzione e alle sue possibili applicazioni. In generale tuttavia, è possibile estendere le stesse problematiche ad ogni altro campo associabile all'uomo. Questo significa che la transizione ecologica deve consistere, prima di ogni altra cosa, in un atteggiamento consapevole, responsabile e rispettoso nei confronti del pianeta di cui abbiamo la responsabilità di garantirne la salvaguardia nell'interesse di tutti.

Appendice A: modello cinetico dello Steam Reforming

$$r_1 = \frac{k_1(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} / P_{\text{H}_2}^{1.25})(1 - (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3 / K_{p1} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}))}{(\text{den})^2}$$

$$r_2 = \frac{k_2(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} / P_{\text{H}_2}^{0.5})(1 - (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / K_{p2} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}))}{(\text{den})^2}$$

$$r_3 = \frac{k_3(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}^{1.75})(1 - (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^4 / K_{p3} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2))}{(\text{den})^2}$$

$$\text{den} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}} P_{\text{H}}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})$$

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

$$K_i = A(K_i) \exp\left(-\frac{\Delta H_{i,a}}{RT}\right)$$

Activation energies, adsorption enthalpies and pre-exponential factors for the final model

	E_1 (kJ/mol)	E_2 (kJ/mol)	E_3 (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{CO,a}}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{H,a}}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{H}_2\text{O,a}}$ (kJ/mol)
<i>t</i> -value	209.2 (82.4)	15.4 (8.32)	109.4 (55.0)	-140.0 (63.6)	-93.4 (25.2)	15.9 (11.4)
UL ^a	214.2	19.0	111.8	-135.7	-86.1	18.6
LL ^b	204.2	11.8	107.0	-144.3	-100.7	13.2
	A_1	A_2	A_3	$A(K_{\text{CO}})$	$A(K_{\text{H}})$	$A(K_{\text{H}_2\text{O}})$
	5.922×10^8	6.028×10^{-4}	1.093×10^3	5.127×10^{-13}	5.68×10^{-10}	9.251

^a UL = upper limit.

^b LL = lower limit of approximate 95% confidence interval.

Bibliografia

- [1] Parlamento Europeo, *L'UE e l'accordo di Parigi*, 2023
- [2] European Commission, *HYDROGEN*, 2022
- [3] IEA, *The Future of Hydrogen*, giugno 2019
- [4] Venkat Pattabathula, Jim Richardson, "Introduction to ammonia plant", In: American Institute of Chemical Engineers
- [5] Coulson&Richardson's, *CHEMICAL ENGINEERING Volume 1 (Sixth edition)*
- [6] Jens R. Rostrup-Nielsen, "Catalytic Steam Reforming"
- [7] Coulson&Richardson's, *CHEMICAL ENGINEERING DESIGN Volume 6*
- [8] Transportation System
- [9] Jens R. Rostrup-Nielsen, "Catalytic Steam Reforming"
- [10] Jianguo Xu Gilbert F. Froment, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics", *AIChE Journal*, 1989
- [11] Kaihu Hou, Ronald Hughes, "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/a-Al₂O catalyst", *Chemical Engineering Journal*, 2000
- [12] KATALKO™, KATALCO PERFORMANCE product, *Steam Reforming Catalysts*
- [13] Yongtaek Choi, Harvey G. Stenger, "Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen", *Journal of Power Sources*, 2003
- [14] Nichola McCann, Marcel Maeder, and Moetaz Attalla, "Simulation of Enthalpy and Capacity of CO₂ Absorption by Aqueous Amine Systems", *American Chemical Society*, 2008
- [15] Ugochukwu E. Aronua, Shahla Gondala, Erik T. Hessena, Tore Haug-Warberga, Ardi Hartonaa, Karl A. Hoffb, Hallvard F. Svendsen, "Solubility of CO₂ in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120°C and model representation using the extended UNIQUAC framework", *Chemical Engineering Science*
- [16] Tatiana Morosuk, Muhammas Sultan, "Low-temperature Technologies"
- [17] E. Borria, A. Tafoneb, A. Romagnolib, G. Comodia, "A preliminary study on the optimal configuration and operating range of a "microgrid scale" air liquefaction plant for Liquid Air Energy Storage", *Energy Conversion and Management*, 2017
- [18] Ib Dybkjaer, "Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas – an overview of available process", *Fuel Processing Technology*, 1994
- [19] M.H. Halabi, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, "Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer", *Chemical Engineering Journal*, 2008
- [20] M. Zahedinezhad, S. Rowshanzamir, M.H. Eikani, "Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009

- [21] Consiglio Europeo, *Come viene prodotta e venduta l'energia elettrica dell'UE?*
- [22] Mostafa El-Shafie, “*Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review*”, Results in Engineering, 2023
- [23] Marcelo Carmoa, David L. Fritza, Jurgen Mergela, Detlef Stolten, “*A comprehensive review on PEM water electrolysis*”, Hydrogen Energy, 2013
- [24] S. Sircar, W.E. Waldron, M.B. Rao, M. Anand, “*Hydrogen production by hybrid SMR-PSA-SSF membrane system*”, Separation and Purification Technology, 1999
- [25] QOCsolution gas and hydronics, *CHIUSURA RAPIDA A SETTORI Installazione verticale*
- [27] Parlamento Europeo, *Emissioni di CO2 delle auto: i numeri e i dati. Infografica*
- [28] European Environment Agency, *CO₂ emissions performance of new passenger cars in Europe*, 2024
- [29] Tesla, *Classe energetica Europea*
- [30] Parlamento Europeo Tematiche, *Emissioni di gas serra nell'UE per paese e settore: Infografica*, 2023
- [31] Sustainable Ship: Sustainability on demand, *What is the carbon footprint of steel?*
- [32] New Steel Construction, *The carbon footprint of steel*, 2010
- [33] International Chamber of Shipping, *Environmental Performance: Comparison of CO₂ Emissions by Different Modes of Transport*
- [34] International Maritime Organization, *Second IMO Greenhouse Gas Study 2009*, 2009
- [35] M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernandez, M.-C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. J. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yoo and P. S. Fennell, “*Carbon capture and storage update*”, Energy & Environmental Science, 2013
- [36] R. Soltani, M.A. Rosen, I. Dincer, “*Assessment of CO₂ capture options from various points in steam methane reforming for hydrogen production*”, HYDROGEN ENERGY, 2000
- [37] Chinonyelum Udemu, Carolina Font-Palma, “*Potential cost savings of large-scale blue hydrogen production via sorption-enhanced steam reforming process*”, Energy Conversion and Management, 2024
- [38] Salman Masoudi Soltani, Abhishek Lahiri, Husain Bahzad, Peter Clough, Mikhail Gorbounov, Yongliang Yan, “*Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO₂ Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review*”, Carbon Capture Science & Technology, 2021
- [39] S. Sircar, W.E. Waldron, M.B. Rao, M. Anand, “*Hydrogen production by hybrid SMR-PSA-SSF membrane system*”, Separation and Purification Technology, 1999

- [40] S. O'Connor, E. Ehimen, S.C. Pillai, A. Black, D. Tormey, J. Bartlett, "*Biogas production from small-scale anaerobic digestion plants on European farms*", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021
- [41] Jay N. Meegoda, Brian Li, Kush Patel and Lily B. Wang, "*A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion*", International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018
- [42] UTILITALIA Federazione Utilities, *Rifiuti: Cic, in Italia raccolte 7,25 mln di tonnellate di rifiuti organici*
- [43] Franco Cecchi, Paolo Battistoni, Paolo Pavan, David Bolzonella, Laura Innocenti, "*Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi*", Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, 2005
- [44] Spyridon Achinas, Gerrit Jan Willem Euverink, "*Theoretical analysis of biogas potential prediction from agricultural waste*", Resource Efficient Technologies, 2016
- [45] Dedy Eka Priyantoa, Shunichiro Uenoa, Koh Hashidab, Hidekazu Kasai, "*Energy-efficient milling method for woody biomass*", Advanced Powder Technology, 2017
- [46] Fredric Bauser, Tobias Persson, Christian Hulteberg, Daniel Tamm, "*Biogas upgrading – technology overview, comparison and perspectives for the future*", Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2013
- [47] IEA, *Introduzione al biogas e al biometano*, 2018

Ringraziamenti

Un primo ringraziamento non può che essere rivolto alla mia famiglia, per aver permesso che tutto questo fosse possibile. Sapete che non sono il tipo di persona che cerca supporto e che preferisce fare da sé, ma avete saputo comunque come farvi sentire vicino nonostante i chilometri che ci separavano. Ogni volta che si presentava un ostacolo la vostra risposta era sempre la stessa: “tu pensa a studiare che per il resto ci siamo noi!”. È così è stato.

Ogni volta che mi avete condiviso le foto delle vostre gite o di voi a mare, facendomi arrabbiare perché io non potevo andarci. Ad ogni esame che non ho immediatamente superato (o superato con meno di 30 e lode come avresti voluto tu mamma!). Ad ognuna di quelle poche chiamate in cui mi serviva sapere come fare qualcosa, ad ogni messaggio con cui vi avvisavo che ero rientrato in casa la sera per farvi dormire più tranquilli. In ogni momento, in un modo o nell'altro, ci siete stati. E di questo voglio davvero ringraziarvi.

Un ringraziamento ai miei amici, con cui ho condiviso questi lunghi anni. La vostra compagnia è stata indispensabile. Aver avuto qualcuno con cui studiare e confrontarmi mi ha senz'altro aiutato ad arrivare alla fine di questo percorso. Ma ancor più importante è stato condividere il nostro tempo fuori dal Poli, sapendo che un semplice aperitivo poteva ribaltare una brutta giornata. Per ogni bicchiere buttato giù insieme, per tutti i pettegolezzi che vi ho forzato a fare, per ogni battuta che non potremmo mai ripetere in pubblico ad alta voce... insomma, per qualunque momento che ho avuto la gioia di passare con voi, grazie.

E in particolare a Christian. Non credo che qualcun altro sarebbe riuscito ad essere un mio coinquilino per così tanto tempo, e direi che lo abbiamo visto con i nostri stessi occhi. Mi sembra di aver capito troppo tardi il valore di quei momenti in casa, in cui seppur senza far nulla di particolare, si finiva per ridere o fare profondi discorsi che non avremmo immaginato. Anche se adesso non so più come potrò affrontare una convivenza con qualcun altro, grazie.

Ed infine grazie a tutti coloro che, sebbene non abbiano preso parte a questo lungo viaggio se non in brevi momenti, fanno comunque parte della mia vita. Anche a distanza siete una certezza, un punto di riferimento della mia vita da cui non so immaginare di poter fare a meno. E saperlo mi ha tenuto con i piedi per terra quelle volte che mi sono sentito solo o smarrito.