



**Politecnico
di Torino**

**Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria Energetica e Nucleare**

Collegio di Ingegneria Energetica
A.A. 2024/2025

**CCUS della CO₂:
Confronto tra metodi di cattura e
compensazione tramite alberi**

Antonio Iacovone

Relatore

Ing. Davide Papurello

Politecnico di Torino

Sommario

INDICE DELLE FIGURE	4
INDICE DELLE TABELLE	6
INTRODUZIONE	9
1. CONDIZIONE GLOBALE ATTUALE	11
1.1. CAMBIAMENTI CLIMATICI ED EFFETTO SERRA	11
1.2. POLITICHE ADOTTATE PER FAR FRONTE AL CAMBIAMENTO CLIMATICO.....	17
1.3. PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DELLA CO ₂ ED EFFETTI SUL PIANETA	20
1.4. OVERVIEW SUL PROCESSO DI SEQUESTRO DELLA CO ₂	28
2. CATTURA DELLA CO₂	30
2.1. FASI DI CATTURA DELLA CO ₂	30
2.2. TECNOLOGIE DI CATTURA POST-COMBUSTIONE	30
2.3. TECNOLOGIE DI CATTURA PRE-COMBUSTIONE	41
2.4. TECNOLOGIE DI CATTURA OXY-COMBUSTIONE	43
3. RIUTILIZZO DELLA CO₂	47
3.1. PROCESSI PER LA CONVERSIONE DELLA CO ₂	47
3.2. UTILIZZI DELLA CO ₂	48
4. STOCCAGGIO DELLA CO₂	57
4.1. PROCEDURA DI STOCCAGGIO	57
4.2. CONDIZIONI OPERATIVE.....	60
4.3. CARATTERISTICHE GEOLOGICHE DEL SITO PER LO STOCCAGGIO	61
4.4. RISCHI LEGATI ALLE VARIE FASI DI CONFINAMENTO DELLA CO ₂	62
4.5. ESTRATTO NORMATIVA EUROPEA SUL CCUS.....	63
4.6. IL RUOLO DELLE PIANTE NELLO STOCCAGGIO DELLA CO ₂	69
5. CONFRONTO TRA IMPIANTI CON DIVERSI METODI DI CATTURA DI CO₂	72
5.1. PROCESSO DI ASSORBIMENTO TRAMITE MEA.....	72
5.2. PROCESSO DI ASSORBIMENTO TRAMITE MEMBRANA	78
5.3. PROCESSO DI ASSORBIMENTO TRAMITE SCRUB.....	82
5.4. CONFRONTO TRA I METODI DI CATTURA ED ANALISI ECONOMICA	86
5.5. PROCESSO DI COMPENSAZIONE TRAMITE PIANTE	94
5.6. CALCOLO DEL VAN SOCIALE	104
6. CONCLUSIONI	109
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA	114

Indice delle figure

Figura 1 - Evoluzione della CO ₂ in atmosfera [1]	11
Figura 2 - Evoluzione dei consumi di Gas, Petrolio e Carbone [2]	12
Figura 3 - Emissioni di CO ₂ per Paese [6]	13
Figura 4 - Emissioni di CO ₂ pro-capite [6]	13
Figura 5 - Produzione di CO ₂ per regione e per settore [5]	14
Figura 6 - Emissioni di CO ₂ a livello globale suddivise per settore tra il 2019 e il 2022 [5]	15
Figura 7 - Scenari di evoluzione della temperatura [13]	19
Figura 8 - Andamento anomalia della temperatura dal 1880 al 2020 [16]	21
Figura 9 - Andamento delle emissioni di CO ₂ dal 1900 al 2022 [5]	21
Figura 10 - Spettro di assorbimento della CO ₂ [17]	22
Figura 11 - Ripartizione della radiazione solare incidente sulla Terra [19]	25
Figura 12 - Incremento del livello dei mari dal 1870 al 2006 [20]	26
Figura 13 - Reazione di dissociazione dell'acido carbonico [21]	27
Figura 14 - Andamento della contrazione dei gas disciolti rispetto alla temperatura [23]	27
Figura 15 - Processi e sistemi di cattura della CO ₂ [24]	28
Figura 16 - Grafico riassuntivo del CCUS [26]	29
Figura 17 - Molecola di CO ₂ [28]	30
Figura 18 - Schema del processo di cattura della CO ₂ tramite Post-Combustione	31
Figura 19 - Schema modalità di sequestro della CO ₂ Post-Combustione	31
Figura 20 - Assorbimento [30]	32
Figura 21 - Cattura della CO ₂ al variare della pressione [31]	32
Figura 22 - Colonna a parete bagnata [33]	33
Figura 23 - Colonna a piatti [33]	33
Figura 24 - Colonna a riempimento [33]	33
Figura 25 - Colonna a bolle [33]	33
Figura 26 - Schema impianto assorbimento chimico [31]	34
Figura 27 - Schema impianto assorbimento fisico [31]	35
Figura 28 - Adsorbimento [34]	35
Figura 29 - Adsorbimento fisico [35]	36
Figura 30 - Adsorbimento chimico [31]	36
Figura 31 - Schema separazione della CO ₂ tramite membrana [31]	37
Figura 32 - Schema di funzionamento del DAC [41]	39
Figura 33 - Schema di processo della tecnologia DAC [43]	40
Figura 34 - processo di separazione della CO ₂ pre-combustione	41
Figura 35 - Schema impianto Oxy- Combustione	43
Figura 36 - Andamento del volume di gas adsorbito in funzione della pressione parziale del gas per i valori tipici di k [52]	51
Figura 37 - Resa di conversione in funzione del tempo di esposizione [52]	52
Figura 38 - Schema EOR [66]	59

Figura 39 - Assorbimento della CO ₂ in funzione dell'età e della tipologia dell'albero.....	71
Figura 40 – schema processo di assorbimento tramite MEA	73
Figura 41 - RISULTATI processo di assorbimento tramite MEA	76
Figura 42 - Processo di assorbimento tramite MEMBRANA	78
Figura 43 - RISULTATI dell'assorbimento tramite MEMBRANA	80
Figura 44 - Processo di assorbimento tramite SCRUB	82
Figura 45 - RISULTATI dell'assorbimento tramite SCRUB	84
Figura 46 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo con MEA e processo con MEMBRANA	90
Figura 47 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo con MEA e processo con SCRUB	92
Figura 48 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo con MEMBRANA e processo con SCRUB.....	94
Figura 49 - Processo di compensazione tramite piante	95
Figura 50 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo di compensazione tramite PIANTE ed il processo di cattura con MEA	99
Figura 51 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo di compensazione tramite PIANTE ed il processo di cattura con MEMBRANA	101
Figura 52 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo di compensazione tramite PIANTE ed il processo di cattura con SCRUB.....	103
Figura 53 - VAN ambientale scenario MEA	106
Figura 54 - VAN ambientale scenario MEMBRANA	106
Figura 55 - VAN ambientale scenario SCRUB.....	107
Figura 56 - VAN ambientale scenario PIANTE.....	107
Figura 57 - Grafico comparativo del VAN ambientale a 15 anni.....	108

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Vita in atmosfera e GWP dei gas serra [18].....	24
Tabella 2 - Confronto Tecniche di rimozione della CO ₂	45
Tabella 3 - Vantaggi e svantaggi delle tecnologie di cattura della CO ₂	46
Tabella 4 - Condizioni operative necessarie per la produzione dei biocombustibili	49
Tabella 5 - Condizioni operative necessarie per la sintesi di Metano [51].....	49
Tabella 6 - Condizioni operative necessarie per la sintesi di Metanolo [51]..	52
Tabella 7 - Condizioni operative necessarie per la riduzione elettrochimica a monossido di carbonio (CO) [53]	53
Tabella 8 - Condizioni operative necessarie per la riduzione elettrochimica a monossido di Metanolo (CH ₃ OH) [53].....	54
Tabella 9 - Condizioni operative necessarie per la sintesi di carbonati ciclici [54].....	55
Tabella 10 - Proprietà fisiche della CO ₂ pura [59]	57
Tabella 11 - Tipologie e Capacità dei giacimenti [63] [67].....	60
Tabella 12 - CO ₂ catturata dagli alberi [74].....	70
Tabella 13 - Proprietà chimico- fisiche del MEA [76]	72
Tabella 14 - assorbimento tramite MEA	76
Tabella 15 - CAPEX impianto con MEA. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77] ...	77
Tabella 16 - OPEX impianto con MEA. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77] ...	77
Tabella 17 - assorbimento tramite MEMBRANA.....	81
Tabella 18 - CAPEX impianto con MEMBRANA. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77]	81
Tabella 19 - OPEX impianto con MEMBRANA. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77]	82
Tabella 20 - assorbimento tramite SCRUB	85
Tabella 21 - CAPEX impianto con SCRUB. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77] ...	85
Tabella 22 - OPEX impianto con SCRUB. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77] ...	86
Tabella 23 - Tabella riassuntiva.....	86
Tabella 24 - Confronto CAPEX e OPEX	87
Tabella 25 - Confronto MEA e MEMBRANA	88
Tabella 26 - Evoluzione del VAN differenziale tra MEA e MEMBRANA...	89
Tabella 27 - Confronto MEA e SCRUB.....	90
Tabella 28 - Evoluzione del VAN differenziale tra MEA e SCRUB	91
Tabella 29 - Confronto MEMBRANA e SCRUB	92
Tabella 30 - Evoluzione del VAN differenziale tra MEMBRANA e SCRUB	93

Tabella 31 – Piante necessarie per la compensazione di CO ₂	96
Tabella 32 – Superficie specifica per pianta	96
Tabella 33 - CAPEX compensazione tramite piante	97
Tabella 34 - OPEX compensazione tramite piante	97
Tabella 35 - Confronto PIANTE e MEA	98
Tabella 36 - Evoluzione del VAN differenziale tra PIANTE e MEA	99
Tabella 37 - Confronto PIANTE e MEMBRANA	100
Tabella 38 - Evoluzione del VAN differenziale tra PIANTE e MEMBRANA	101
Tabella 39 - Confronto PIANTE e SCRUB	102
Tabella 40 - Evoluzione del VAN differenziale tra PIANTE e SCRUB.....	103
Tabella 41 - CO ₂ emessa, catturata e valore economico della CO ₂ catturata	105
Tabella 42 - Confronto dei VAN ambientali	105
Tabella 43 - Confronto CAPEX e OPEX	112

Introduzione

Una delle principali sfide a livello globale è rappresentata dalla riduzione della concentrazione in atmosfera della CO₂, un gas climalterante naturalmente presente in natura ma che, a causa delle azioni antropiche, favorisce l'incremento dell'effetto serra e quindi il surriscaldamento del Pianeta. Negli ultimi anni sono state introdotte politiche e campagne per la sensibilizzazione circa la necessità di ridurre le emissioni di tale gas in atmosfera, e sono stati incentivati investimenti per la ricerca e la realizzazione di soluzioni tecnologiche in grado di ridurre tali emissioni.

Fra queste, la tecnologia del CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage) è quella che non solo evita la dispersione della CO₂ in atmosfera, ma consente anche il suo stoccaggio e l'eventuale riutilizzo per altre applicazioni.

La presente tesi si pone l'obiettivo di approfondire le soluzioni tecniche attualmente disponibili per la cattura della CO₂, nonché i suoi impieghi come risorsa ed il suo stoccaggio in ambienti confinati.

Dopo un'attenta analisi dell'evoluzione della concentrazione della CO₂ in atmosfera verranno esaminate le politiche attuate a livello internazionale per far fronte alla crescente crisi climatica mondiale. Saranno quindi esposte le principali COP (Conferences of Parties) ed i loro risvolti.

Inoltre, per meglio comprendere tutte le fasi e le tecnologie legate al CCUS, verranno approfondite nel dettaglio le proprietà chimico-fisiche della CO₂, ed i suoi effetti sull'ambiente.

Verranno prima analizzate le tecnologie a disposizione per la cattura, con descrizione dei principi di funzionamento, dei vantaggi e delle eventuali criticità; poi si tratteranno i processi per la conversione della CO₂ ed il suo riutilizzo considerando l'anidride carbonica non più come uno scarto, ma come una risorsa fonte di guadagno, ed infine il suo stoccaggio, prestando particolare attenzione ai rischi di tale procedura e alle disposizioni imposte dalla normativa europea di riferimento.

Nel capitolo finale verranno confrontati alcuni metodi di cattura post-combustione, da installare dunque a valle di un bruciatore alimentato a metano. Saranno effettuate delle simulazioni tramite il software Aspen Plus mantenendo costante il flusso di combustibile in ingresso al bruciatore, e quindi della CO₂ prodotta, e le quantità gas catturato saranno confrontate fra le diverse tecnologie, permettendo quindi di comprendere quale rappresenti la soluzione più efficiente. Inoltre, sempre tramite

Aspen Plus, verranno effettuate le comparazioni economiche dei costi necessari per la realizzazione degli impianti di cattura, consentendo di stabilire la tecnologia più conveniente anche dal punto di vista economico.

A completamento di tale analisi, verrà condotto un confronto con metodi di cattura biologici: in particolare sarà confrontata la quantità di anidride carbonica assorbita da alcune tipologie di arbusti e verrà simulata la piantumazione di alberi necessari per l'assorbimento della CO₂ emessa dal bruciatore di metano. Infine, tale soluzione verrà comparata con gli impianti analizzati in precedenza, sia per quantità di anidride carbonica assorbita, sia per convenienza economica. Si otterrà un panorama chiaro della capacità della vegetazione di far fronte alla crescente immissione del gas serra in ambiente.

1. Condizione Globale attuale

1.1. Cambiamenti climatici ed effetto serra

La Terra ha subito variazioni di temperatura e di concentrazione di CO₂ in tempi molto lunghi, principalmente a causa di fenomeni naturali come eruzioni vulcaniche e variazioni solari. Negli ultimi secoli si è assistito ad un'impennata sia della concentrazione di CO₂ che del valor medio della temperatura globale. [1]. Questo rapido cambiamento è strettamente legato alle attività umane. L'immagine seguente, elaborata dal settore dedicato al clima della NASA, mostra l'evoluzione di tale andamento.

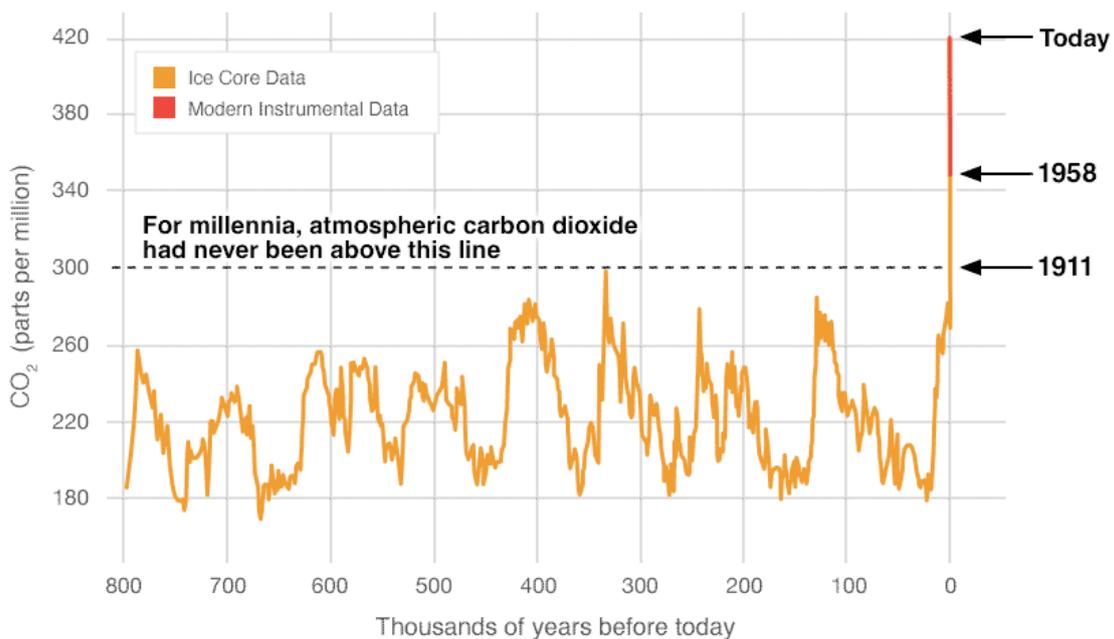


Figura 1 - Evoluzione della CO₂ in atmosfera [1]

Durante il periodo storico che va dalla Prima Rivoluzione industriale ad oggi, infatti, il consumo di combustibili fossili come carbone, petrolio e gas naturale è aumentato in modo esponenziale [2], così come visibile in *Figura 2*. Tali combustibili, quando vengono bruciati, rilasciano grandi quantità di CO₂ – oltre che di gas – nell'atmosfera, contribuendo all'intensificazione dell'effetto serra, un fenomeno naturale che ha consentito alla Terra di mantenere le condizioni di

temperatura compatibili con la vita. La Terra, infatti, quando viene colpita dalla radiazione solare, in parte assorbe questa energia immagazzinandola nel terreno, in parte la riflette nuovamente verso lo spazio [4]. La presenza dell'atmosfera e in essa dei cosiddetti "gas serra" fa sì che parte di questa energia emessa nell'infrarosso venga assorbita e riemessa in tutte le direzioni, compresa nuovamente la superficie terrestre. Secondo quanto riportato nel report *Climate Change 2021* dell'IPCC [3], senza questo fenomeno la temperatura media della Terra sarebbe significativamente più bassa di quella attuale, ovvero intorno ai -18°C , rendendo impossibile la vita come la conosciamo. Questo dato è fondamentale per evidenziare l'importanza che l'effetto serra svolge nel mantenere un clima vivibile sulla Terra.

Global fossil fuel consumption

Measured in terawatt-hours¹ of primary energy² consumption.

Our World
in Data

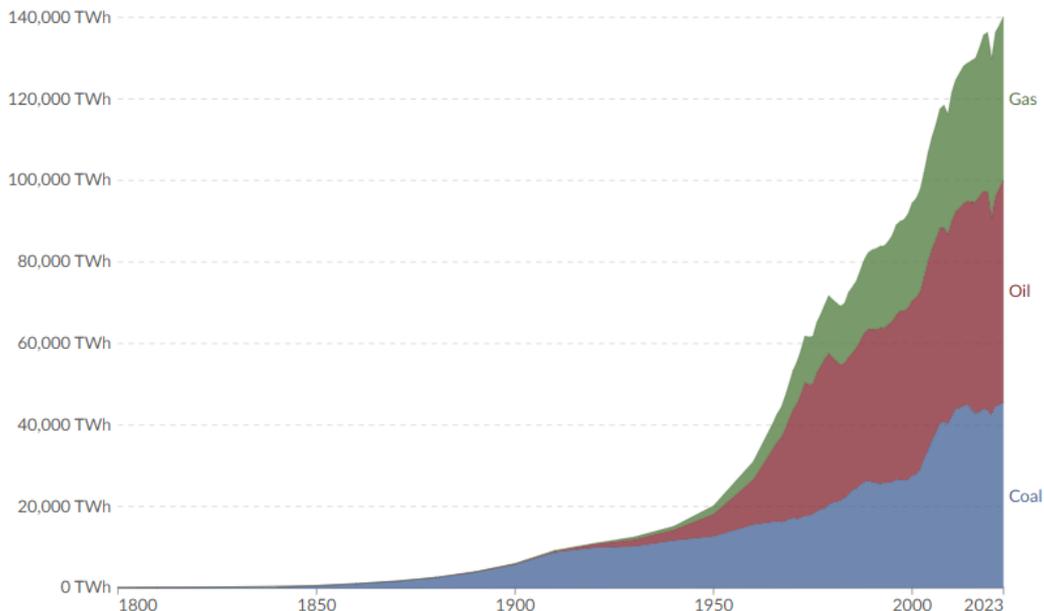


Figura 2 - Evoluzione dei consumi di Gas, Petrolio e Carbone [2]

L'intensificazione dell'effetto serra, dovuto per lo più all'incremento dei gas serra in atmosfera non solo causa il riscaldamento globale, ma altera anche i modelli climatici, come si vedrà più avanti.

La *Figura 1* mostra come la concentrazione di CO_2 , che era di circa 280 ppm all'inizio dell'era preindustriale, è cresciuta gradualmente fino a superare oggi la soglia di 427 ppm con un incremento di circa 2,5 ppm/anno. Si tratta di un ritmo che non ha precedenti nella storia geologica recente. Secondo il rapporto dell'IPCC il 75% delle emissioni di gas serra è dovuto alla CO_2 , mentre il rimanente è costituito da altri gas come il metano e l'ossido di azoto che sono molto più potenti ma si trovano in minor quantità. Le attività umane come l'agricoltura intensiva,

l'industria, settore dei trasporti e residenziale, infatti, contribuiscono ulteriormente all'aumento delle emissioni di gas serra, mentre la contestuale deforestazione riduce la capacità delle foreste di assorbire CO₂, aggravando ulteriormente il problema. Infine, se durante le Rivoluzioni Industriali i Paesi più inquinanti erano quelli appartenenti all'Europa e all'America, ora la tendenza negli ultimi decenni è cambiata e attualmente il principale Paese responsabile delle emissioni serra è la Cina. Secondo il 1° annuale Report dell'IEA *CO₂ emissions in 2022* [5], la maggior parte delle emissioni sono causate da:

1. Cina (28%)
2. Stati Uniti (15%)
3. Europa (9%)
4. India (7%)
5. Russia (5%)
6. Giappone (3%)

Osservando invece le emissioni pro-capite, ci si accorge che Paesi come la Cina e l'India non inquinano di più, ma sono semplicemente più popolosi e, in quanto tali, risultano tra i principali emettitori di anidride carbonica in atmosfera. Nel 2022 infatti la CO₂ pro-capite è stata di circa 1,9 tonnellate in India, 7,7 tonnellate in Cina, 14,2 tonnellate negli Stati Uniti e 6,5 tonnellate nell'Unione Europea.

Inoltre, la Cina e l'India, come molti altri Paesi in via di sviluppo, non seguono le rigide norme per la salvaguardia dei lavoratori e dell'ambiente e, pertanto, spesso utilizzano prodotti più inquinanti che non sono consentiti nei Paesi sviluppati.

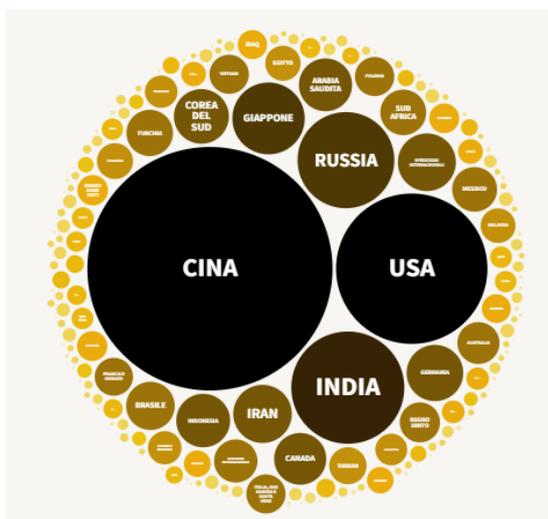


Figura 3 - Emissioni di CO₂ per Paese [6]

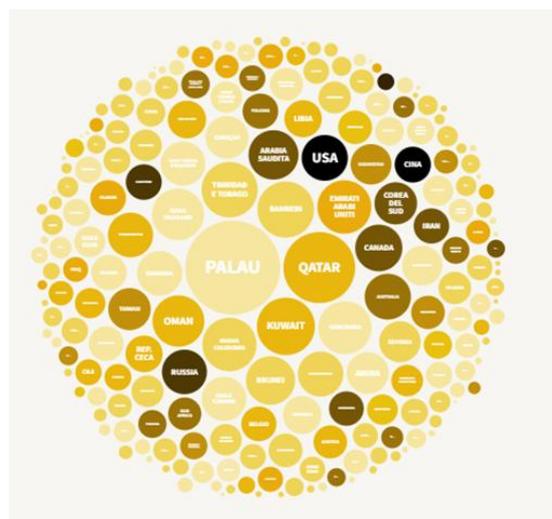
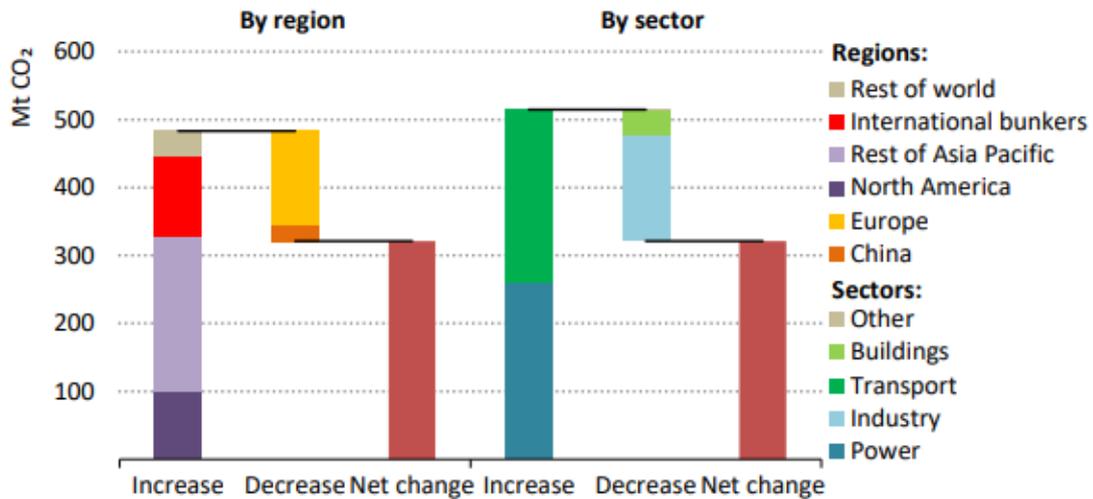


Figura 4 - Emissioni di CO₂ pro-capite [6]

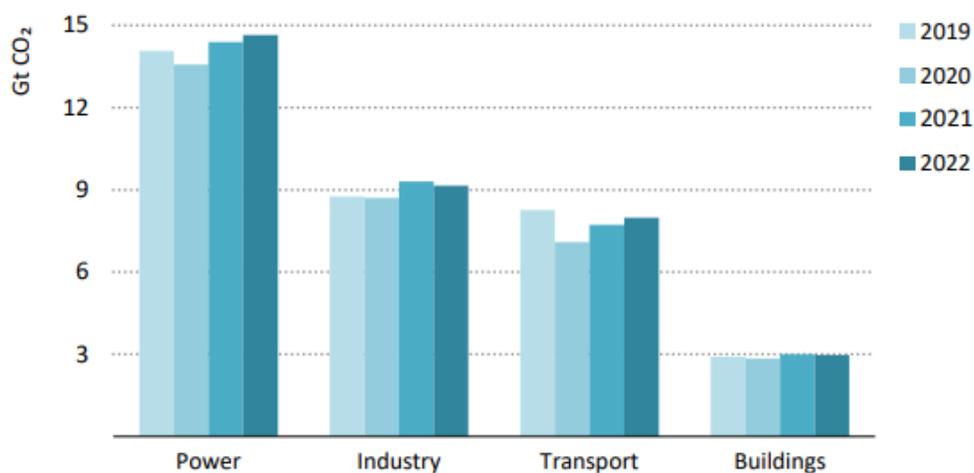
La *Figura 3* e la *Figura 4* mostrano rispettivamente le emissioni di CO₂ per paese e quelle pro-capite.



IEA. CC BY 4.0.

Figura 5 - Produzione di CO₂ per regione e per settore [5]

La *Figura 5* e la *Figura 6*, estratte dal Report dell'IEA "CO₂ Emissions 2022", mostrano come rispetto all'anno precedente, nel 2022 siano incrementate le emissioni di CO₂ a causa dei maggiori consumi di Paesi Asiatici, del Nord America e delle riserve internazionali. Sempre rispetto allo stesso periodo altri paesi come l'Europa e la Cina hanno ridotto progressivamente le loro emissioni. Al netto vi è comunque un incremento dell'anidride carbonica dispersa in atmosfera. Di queste emissioni, circa la metà è dovuta al settore energetico e a quello dei trasporti. In diminuzione, invece, le emissioni dovute a industrie e edifici.



IEA. CC BY 4.0.

Figura 6 - Emissioni di CO₂ a livello globale suddivise per settore tra il 2019 e il 2022 [5]

Paesi come gli Stati Uniti e l'Unione Europea, hanno registrato, negli ultimi decenni, una riduzione delle emissioni di gas serra. Alcune motivazioni sono dovute a politiche interne volte alla riduzione di tali emissioni, altre sono legate alla migliore consapevolezza e quindi virtuosità dei cittadini. Fra le principali, riportate anche nel World Energy Outlook 2023 dell'IEA [8]:

1. *Riduzione della dipendenza da combustibili fossili a vantaggio delle fonti rinnovabili.*

Secondo i dati dell'IEA [5], nel 2022, l'Unione Europea ha raggiunto una quota significativa di energia rinnovabile, coprendo circa il 42% della sua domanda energetica complessiva, mentre nello stesso anno negli Stati Uniti la produzione solare ed eolica è aumentata rispettivamente del 20% e del 12% rispetto all'anno precedente, raggiungendo una copertura totale del 23% del fabbisogno interno.

2. *Incremento dell'efficienza energetica degli impianti di produzione.*

L'adozione di tecnologie più efficienti e la modernizzazione delle infrastrutture hanno portato a una significativa riduzione delle emissioni.

3. *Introduzione di normative ambientali più stringenti*

Sia l'Europa che gli Stati Uniti hanno implementato regolamenti rigorosi per ridurre le emissioni, come ad esempio l'introduzione del sistema di scambio delle quote di emissioni (ETS) che obbliga le industrie a rispettare limiti di emissioni e a pagare per l'eccesso. Attualmente il valore sociale della CO₂ è pari a circa 150€/tonnellata [7].

4. *Promozione di veicoli elettrici e ibridi.*

I governi hanno incentivato l'installazione e l'uso di veicoli elettrici e ibridi erogando sussidi per il loro acquisto e per l'installazione di colonnine di ricarica.

5. *Chiusura e riconversione delle centrali a carbone.*

Molte centrali a carbone sono state chiuse o convertite in centrali a gas naturale, che emettono meno CO₂.

6. *Crescita dell'economia circolare.*

La virtuosità dei cittadini, nonché l'adozione di pratiche di sensibilizzazione verso economia circolare ha portato a una riduzione dei rifiuti e delle emissioni legate alla produzione e al consumo.

7. *Incremento della forestazione e delle pratiche agricole sostenibili.*

Le politiche agricole hanno contribuito alla riduzione delle emissioni incrementando il carbonio sequestrato in atmosfera grazie alla piantumazione di nuovi alberi.

8. *Innovazione tecnologica.*

L'innovazione tecnologica ha permesso la realizzazione e l'installazione di tecnologie innovative in grado di ottimizzare l'uso dell'energia termica (per riscaldamento e raffreddamento) e delle reti elettriche, riducendo gli sprechi e le emissioni.

9. *Delocalizzazione dei luoghi di produzione.*

Lo spostamento dei siti di produzione dall'Europa e dagli Stati Uniti ha favorito la riduzione delle emissioni di CO₂ in tali paesi ma non le emissioni a livello globale in quanto ci si è spostati verso paesi dove le normative ambientali sono meno stringenti, continuando ad emettere gas serra in atmosfera.

10. *Maggiore attenzione nell'utilizzo di sostanze che generano gas serra.*

Grazie alle campagne di sensibilizzazione e all'adozione di normative più rigide, i cittadini hanno iniziato a fare acquisti più consapevoli, riducendo quindi l'uso delle sostanze inquinanti.

Nonostante questi sforzi in Europa e Stati Uniti la lotta al cambiamento climatico richiede sforzi che vanno condivisi tra tutti i Paesi.

1.2. Politiche adottate per far fronte al Cambiamento Climatico

La problematica del cambiamento climatico si è fatta di stringente importanza a fine anni '80 quando si è iniziato a discutere di prospettive comuni ed internazionali volte a ridurre le emissioni di inquinanti.

Nel 1992 per far fronte ai problemi climatici, si è tenuta una conferenza delle Nazioni Unite, nota anche come Conferenza di Rio de Janeiro o United Nations Conference on Environment and Development (UNCED) [9]. Tale conferenza è stato il primo grande evento sull'ambiente che ha coinvolto Capi di Stato di tutto il mondo. È stato un evento storico non solo per l'importanza globale che ha avuto, ma anche per le questioni politiche ed economiche sull'ambiente che ne sono derivate. In questa conferenza si discusse di:

- Limitare la produzione di inquinanti, tossine o rifiuti velenosi;
- Diminuire l'utilizzo di combustibili fossili;
- Far fronte al crescente fabbisogno di acqua.

Nonostante la mancanza di vincoli, gli Accordi di Rio hanno posto le fondamenta per gli accordi futuri e hanno permesso la costituzione di una commissione internazionale denominata “Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici” (o United Nations Framework Convention on Climate Change da cui l'acronimo con cui è conosciuta, UNFCCC o FCCC) [9].

Per valutare i progressi attuati volti a combattere il cambiamento climatico si è proposto un incontro annuale formale tra le parti firmatarie dell'UNFCCC, noto come Conferenza delle Nazioni Unite sul Cambiamento Climatico o anche Conferenza Onu sul cambiamento climatico. Di seguito se ne elencheranno alcuni tra i più importanti:

- **Mandato di Berlino (1995) – COP 1**

La prima conferenza della parti – da cui l'acronimo COP (Conference of Parties) – si è tenuta a Berlino nel 1995, tre anni dopo il Summit della Terra a Rio de Janeiro del 1992. Tale incontro ha rappresentato il primo passo concreto verso l'implementazione di misure volte a contrastare il cambiamento climatico a livello globale.

Il risultato chiave è l'adozione del “Mandato di Berlino”, un documento che ha riconosciuto che gli impegni fino ad allora presi dai Paesi sviluppati nell'ambito della UNFCCC non erano sufficienti per stabilizzare i gas serra in atmosfera, avviando quindi un processo di negoziazione per ottenere

impegni più rigorosi e virtuosi a carico dei paesi sviluppati, impegni che hanno visto la loro sottoscrizione alcuni anni più tardi con la COP 3.

- **Protocollo di Kyoto (1997) – COP 3**

La conferenza del 1997 [10] ha introdotto caratteristiche vincolanti, imponendo l'obbligo di ridurre le emissioni di inquinanti nei paesi sviluppati, svincolando quelli in via di sviluppo. Si è parlato per la prima volta di meccanismi flessibili per l'acquisizione di crediti di emissioni, ovvero è stata data la possibilità a un Paese che ha già conseguito una diminuzione delle proprie emissioni di gas serra superiore al proprio obiettivo di vendere questi la propria eccedenza ad un altro che, al contrario, non è stato in grado di rispettare i propri obiettivi.

- **Accordi di Parigi (2015) – COP 21:**

Durante la conferenza tenutasi a Parigi [11] si è discusso di come rafforzare la lotta al cambiamento climatico tramite opportune strategie tenendo conto dello sviluppo sostenibile e cercando di adottare politiche volte alla lotta alla povertà. Di seguito gli obiettivi principali.

1. Mantenere l'innalzamento della temperatura sotto i 2°C, o se possibile sotto 1,5°C, rispetto ai livelli preindustriali per limitare gli effetti del cambiamento climatico;
2. Promuovere uno sviluppo a basso consumo di combustibili fossili e quindi a bassa produzione di gas serra, senza intaccare la produzione agricola;
3. Permettere lo sviluppo di Paesi in maniera sostenibile, sia dal punto di vista finanziario, sia limitando le emissioni di inquinanti.

- **Conferenza di Katowice (2018) – COP 24**

In questa conferenza [12] i vari Paesi hanno adottato un regolamento comune per mettere in pratica gli Accordi di Parigi e inoltre, l'Unione Europea ha ribadito il suo impegno nel ridurre le emissioni di inquinanti climalteranti. Nella conferenza di Katowice si è parlato di una “visione strategica a lungo termine” per raggiungere un impatto climatico zero entro il 2050. Per la prima volta si è adottato un “Libro delle regole” contenente elementi tecnici per l'esecuzione pratica delle disposizioni stabilite a Parigi. Questa guida è stata strutturata in vari ambiti chiave:

1. *Mitigazione*: ad ogni nazione è richiesto di fornire piani dettagliati e trasparenti che descrivano il loro approccio per raggiungere gli obiettivi di riduzione delle emissioni, con regolari aggiornamenti per riflettere i progressi e aumentare l'impegno nel tempo.

2. *Adattamento*: come per la mitigazione, anche in questo caso i paesi devono impegnarsi a condividere piani per l'adattarsi e proteggersi dai cambiamenti climatici.
3. *Trasparenza*: le regole prevedono linee guida per il sistema di monitoraggio, rendicontazione e verifica (MRV) delle azioni di mitigazione, adattamento e supporto finanziario è stato adottato [12]. Questo sistema permette che le informazioni sui progressi e gli impegni dei paesi siano trasparenti, verificabili e comparabili per poter effettuare una valutazione globale di quanto i vari stati si stiano impegnando sul cambiamento climatico.
4. *Global Stocktake*: è stato creato un meccanismo che ha lo scopo di incentivare i Paesi a innalzare le loro aspettative climatiche, valutando il progresso di ciascuno ogni cinque anni.
5. *Implementazione e compliance*: sono state definite le regole per costituire un comitato responsabile di assistere i paesi nell'adempiere ai loro impegni e di valutare le misure da adottare in caso di non conformità.

Nella figura seguente è riportato lo scenario di evoluzione della temperatura a livello del terreno in caso vengano o meno rispettati gli Accordi di Parigi.

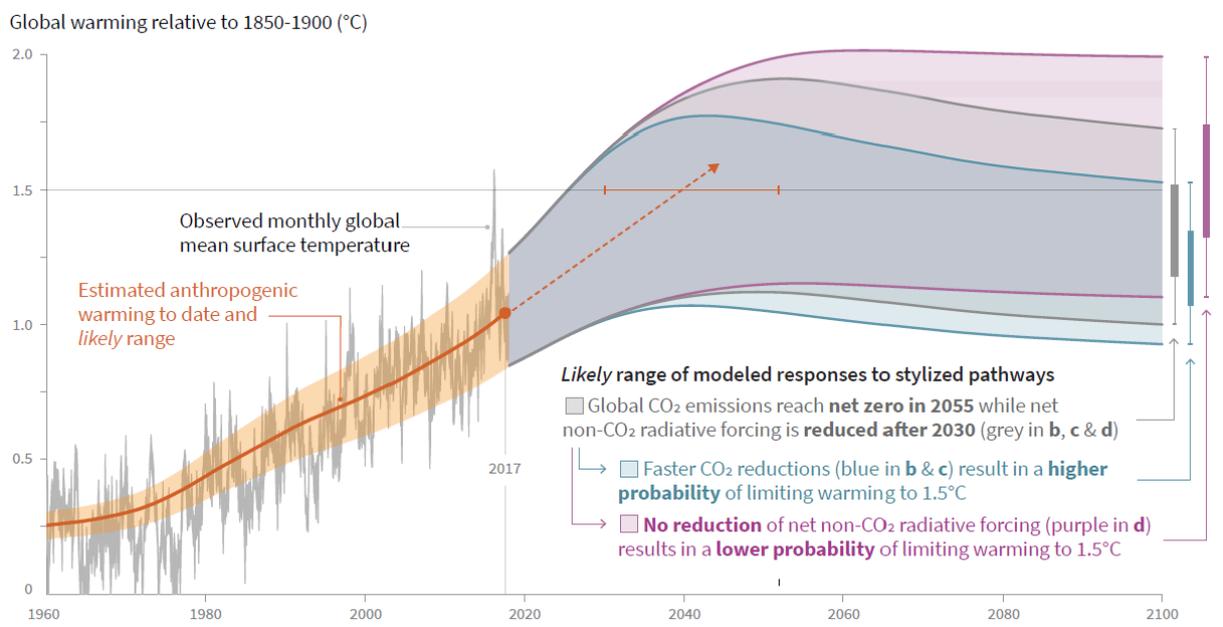


Figura 7 - Scenari di evoluzione della temperatura [13]

1.3. Proprietà chimico-fisiche della CO₂ ed effetti sul Pianeta

Per comprendere perché è necessario catturare la CO₂ occorre conoscere gli effetti che ha sul nostro pianeta, sia positivi che negativi e le proprietà chimico-fisiche possedute:

- L'anidride carbonica è un gas incolore, inodore e insapore, caratterizzata da un atomo di carbonio e due di ossigeno. Il carbonio è ibridato SP con due doppi legami di 180° con l'ossigeno e due orbitali liberi disponibili per la formazione di altri legami. Alla pressione standard è poco reattivo e non tossico.
- Ha una densità circa 1,6 volte maggiore dell'aria (circa 27 *u.m.a.*) con un peso molecolare di 44 *u.m.a.* e tende dunque a stratificare verso il basso. La densità cresce con l'aumento della pressione.
- La sua viscosità, funzione di pressione e temperatura, aumenta all'aumentare della pressione mentre diminuisce all'aumentare della temperatura (fluido newtoniano). Infine, un'interessante proprietà della CO₂ è la sua elevata solubilità in acqua, che cresce all'aumentare della pressione e diminuisce con l'aumento della temperatura (Legge di Henry).
[14]

Sarà necessario considerare più approfonditamente le condizioni di ipercriticità della CO₂ quando questa dovrà essere trasportata e stoccata.

Come detto in precedenza, l'effetto serra è un fenomeno naturale positivo per il nostro ecosistema, poiché trattiene parte del calore solare nell'atmosfera terrestre, mantenendo temperature compatibili con la vita. Un aumento eccessivo delle temperature può creare, ed è già possibile notarlo, effetti devastanti sull'ambiente e sull'uomo stesso. Tali effetti includono l'innalzamento del livello del mare dovuto allo scioglimento dei ghiacciai, maggiore frequenza e intensità di eventi meteorologici estremi come uragani e siccità, perdita di biodiversità e impatti negativi sull'agricoltura e sulle risorse idriche.

Vi è dunque una correlazione chiara tra l'aumento di CO₂ e l'aumento delle temperature globali, così come mostrato nell'ultimo rapporto del Gruppo Intergovernativo sul Cambiamento Climatico (IPCC) "*Climate Change 2023 Synthesis Report*" [15]. A maggior supporto di quanto appena detto, si riportano di seguito i grafici dell'evoluzione della CO₂ in atmosfera e della temperatura media globale dal 1900 ad oggi.

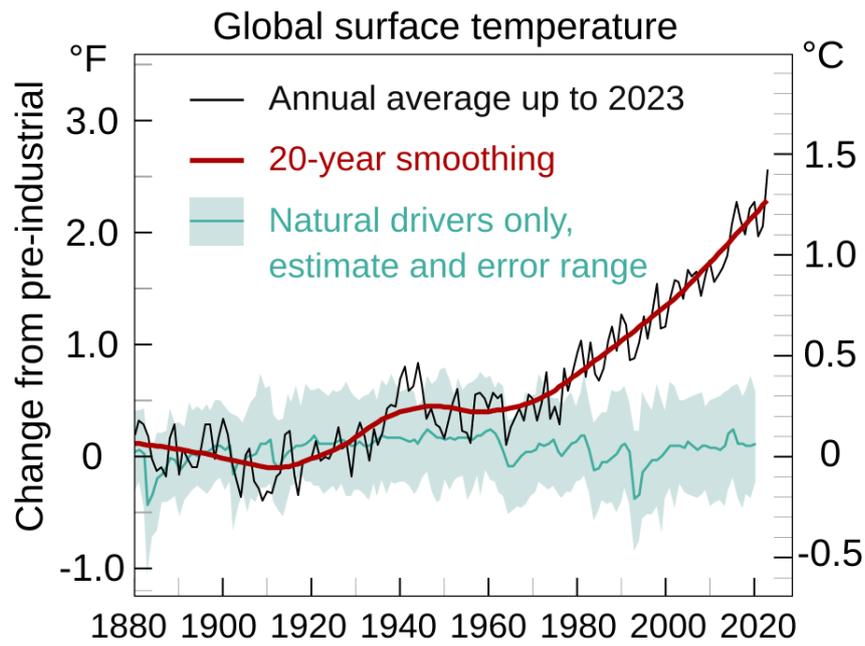


Figura 8 - Andamento anomalia della temperatura dal 1880 al 2020 [16]

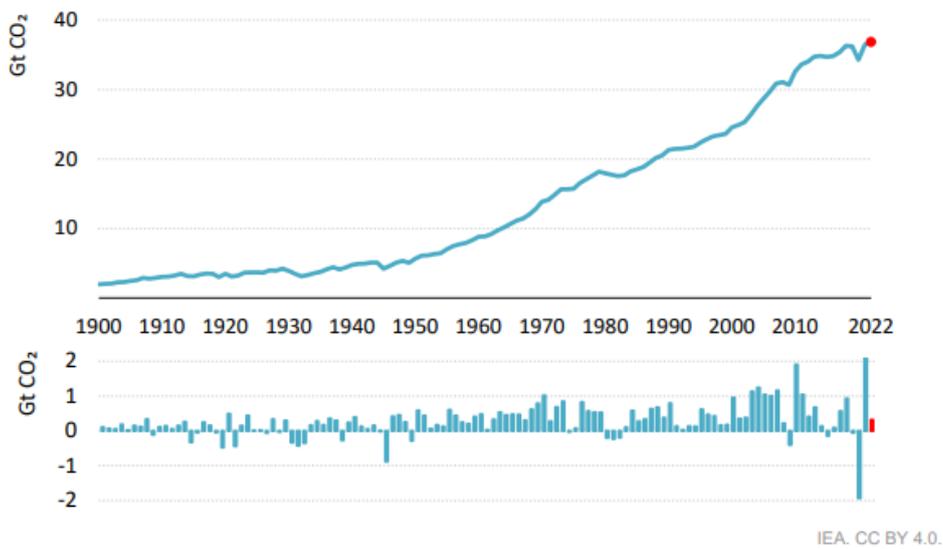


Figura 9 - Andamento delle emissioni di CO₂ dal 1900 al 2022 [5]

Osservando i grafici sopra riportati, è evidente come, a partire dalla Seconda Rivoluzione Industriale, l'incremento delle concentrazioni di CO₂ abbia coinciso con un aumento della temperatura media globale: senza le attività dell'uomo le

condizioni ambientali sarebbero rimaste pressoché invariate nel breve periodo (a meno di eventi planetari di grossa portata come, ad esempio, l'eruzione prolungata di un vulcano).

Per capire come la CO₂ intrappola il calore, è fondamentale esaminare le sue interazioni con la radiazione nell'atmosfera. Le molecole di CO₂, infatti, assorbono radiazione elettromagnetica, in particolare nell'intervallo infrarosso. Tale assorbimento induce transizioni energetiche molecolari, con conseguenti movimenti degli atomi (spostamenti, rotazioni e vibrazioni). Come si può vedere nella *Figura 10*, lo spettro di assorbimento della CO₂ evidenzia una prevalente capacità di assorbire radiazione infrarossa, con un assorbimento minimo nello spettro visibile.

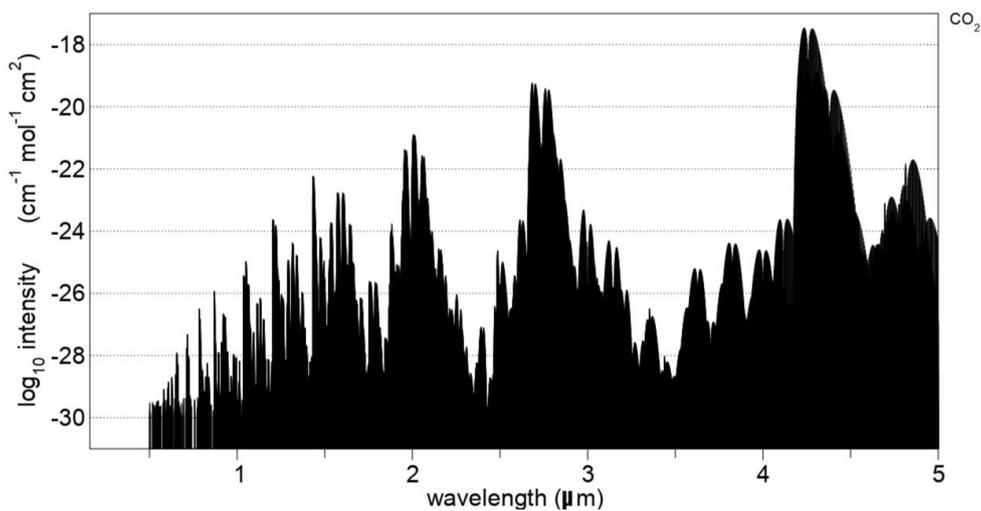


Figura 10 - Spettro di assorbimento della CO₂ [17]

La radiazione solare che raggiunge la Terra, infatti, viene in parte riflessa dalla superficie terrestre e in parte assorbita. La radiazione assorbita viene successivamente riemessa sotto forma di radiazione infrarossa. I gas serra, ed in particolare la CO₂, il cui spettro di assorbimento è per lo più nell'infrarosso, la assorbono e la riemettono in tutte le direzioni, inclusa la superficie terrestre, contribuendo all'aumento delle temperature.

La temperatura a sua volta può essere definita come il grado di agitazione degli atomi e delle molecole e poiché la radiazione solare aumenta la vibrazione delle molecole, provoca in esse un aumento della temperatura. Poiché l'anidride carbonica non è il solo gas avente effetto serra è stato necessario stabilire, prendendo proprio come riferimento questo gas, come altri gas si comportino quando irradiati in atmosfera.

Si parla quindi di potenziale di riscaldamento globale (Global Warming Potential o **GWP**). Il GWP rappresenta il contributo di un gas serra all'effetto serra valutato rispetto all'effetto della CO₂, il cui potenziale di riferimento è posto pari a 1. Questo valore è calcolato su specifici intervalli di tempo (ad esempio 20 anni, 100 anni). Il GWP tiene conto dell'impatto di ogni singola specie gassosa (Impact Factor, IF) con la sua relativa concentrazione atmosferica (A_i). Ad esempio, il metano ha un GWP di circa 28-36 volte quello della CO₂ su un periodo di 100 anni, il che significa che, molecola per molecola, il metano intrappola molto più calore della CO₂.

$$GWP = \sum_{i=1}^n [A_i] \cdot (IF)_i \quad (\text{Eq. 1})$$

Il valore di IF di ogni specie viene calcolato in laboratorio con attente analisi sperimentali e attraverso considerazioni matematiche.

Tra i gas serra presenti naturalmente nell'atmosfera troviamo:

- Anidride carbonica (CO₂)
- Metano (CH₄)
- Protossido di azoto (N₂O)
- Esafluoruro di zolfo (SF₆)

Oltre a questi, vi sono gas serra di origine esclusivamente antropica, le cui emissioni sono regolate da vari protocolli internazionali:

- Clorofluorocarburi (CFC)
- Bromofluorocarburi (BFC)
- Sostanze alogene, le cui emissioni sono regolamentate dal Protocollo di Montréal.

Si riportano di seguito i valori di GWP dei principali gas serra [18].

Gas serra	Vita in atmosfera [anni]	GWP ₁₀₀
CO₂	50-200	1
CF₄	50'000	6'500
C₂F₆	10'000	9'200

<i>SF₆</i>	3'200	23'900
<i>C₃F₈</i>	2'600-7'000	7'000
<i>CHF₃</i>	250-390	11'700
<i>C₄F₈</i>	3'200	8'700
<i>CH₄</i>	12	21
<i>N₂O</i>	120	310
<i>NF₃</i>	50-740	8'000

Tabella 1 - Vita in atmosfera e GWP dei gas serra [18]

Per comprendere meglio come i gas serra influenzano il clima, è utile analizzare come la radiazione solare interagisce con l'atmosfera e la superficie terrestre. Delle 100 unità di radiazione solare incidente alla sommità dell'atmosfera, che corrispondono a circa 340 W/m² [19], solo la metà raggiunge effettivamente la superficie terrestre. Ecco una ripartizione in percentuale dettagliata di come viene distribuita questa energia:

- **16%** sono assorbite dall'ozono stratosferico, dal vapore acqueo e dagli aerosol;
- **4%** sono assorbite dalle nubi;
- **50%** sono assorbite dalla superficie terrestre. Di queste:
 - 20% sono emesse verso l'atmosfera sotto forma di radiazione ad onda lunga;
 - 30% sono trasferite all'atmosfera dai processi turbolenti e convettivi sotto forma di: 6 unità di calore sensibile e 24 unità di calore latente;
- **30%** sono riflesse (albedo medio planetario pari a 0,30) e non partecipano quindi ai processi fisici e chimici del sistema climatico. Di queste 30 unità:
 - 6% unità attraverso il back-scattering dell'aria;
 - 20% sono riflesse dalle nubi;
 - 4% sono riflesse dalla superficie della Terra.

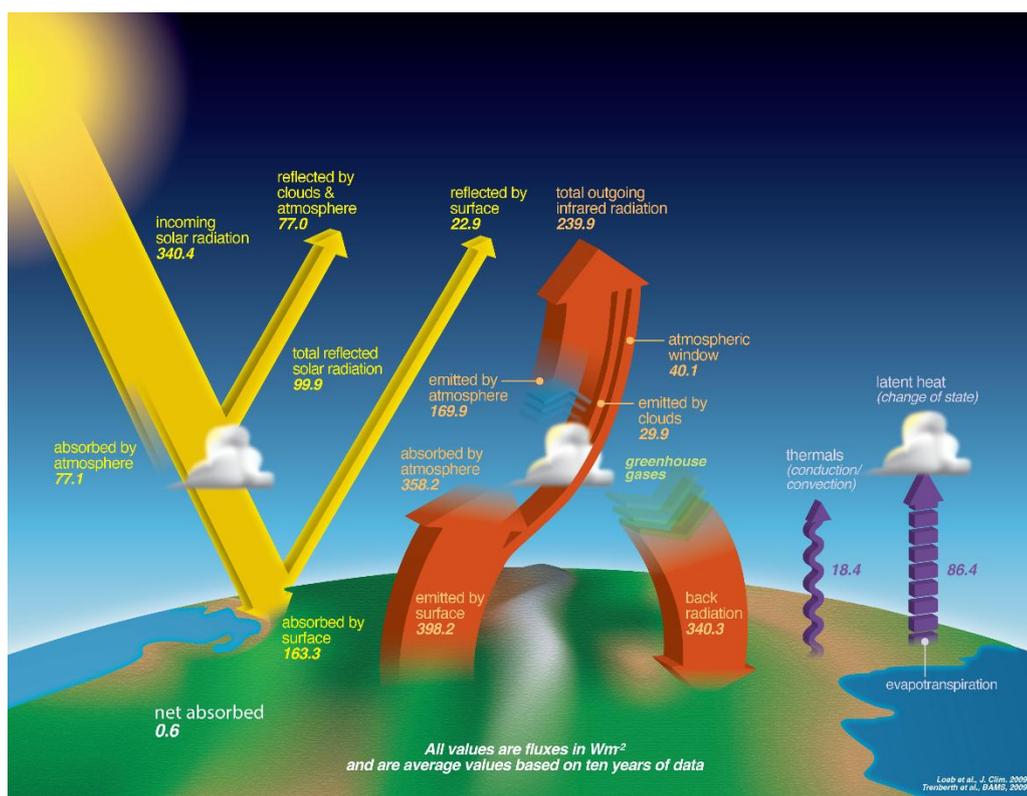


Figura 11 - Ripartizione della radiazione solare incidente sulla Terra [19]

Qualsiasi sia la provenienza dei gas serra questi concorrono tutti nel generare diverse conseguenze quali l'aumento della temperatura media globale, l'acidificazione degli oceani ed i cambiamenti negli ecosistemi.

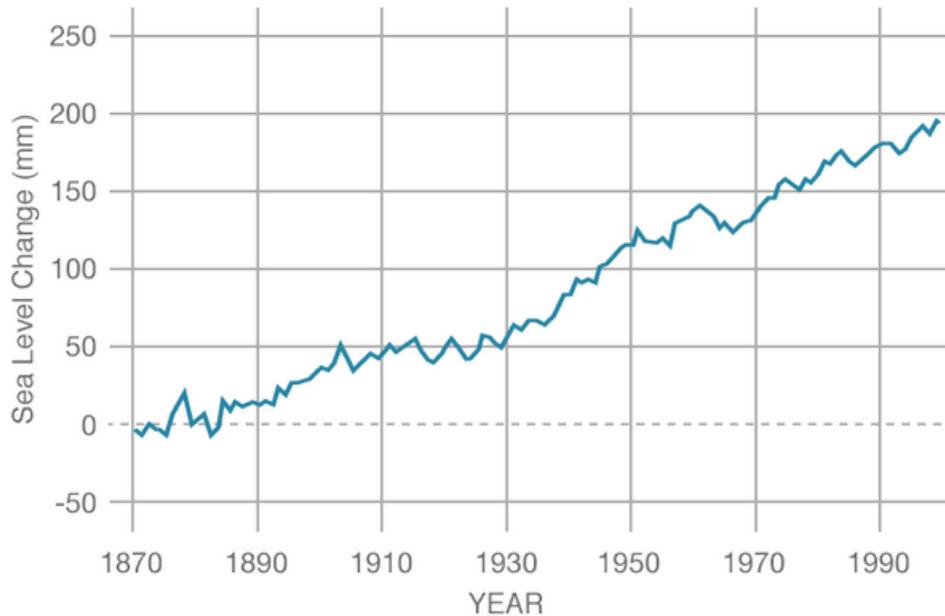


Figura 12 - Incremento del livello dei mari dal 1870 al 2006 [20]

Acidificazione degli oceani: una parte significativa della CO_2 emessa nell'atmosfera viene assorbita dagli oceani, provocandone un aumento dell'acidità [21] [22] e dando vita a una serie di conseguenze negative sugli organismi marini, in particolare sugli organismi con gusci o scheletri calcarei, come i coralli e i molluschi. Questo fenomeno consiste nella combinazione della CO_2 con l'acqua, portando alla formazione di acido carbonico (H_2CO_3). La soluzione chimica diventa meno acida poiché avviene una parziale dissociazione dell'acido carbonico (Figura 13), portando alla formazione di sali di calcio e sodio. I sali così formati sono in grado di tamponare il pH degli oceani parzialmente, poiché questa capacità diminuisce all'aumentare della concentrazione di gas disciolto. Un fenomeno importante è che, se le temperature aumentano, gli oceani non sono più in grado di disciogliere lo stesso quantitativo di anidride carbonica poiché la solubilità dei gas diminuisce all'aumentare della temperatura (Legge di Henry) [23] (Figura 14). Recentemente, è stato osservato che l'inquinamento delle acque oceaniche sta determinando una variazione di colore, virando dal blu al verde.

L'equilibrio CO₂ - Carbonato

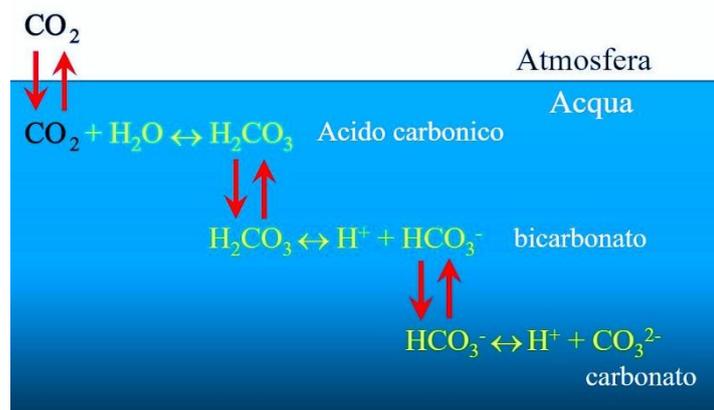


Figura 13 - Reazione di dissociazione dell'acido carbonico [21]

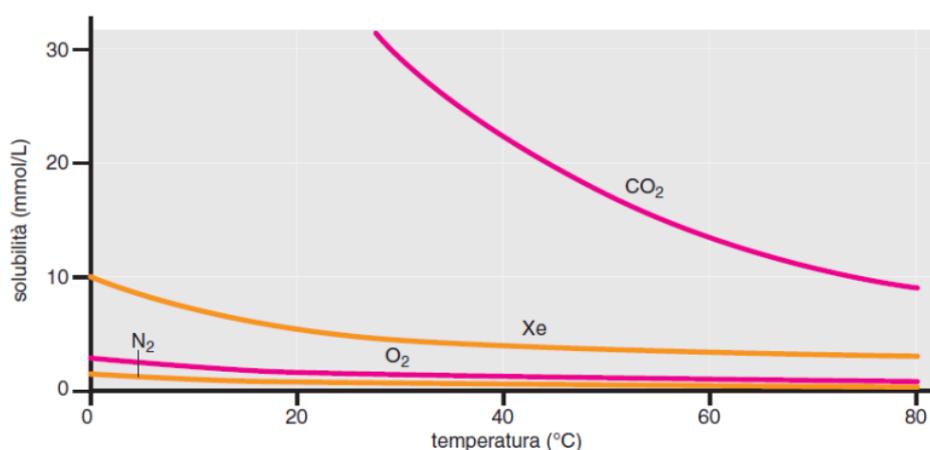


Figura 14 - Andamento della contrazione dei gas disciolti rispetto alla temperatura [23]

Cambiamenti negli ecosistemi: una diretta conseguenza dell'aumento delle temperature è il cambiamento nei modelli di precipitazione [3], i quali influenzano gli ecosistemi terrestri e marini. Questi cambiamenti determinano la distruzione di habitat, l'estinzione di alcune specie e la perdita di biodiversità. Gli ecosistemi sono fondamentali per la produzione alimentare, la purificazione dell'acqua e l'assorbimento di carbonio, e pertanto i cambiamenti hanno implicazioni significative per la sostenibilità e la resilienza del nostro pianeta. Il cambiamento climatico rappresenta quindi una delle sfide più urgenti per l'umanità. Per ridurre l'impatto delle emissioni di CO₂ è necessario adottare tecnologie innovative, come il Carbon Capture, Storage and Utilization (CCSU) di cui si parlerà nei prossimi capitoli. Questa tecnica, infatti, permette di catturare la CO₂ prodotta dalle attività industriali, immagazzinarla in modo sicuro e utilizzarla in processi produttivi, riducendo così la quantità di gas serra rilasciata nell'atmosfera.

1.4. Overview sul processo di sequestro della CO₂

Vengono di seguito esposte, prima a grandi linee e poi nel dettaglio le modalità di sequestro della CO₂, le caratteristiche dei siti di stoccaggio e i possibili riutilizzi di questo gas serra.

Fase 1: Cattura

La prima fase del processo è la cattura e vi sono diverse tecnologie disponibili in grado di catturare la CO₂ durante diverse fasi del processo. Sono previste tre modalità di cattura principali, ovvero la cattura post-combustione, la cattura pre-combustione e la cattura durante la combustione tramite utilizzo di ossidanti [24].

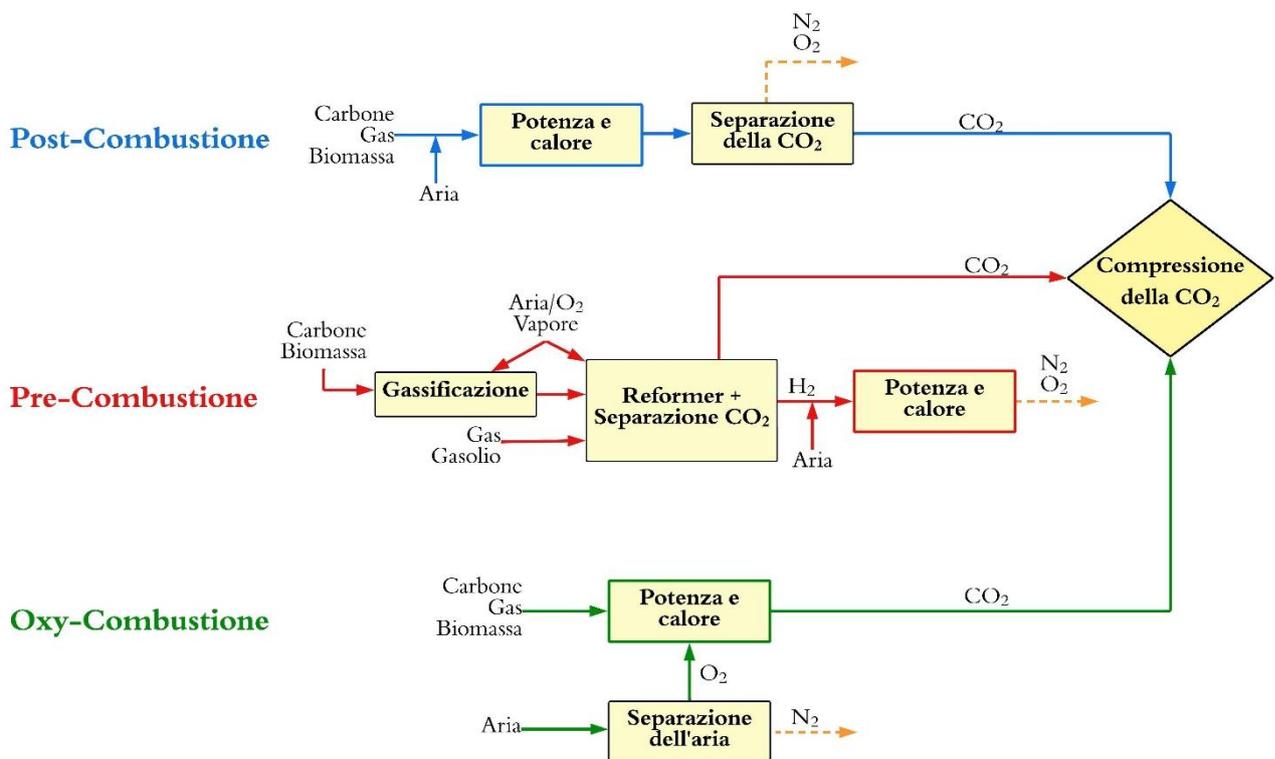


Figura 15 - Processi e sistemi di cattura della CO₂ [24]

Fase 2: Utilizzo

Dopo la cattura la CO₂ può essere riutilizzata in diverse applicazioni, fra cui l'industria alimentare per la produzione di bevande gassate o per la conservazione di prodotti, l'industria petrolchimica per la produzione di prodotti a base di carbonio, oppure all'interno di nuove tecnologie in fase di sviluppo il cui obiettivo è il riutilizzo dell'anidride carbonica nei materiali da costruzione, come il cemento o gli alleggeriti, oppure la sua conversione in carburanti sintetici [25].

Fase 3: Stoccaggio

Il processo di CCUS si conclude con lo stoccaggio della CO₂. Questa, dopo essere stata compressa, viene trasportata tramite gasdotti o navi e immagazzinata in serbatoi sotterranei, come formazioni geologiche porose e serbatoi di idrocarburi esauriti la cui funzione è quella di intrappolare a lungo termine la CO₂ evitandone il rilascio in atmosfera [27].



Figura 16 - Grafico riassuntivo del CCUS [26]

Di seguito verranno approfondite le varie fasi con le relative tecnologie.

2. Cattura della CO₂

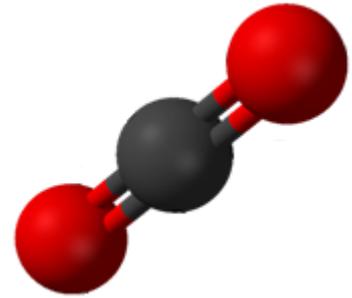


Figura 17 – Molecola di CO₂ [28]

2.1. Fasi di cattura della CO₂

La cattura, l'eventuale utilizzo e lo stoccaggio della CO₂ (Carbon Capture, Utilization, and Storage - CCUS) rappresentano un'importante soluzione per mitigare le emissioni di anidride carbonica in atmosfera e ridurre l'impatto ambientale. Si riportano di seguito le fasi del processo di cattura con le relative tecnologie adoperate:

1. La *cattura post-combustione* si concentra sulla rimozione della CO₂ presente nei gas di scarico a valle del processo di combustione.
2. La *cattura pre-combustione* si accoppia alla produzione di idrogeno e la CO₂ viene separata dal gas di sintesi prima della combustione.
3. La *cattura durante la fase combustione*, invece, coinvolge l'utilizzo di ossidanti speciali che consentono la cattura diretta della CO₂ durante il processo di combustione.

2.2. Tecnologie di cattura post-combustione

La cattura della CO₂ **post-combustione** è attualmente la modalità più diffusa in grado di sottrarre inquinanti a processo concluso e rappresenta il metodo principale utilizzato sia delle centrali termoelettriche che di altre industrie che sfruttano principalmente i combustibili fossili. È la tecnologia maggiormente utilizzata poiché non richiede uno stravolgimento degli impianti già esistenti ma una aggiunta a valle del processo [29].

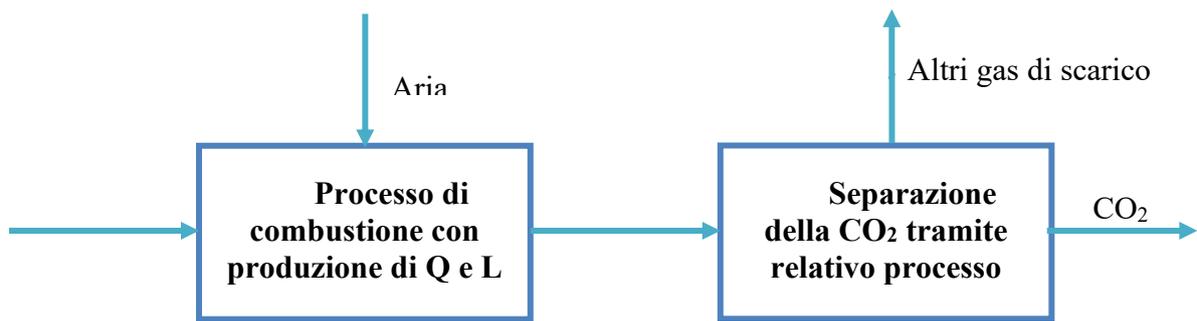


Figura 18 – Schema del processo di cattura della CO₂ tramite Post-Combustione

Indipendentemente, quindi, dal tipo di processo tramite cui è stata prodotta, i residui di combustione vengono fatti confluire in appositi impianti e dunque separati in modo selettivo tramite assorbimento, adsorbimento, utilizzo di membrane, separazione criogenica, DAC (Direct Air Capture) oppure tramite processi biologici.

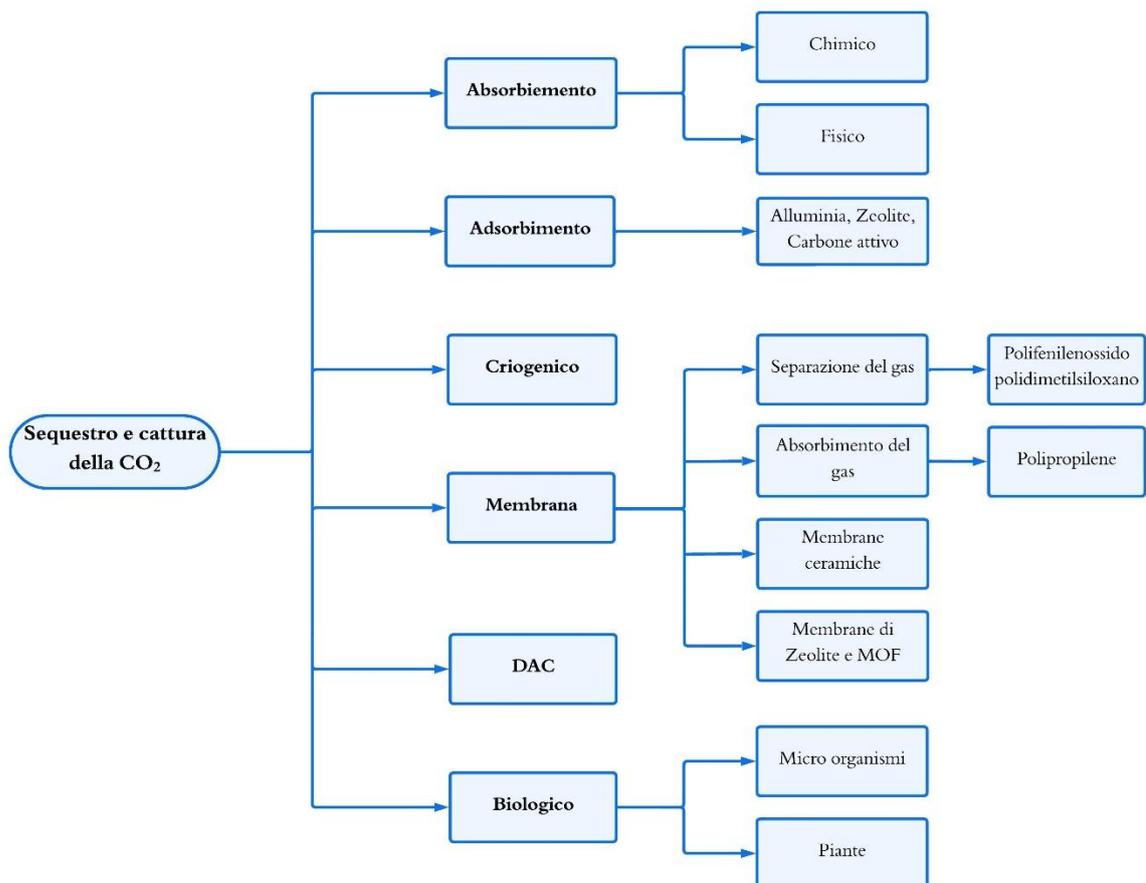


Figura 19 - Schema modalità di sequestro della CO₂ Post-Combustione

1. ASSORBIMENTO

L'assorbimento è un processo in cui uno o più componenti di un gas vengono disciolti in una fase liquida. Il gas assorbito è detto soluto o sorbato, mentre il liquido è detto solvente o sorbente. Questo processo può essere di tipo *chimico* oppure di tipo *fisico*.

La differenza tra l'assorbimento chimico e quello fisico si basa sulle diverse interazioni tra il solvente e l'assorbato – e quindi sulla forza di legame interatomico che si forma – e nella diversa relazione tra la pressione

parziale del composto, il rapporto tra il volume dell'assorbato ed il volume del solvente [30].

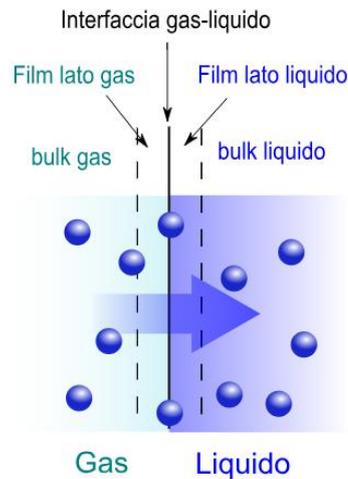
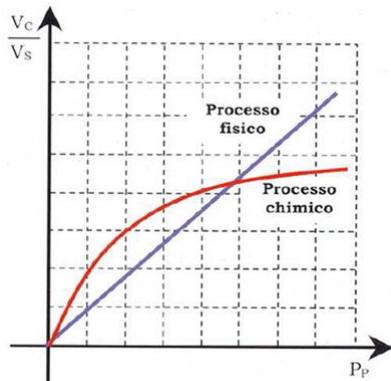


Figura 20 – Assorbimento [30]



Se la cattura deve avvenire a pressioni elevate è meglio utilizzare un processo di assorbimento chimico, mentre nel caso in cui le pressioni in gioco siano più basse è possibile usare un assorbimento di tipo fisico.

Figura 21 – Cattura della CO₂ al variare della pressione [31]

Absorbimento Chimico

Il processo di assorbimento viene definito chimico quando avvengono delle reazioni tra soluto e solvente. Il solvente, per essere definito tale, deve riuscire a disciogliere la CO₂ consentendone la separazione dagli altri gas combustibili. I solventi più utilizzati sono quelli a base di ammine, come si vedrà nel capitolo finale [32].

Il tipo di apparecchiatura che svolge questa funzione è detta torre o colonna di assorbimento ed è dotata di un'ampia superficie di interfaccia per facilitare

l'assorbimento tra il gas ed il liquido. Ecco alcuni tipi di colonne di assorbimento:

- colonna a parete bagnata;
- colonna a piatti;
- colonna a riempimento;
- colonna a bolle.

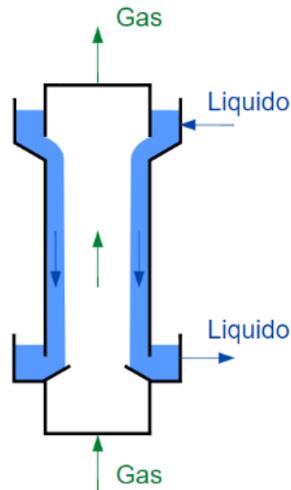


Figura 22 - Colonna a parete bagnata [33]

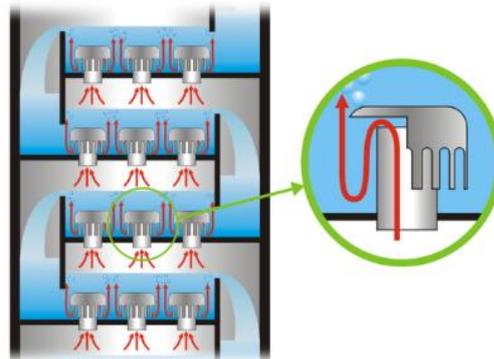


Figura 23 - Colonna a piatti [33]



Figura 24 - Colonna a riempimento [33]

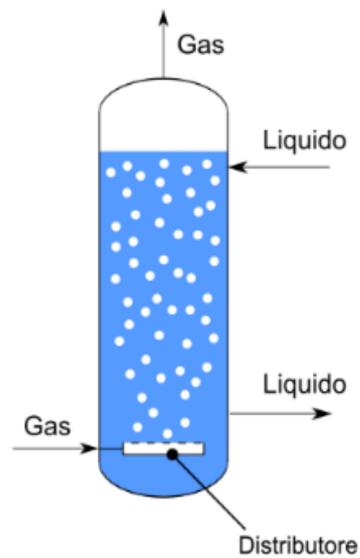


Figura 25 - Colonna a bolle [33]

In questo processo è possibile distinguere due fasi:

- i. assorbimento della CO₂;
- ii. rigenerazione del solvente;

Il primo passaggio prevede che il flusso di solvente venga fatto scorrere in controcorrente dall'alto lungo la colonna in modo da massimizzare la possibilità di scambio. Formata la miscela, questa deve essere rigenerata in un'altra colonna attraverso un processo di riscaldamento che permetta di separare la CO₂, che poi verrà compressa e successivamente stoccata [31].

Un punto a sfavore di questa tecnologia è la spesa in termini termici che occorre fornire per rigenerare il solvente e la perdita del solvente stesso a base di ammine che viene parzialmente perso durante il riscaldamento e deve essere rigenerato.

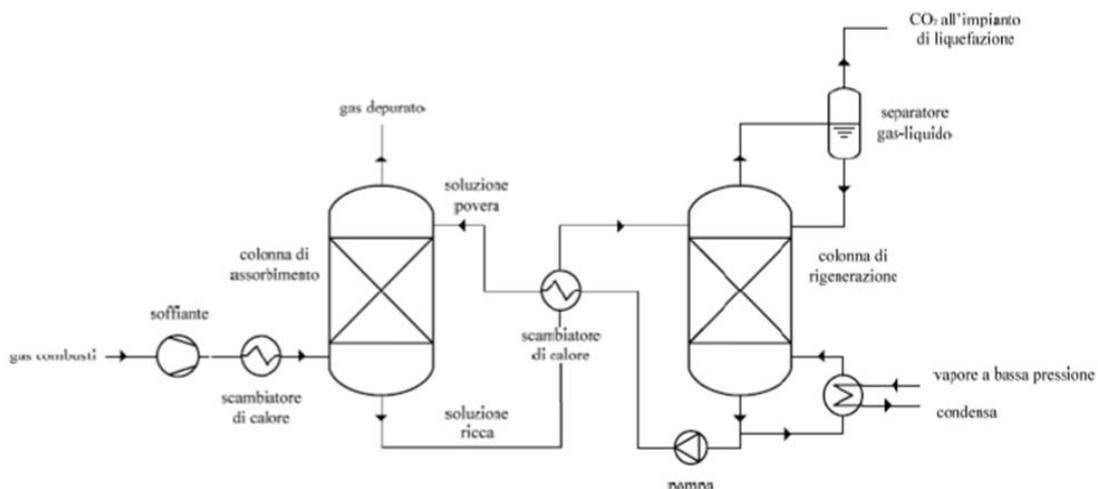


Figura 26 - Schema impianto assorbimento chimico [31]

Absorbimento Fisico

In questo tipo di assorbimento si utilizzano temperature più basse per rigenerare il solvente, e questo è dovuto ad una maggiore debolezza di legame che si crea tra solvente e sorbato. La solubilità di un gas è tanto maggiore quanto maggiore è la pressione e più bassa la temperatura (Legge di Henry). In realtà a parte il tipo di solvente utilizzato (glicole polietilenico e il metanolo), temperature e pressioni di esercizio le caratteristiche di funzionamento sono molto simili, ovvero, c'è sempre un solvente in cui viene disciolto il sorbato che deve essere esso stesso successivamente rigenerato mediante aumento di temperatura [31].

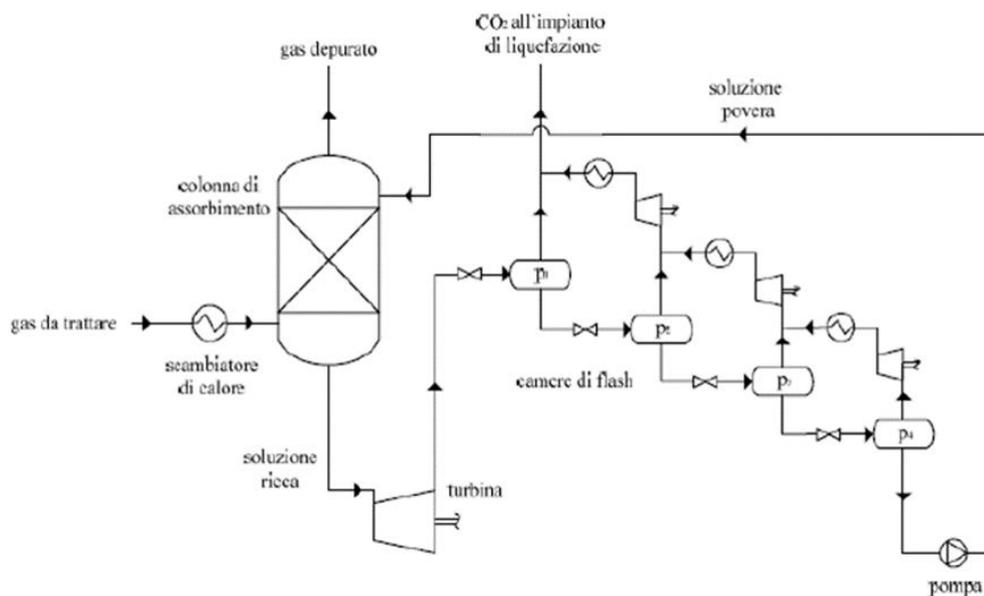


Figura 27 - Schema impianto assorbimento fisico [31]

2. ADSORBIMENTO

Un altro approccio utilizzato è la tecnologia di adsorbimento che impiega materiali porosi, come quelli zeolitici o i carburi di metalli di transizione, per adsorbire la CO₂ dai gas di scarico. La differenza tra l'assorbimento e l'adsorbimento è che nel primo caso la sostanza è assorbita in un mezzo mentre nel secondo caso la sostanza che si vuole separare è fissata su una superficie. Questi materiali hanno una particolare struttura porosa che permette di catturare e trattenere la CO₂, consentendone la successiva separazione e l'eventuale recupero.

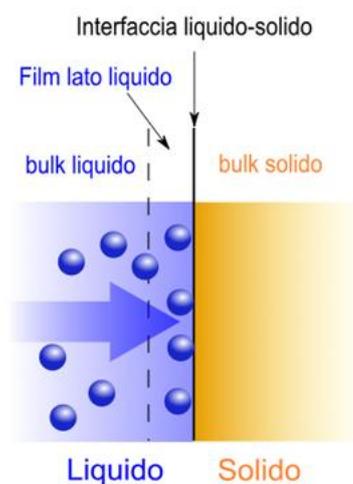


Figura 28 – Adsorbimento [34]

Il fenomeno di adsorbimento permette a questi materiali di accumulare in prossimità dell'interfaccia la CO₂ tramite interazioni fisiche (forze di Van der Waals). Uno dei punti di forza di queste tecnologie è che possono essere implementate sia su impianti esistenti che su nuovi impianti.

È importante notare che l'impiego di tali tecnologie comporta un notevole dispendio energetico. In sostanza, separare la CO₂ dai gas di scarico implica una certa resistenza aggiuntiva, con conseguente dispersione di energia termica. A differenza di quanto si potrebbe pensare, queste tecnologie risultano più efficaci per le fonti puntuali di emissioni di CO₂ – come le centrali a carbone o a gas naturale – che per settori come i trasporti in quanto la concentrazione di CO₂ nei fumi delle centrali facilita notevolmente il processo di cattura e separazione. Infine, oltre all'adsorbimento fisico, o fisisorbimento, vi è l'adsorbimento chimico, noto come chemisorbimento, la cui differenza risiede nella natura del legame che si viene a creare [31].

Nel caso dell'adsorbimento fisico le reazioni sono solo di tipo superficiale e si basano su deboli reazioni intermolecolari, mentre nel caso chimico l'adsorbato reagisce con la superficie generando anche fenomeni di trasporto

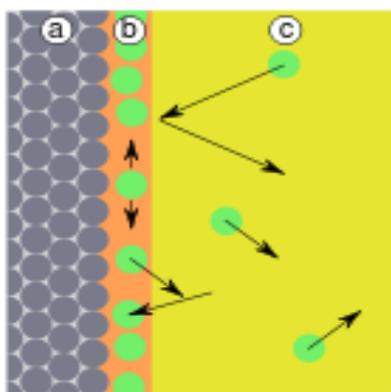


Figura 29 - Adsorbimento fisico [35]

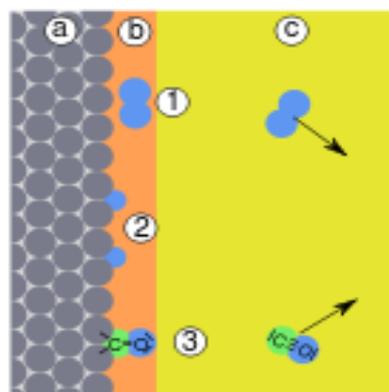


Figura 30 - Adsorbimento chimico [31]

3. SEPARAZIONE CRIOGENICA

La separazione criogenica sfrutta la diversa temperatura di condensazione di gas in una miscela con rendimenti del 90% o superiori. Il vantaggio di questa tecnologia è che non devono essere utilizzati solventi particolari per far avvenire la reazione, ma solo stadi di compressione e raffreddamento che portano alla separazione della CO₂. Abbassando notevolmente la temperatura dei gas – arrivando fino a -135°C – si sfrutta la differente temperatura di condensazione che hanno i gas per far avvenire la separazione. Lo svantaggio di questa tecnologia è l'enorme quantitativo di energia da utilizzare per far avvenire le operazioni per la liquefazione [36].

4. UTILIZZO DI MEMBRANE

Le membrane di separazione sono una modalità tramite cui è possibile separare alcuni gas da altri sfruttando le membrane stesse sotto l'azione di un gradiente di pressione. I processi a membrana, grazie a questa differenza di pressione o forza motrice, permettono la separazione di due fluidi attraverso una membrana selettiva che lascia passare un componente del fluido trattenendo l'altro che viene dunque separato [37].

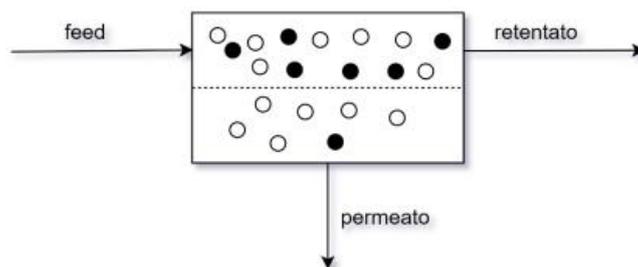


Figura 31 - Schema separazione della CO₂ tramite membrana [31]

La soluzione da trattare è detta alimento (o feed) che verrà separata tramite filtro in due componenti, ovvero il retentato o concentrato che resta intrappolato nella membrana stessa e il permeato o diluito che invece è povero dell'altro fluido. In generale, con il termine membrana si intende tutta una ampia classe di composti volti a separare due fasi, ma le caratteristiche della stessa possono variare di molto in base alle componenti da separare e condizioni operative a cui sono sottoposte [38]. Il principio comune è quello di voler sfruttare le differenze nelle proprietà chimiche o fisiche dei gas nella miscela, per poter separare uno o più gas da questa (in questo caso l'anidride carbonica).

Di seguito sono riportate alcune delle principali tipologie di membrane utilizzate per la cattura:

- **Membrane polimeriche:** realizzate con materiali che sfruttano la permeabilità selettiva dei polimeri verso differenti tipologie di gas. Si tratta quindi di membrane progettate per favorire la permeazione della CO₂ rispetto agli altri gas presenti nella miscela, consentendone così la cattura selettiva.
- **Membrane metallo-organiche (MOF):** costituite da strutture cristalline ibride di metalli e leganti organici. Anche in questo caso le membrane sono progettate per intercettare selettivamente la CO₂, separandola dagli altri gas.

- **Membrane ceramiche:** si tratta di membrane basate su ossidi misti che consentono la separazione dei gas sfruttando le loro proprietà di conduzione ionica o elettronica.
- **Membrane a base di grafene:** sono membrane costituite da un materiale bidimensionale composto da un singolo strato di atomi di carbonio disposti secondo una struttura a nido d'ape che, se forate con pori di dimensioni piccolissime permettono il passaggio delle sole molecole di CO₂, bloccando gli altri gas della miscela.
- **Membrane ibride:** alcune tecnologie di cattura di CO₂ combinano più tipi di materiali o approcci per ottenere membrane più efficaci e selettive [39].

A tale scopo, si possono utilizzare membrane con vari meccanismi di cattura con quelli principali che sono [40]:

- **Solubilità:** questo tipo di membrane sfruttano le differenze nella solubilità dei gas nei materiali della membrana. La solubilità è un parametro termodinamico che indica, in condizioni di equilibrio, la quantità di gas assorbito sulla membrana stessa. Ad esempio, possono essere progettate per consentire una maggiore solubilità del CO₂ rispetto ad altri gas, favorendo così il suo assorbimento e la sua separazione selettiva.
- **Diffusione selettiva:** quest'altro tipo di membrana tiene conto del movimento delle molecole dei gas e considera dunque la cinetica delle molecole che viaggiano attraverso la membrana stessa. Occorre progettare dispositivi che consentano la separazione della CO₂, permettendo che questa diffonda più facilmente rispetto agli altri gas, determinandone dunque la separazione selettiva.
- **Adsorbimento selettivo:** alcune membrane utilizzano materiali adsorbenti che sono in grado di legare selettivamente la CO₂, permettendo la sua separazione dagli altri gas. Le membrane organo-metalliche descritte nella pagina precedente sono materiali che possono agire in questo modo.
- **Selettività:** si riferisce alla capacità delle membrane di consentire a determinati gas di passare attraverso di esse considerando le loro proprietà. Tiene conto delle dimensioni molecolari e delle interazioni tra i legami chimici. Le membrane sono progettate per consentire una permeazione del CO₂ più facile rispetto ad altri gas nella miscela di gas, facilitandone la separazione.

5. DAC

Il Direct Air Capture è una tecnologia progettata per estrarre direttamente l'anidride carbonica dall'aria ambiente. La DAC forma un fluido concentrato di CO₂ con un'elevata purezza anche superiore al 90%. Si parla in questo caso di tecnologie ad emissioni negative e il loro sviluppo, sebbene moderato, si presenta come un'alternativa valida per ridurre le emissioni inquinanti. [41] Attualmente a livello mondiale sono funzionanti 15 impianti DAC in grado di catturare più di 9000 tCO₂/anno, e l'obiettivo è di raggiungere 10 milioni di tonnellate all'anno entro il 2030 [42].

Questo processo funziona attraverso una serie di passaggi chiave:

- Assorbimento
- Separazione
- Concentrazione
- Purificazione
- Stoccaggio

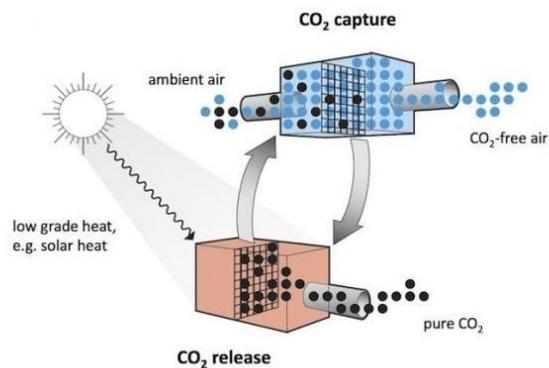


Figura 32 - Schema di funzionamento del DAC [41]

L'assorbimento dell'anidride carbonica deve avvenire attraverso un materiale assorbente, spesso una soluzione chimica. Durante la separazione il materiale precedentemente assorbito viene trattato per separare l'anidride carbonica dal resto dell'aria. Occorre successivamente un processo di concentrazione e purificazione. Questa fase è importante per ottenere una CO₂ di elevata purezza. Infine, occorre stoccare ed eventualmente, come per altri processi, riutilizzare quanto assorbito dall'ambiente [41].

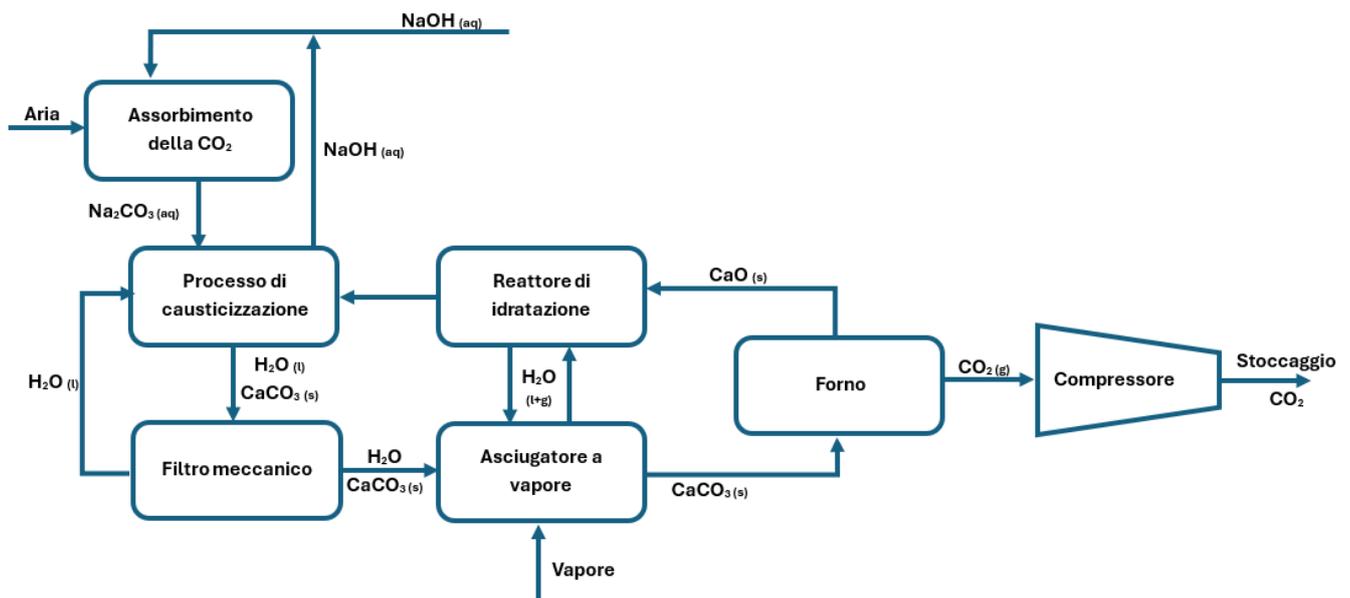


Figura 33 - Schema di processo della tecnologia DAC [43]

6. METODI BIOLOGICI:

Per quanto riguarda i metodi biologici adoperati per la rimozione della CO_2 , questi verranno approfonditi successivamente nei capitoli finali, considerando sia i microrganismi come alcuni tipi di batteri che le piante.

- I *cianobatteri* sono microrganismi fotosintetici in grado di rimuovere la CO_2 attraverso processi metabolici molto più rapidamente di qualsiasi altro batterio [44], facendo di questo un importante alleato alla lotta al cambiamento climatico. Per le sue qualità viene spesso confuso con le alghe azzurre. Un altro aspetto di questo batterio è quella di sedimentare, permettendone la rimozione successiva dal fondale. Per questa sua caratteristica può essere fondamentale nella riqualificazione di stagni o bacini d'acqua poco profondi.
- Per quanto riguarda le *piante*, è ben noto che queste tramite la fotosintesi clorofilliana sono in grado di rimuovere grandi quantità di CO_2 dall'ambiente restituendo ossigeno, diventando così uno stock di carbonio. In base alla tipologia possono stoccare quantità diverse in tempi diversi e pertanto, per questo scopo, potranno essere selezionate alcune tipologie a scapito di altre. A tal proposito, nel presente elaborato, verrà effettuato un confronto fra alcuni metodi di cattura post-combustione di tipo tradizionale e la compensazione tramite piante.

2.3. Tecnologie di cattura pre-combustione

Le tecnologie di cattura **pre-combustione** sono un'altra fra le tre modalità per abbattere le emissioni, particolarmente adatto per l'industria del gas naturale e per le centrali elettriche a combustibile fossile ad alta efficienza. Queste tecnologie prevedono che la cattura avvenga prima che la CO_2 venga generata durante il processo di combustione. Il combustibile viene gassificato e separato dalla CO_2 che viene dunque rimossa utilizzando metodi come la pressurizzazione, la refrigerazione o la reazioni chimiche [45].

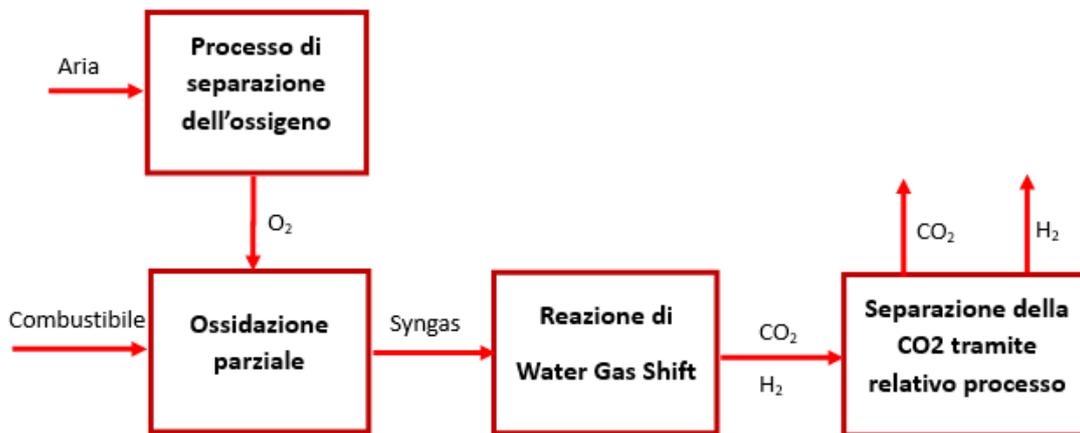


Figura 34 - processo di separazione della CO_2 pre-combustione

Le modalità di separazione prevedono due possibili tecnologie:

1. Una delle tecnologie di cattura pre-combustione più promettenti è la **gasificazione integrata con il ciclo combinato** (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle): in questo processo, il combustibile come il carbone, viene sottoposto a gasificazione per produrre un gas di sintesi contenente principalmente monossido di carbonio (CO) e idrogeno (H_2) [46]. Il gas di sintesi viene quindi purificato e la CO_2 viene separata dagli altri componenti. Successivamente, il gas di sintesi purificato può essere utilizzato in un ciclo combinato per la produzione di energia elettrica, mentre la CO_2 separata può essere catturata e stoccata o utilizzata per altre applicazioni. Una delle problematiche maggiori che si riscontra durante la combustione di combustibili fossili ad alto contenuto di carbonio è quella di ottenere dei prodotti causati da

una cattiva combustione [46]. La ridotta pezzatura determina una buona combustione poiché l'ossigeno è in grado di reagire quasi perfettamente stechiometricamente con il combustibile. Nel caso in cui vi sia una mancanza di ossigeno oppure una ridotta possibilità a causa della grande pezzatura dei combustibili si hanno prodotti di reazione che sono anche più inquinanti della CO₂. È importante che l'ossigeno sia in grado di solvatare il combustibile, ovvero di circondarlo adeguatamente per permettere i giusti meccanismi di reazione. Un altro aspetto che gioca un ruolo molto importante nella formazione dei prodotti di reazione è la temperatura. Elevate o ridotte temperature sono in grado di portare a prodotti di reazione più inquinanti e dunque adeguate temperature sono necessarie per permettere corrette combustioni.

2. Un'altra tecnologia di cattura pre-combustione è il **reforming con ossido di ferro** (IOR, Iron-based Oxygen Carrier Reforming): questo processo coinvolge l'utilizzo di un materiale a base di ossidi di ferro (Fe_xO_y) come catalizzatore per convertire il combustibile in un gas di sintesi ricco di idrogeno [46]. Durante la reazione il carbonio presente nel combustibile viene catturato sotto forma di carbonio solido, mentre l'idrogeno viene separato ed è disponibile per essere utilizzato come combustibile. Il carbonio solido può essere quindi estratto, stoccato o riutilizzato.

Le tecnologie di cattura pre-combustione offrono alcuni vantaggi significativi rispetto alle tecnologie di post-combustione perché appunto la cattura avviene prima della combustione. Il gas di combustione prodotto è privo di CO₂ o ne contiene quantità molto ridotte. Questo semplifica il processo di separazione e cattura, consentendo un'efficienza energetica maggiore rispetto alle tecnologie di post-combustione; inoltre, le tecnologie di cattura pre-combustione sono in grado di catturare una percentuale più elevata di CO₂ rispetto alle tecnologie di post-combustione, riducendo ulteriormente le emissioni [47].

Vi sono alcuni impedimenti e limitazioni poiché la gasificazione e il reforming con ossidi di ferro richiede un investimento iniziale significativo e un combustibile di alta qualità. La cattura pre-combustione è più adatta per le nuove centrali termoelettriche o impianti che subiscono importanti modifiche, poiché richiede l'integrazione di processi aggiuntivi nel ciclo di combustione, diversamente da quelle post-combustione che appunto possono essere aggiunte a ciclo concluso [48].

2.4. Tecnologie di cattura oxy-combustione

Le tecnologie di cattura **oxy-combustione** sono approcci avanzati per la riduzione delle emissioni di CO₂ dai processi di combustione [49].

Si sfrutta un ambiente ricco di ossigeno (da qui oxy-combustione) anziché di semplice aria, con concentrazioni maggiore del 21% per la combustione. L'ossigeno utilizzato può essere puro oppure con miscele a concentrazioni variabili. L'utilizzo di aria con eccesso di O₂ permette di avere prodotti di reazione meno inquinanti, producendo maggiori percentuali di CO₂ a scapito di ossidi di azoto o altri gas serra più impattanti.

Uno svantaggio di questa tecnologia è richiedono la modifica di impianti esistenti, o la progettazione di nuovi, per integrare gli ossidanti speciali e i sistemi di cattura.

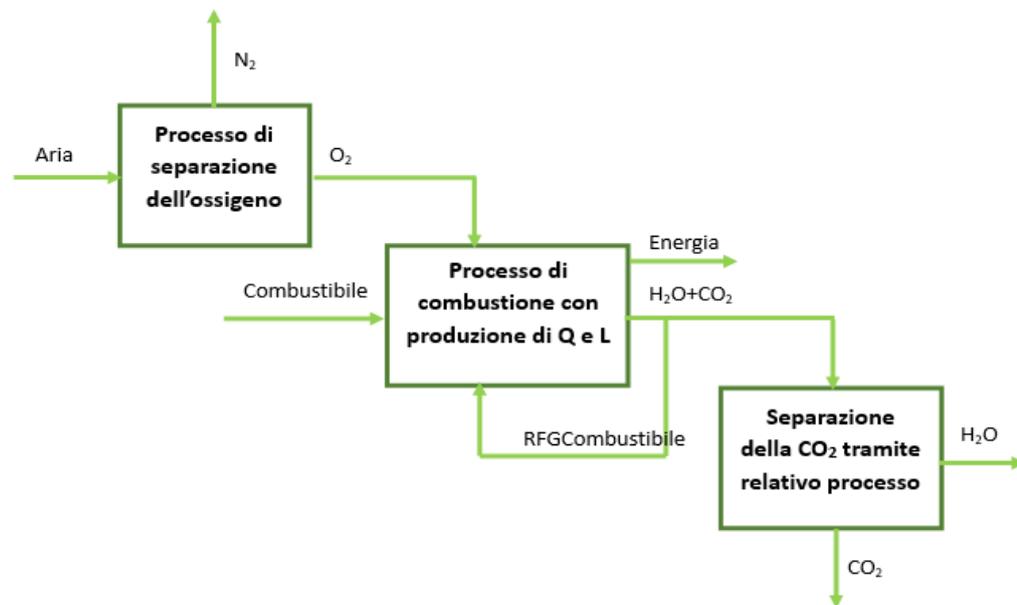


Figura 35 - Schema impianto Oxy- Combustione

Il combustibile viene bruciato in una miscela di ossigeno puro e di vapore acqueo, creando una miscela di gas di combustione composta principalmente da CO₂ e vapore acqueo stesso. Questa miscela viene successivamente raffreddata e condensata per separare il vapore acqueo, ottenendo così una concentrazione elevata di CO₂ che può quindi essere catturata e stoccata o utilizzata per altre applicazioni.

L'unità di cattura che utilizza la membrana selettiva per separare la CO₂ dai gas di combustione si considera parte del sistema oxy-combustione. Essa genera

gas di combustione privi del combustibile fossile sul quale si è appena avvenuta l'ossidazione, mentre l'energia termica viene recuperata nei cicli di raffreddamento.

La CO₂ viene assorbita per mezzo di solventi chimici e la membrana si serve di materiali selettivi per consentire solo al gas di interesse di passare. I vantaggi di questa tipologia di cattura sono molteplici. Prima di tutto, essendo basate su processi di combustione ad ossigeno puro, la formazione di NOx (ossidi di azoto) è praticamente inesistente, mentre negli approcci tradizionali si può fare riferimento a centrali termoelettriche.

Infine, le tecnologie di cattura oxy-combustione possono essere implementate sia in nuovi impianti che in impianti esistenti, offrendo un'opzione per ridurre le emissioni di CO₂. Nonostante i molti punti a favore, questa tecnologia ha anche dei limiti poiché la produzione di ossigeno puro richiede un consumo energetico significativo, che può ridurre l'efficienza globale del processo o la convenienza del processo stesso se questa tecnologia non è accoppiata con fonti rinnovabili; inoltre, l'unità di cattura può richiedere una grande quantità di spazio e può comportare costi elevati.

Si possono riassumere i vantaggi e gli svantaggi di queste tecnologie in una tabella:

Tecnica di rimozione	Pre-combustione	Post-combustione	Oxyfuel
<i>Maturità della tecnologia</i>	Elevata, grazie ai numerosi impianti che sfruttano tale tecnologia	Molto elevata grazie ai numerosissimi impianti che sfruttano tale tecnologia	Medio livello di maturità con alcuni impianti pilota in funzione
<i>Vantaggi</i>	Consente la minimizzazione del consumo energetico nella fase di separazione, la produzione di carburante senza emissioni e l'ottimizzazione dell'uso dell'acqua.	Può essere implementato ad impianti già esistenti permettendo di migliorare i parametri di processo in corso d'opera.	Permette di sviluppare un sistema con emissioni inquinanti minime, ampia flessibilità nella scelta dei combustibili iniziali, elevata compatibilità con gli impianti a vapore già esistenti, alta efficienza nella cattura della CO ₂ e conseguente riduzione delle dimensioni complessive dell'impianto.

<i>Svantaggi</i>	Limitazioni nell'impiego in impianti preesistenti e significativa dissipazione energetica nei sistemi di separazione della CO ₂ ; necessità di numerosi sistemi ausiliari, e ridotta efficienza nei sistemi di combustione dell'idrogeno.	La separazione risulta poco efficiente a causa della bassa pressione parziale della CO ₂ , le tecnologie di separazione richiedono elevate quantità di energia, si verifica un alto consumo di acqua e l'impianto presenta dimensioni considerevoli.	Si osserva una riduzione della potenza in output, problemi correlati alla corrosione e incertezze tecniche associate al livello di maturità del processo.
<i>Aspetto Economico</i>	È richiesto un notevole investimento per implementare il processo stesso.	È richiesto un notevole investimento iniziale a causa delle dimensioni coinvolte nel progetto.	È richiesto un investimento iniziale significativo per l'acquisto e l'installazione dell'impianto di separazione dell'ossigeno.

Tabella 2 - Confronto Tecniche di rimozione della CO₂

Per una maggiore comprensione si riporta di seguito una tabella riassuntiva che riassume i principali vantaggi e svantaggi delle diverse tecnologie analizzate:

	Tecnologia	Pro	Contro
<i>Post-combustione</i>	<i>Assorbimento chimico</i>	Elevata selettività e resa; Adattabile a impianti esistenti.	Elevata richiesta di energia termica;
	<i>Assorbimento fisico</i>	Basso dispendio energetico.	Bassa efficienza a basse pressioni.
	<i>Adsorbimento</i>	Rigenerazione semplice.	Elevata richiesta di energia termica.
	<i>Membrane</i>	Compatte; Modulari; Selettive.	Degrado del materiale; Bassa efficienza.
	<i>Separazione criogenica</i>	Elevata efficienza; Alta purezza della CO ₂ ; Assenza di solventi chimici.	Elevata richiesta di energia termica.
	<i>DAC (Direct Air Capture)</i>	Alta purezza della CO ₂ .	Costi elevati; Bassa efficienza.

<i>Pre-combustione</i>	<i>IGCC (Gasificazione Integrata con Ciclo Combinato)</i>	Alta efficienza.	Complessità impiantistica; Difficile adattamento a impianti esistenti.
	<i>Reforming con ossido di ferro</i>	Contestuale produzione di idrogeno; Cattura diretta del carbonio solido.	Ancora in fase di sviluppo;
<i>Oxy-combustione</i>	<i>Combustione con ossigeno puro</i>	Ridotta produzione di NOx; Adatta ad impianti esistenti.	Elevata richiesta di energia termica per la produzione di ossigeno puro; Possibile corrosione degli impianti.

Tabella 3 - Vantaggi e svantaggi delle tecnologie di cattura della CO₂

3. Riutilizzo della CO₂

3.1. Processi per la conversione della CO₂

Nei paragrafi precedenti si è discusso delle tecnologie utilizzate per la cattura e lo stoccaggio della CO₂ mentre in questo si tratterà il gas serra come risorsa da cui trarre profitto, passando dunque da rifiuto a commodity. Attualmente il mercato del riutilizzo è limitato e per poter riutilizzare la CO₂ è necessario fornire energia sotto forma di calore, elettricità o energia chimica.

Occorre considerare aspetti termodinamici e cinetici per determinare la spontaneità o meno delle reazioni da sfruttare e quindi calcolare l'esatta quantità di energia che è necessario fornire per far avvenire la reazione desiderata.

I principali processi termodinamici sono [50]:

- **Entalpia di reazione (ΔH):**

$$\Delta H = \sum H_{prodotti} - \sum H_{reagenti} \quad (\text{Eq. 2})$$

- **Entropia di reazione (ΔS):**

$$\Delta S = \sum S_{prodotti} - \sum S_{reagenti} \quad (\text{Eq. 3})$$

Per valutare poi la reattività intrinseca delle reazioni chimiche il processo da considerare è l'Energia libera di Gibbs.

- **Energia libera di Gibbs (ΔG):**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq. 4})$$

Se tale valore è negativo la reazione avviene spontaneamente ad una data temperatura.

Nelle riduzioni elettrochimiche si valuta invece l'Energia libera elettrica.

- **Energia libera elettrica ($\Delta G_{\text{elettrica}}$):**

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot E$$

(Eq. 5)

dove:

1. n = numero di elettroni trasferiti
2. F = costante di Faraday (96.485 C/mol)
3. E = potenziale della cella (V)

3.2. Utilizzi della CO₂

Attraverso lo sfruttamento delle energie rinnovabili si può utilizzare la CO₂ per la produzione di combustibili, di fertilizzanti oppure nell'industria chimica, in quella alimentare o ancora come mezzo per lo stoccaggio di energia.

- **Produzione di combustibili**

Le principali strade per il riutilizzo della CO₂ comprendono l'**idrogenazione** per trasformare l'anidride carbonica in idrocarburi, l'**elettrolisi** per la riduzione della CO₂ in combustibili oppure la **sintesi dei carbonati ciclici** con epossidi in modo da ottenere prodotti per l'industria chimica.

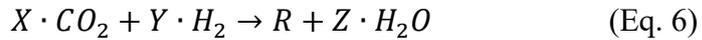
A) Idrogenazione della CO₂

L'idrogenazione della CO₂ è una reazione che permette di ottenere idrocarburi. Questi prodotti possono essere utilizzati come combustibili o intermedi chimici. Fra le principali reazioni di idrogenazione della CO₂ vi sono la sintesi di alcani e di alcoli. I combustibili ottenuti sono neutrali, cioè il bilancio netto dal punto di vista del carbonio è pressoché zero in quanto la CO₂ emessa durante la combustione viene compensata da quella catturata in fase di produzione degli stessi.

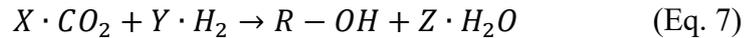
In tali processi la CO₂, reagendo con l'idrogeno a determinate condizioni di pressione e temperatura, in presenza di opportuni

catalizzatori, permette la formazione di combustibili a diverso peso molecolare oltre alla produzione di H₂O [50].

- Formazione di alcani a basso o medio peso molecolare, lineari o ramificati:



- Formazione di alcoli:



Si riportano di seguito le condizioni operative necessarie per la produzione dei biocombustibili [51].

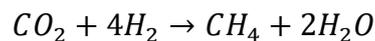
T [°C]	p [bar]	Catalizzatori	ΔH	ΔS
200-500	20-80	Ni/Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	< 0	< 0

Tabella 4 - Condizioni operative necessarie per la produzione dei biocombustibili

Di seguito un esempio di produzione di biocombustibile come nel caso del Metano e del Metanolo.

➤ Sintesi di Metano (CH₄)

La reazione più comune per la sintesi del metano è la reazione di Sabatier:



In questa reazione la CO₂ si adsorbe sul catalizzatore e si dissocia per formare CO, che viene ulteriormente ridotto a formare metano. Si riportano di seguito le condizioni operative necessarie per la sua produzione.

T [°C]	p [bar]	Catalizzatori	ΔH	ΔS
300 ÷ 400	20	A base di Ni	<0	<0

Tabella 5 - Condizioni operative necessarie per la sintesi di Metano [51]

Anche in questo caso, come visibile in *Tabella 5*, la sintesi del metano è una reazione esotermica (ΔH negativo) che comporta una

riduzione del numero di moli di gas che passano da 5 a 3, portando ad una diminuzione dell'entropia totale del sistema (ΔS negativo).

Temperature troppo basse rallenterebbero la reazione, mentre temperature più alte promuoverebbero reazioni secondarie indesiderate. La reazione di metanazione con Ni come catalizzatore è un tipico esempio di catalisi eterogenea con interazioni gas-solido, in cui la superficie di contatto con il catalizzatore, in termini di siti attivi, è fondamentale. Tale reazione è stata analizzata dal punto di vista cinetico dall'ENEA nel report *Metanazione della CO₂ con H₂* [52]. Lo studio si è posto come obiettivo quello di valutare l'efficienza catalitica del Ni nella conversione CO₂/CH₄, oltre a caratterizzare l'adsorbimento dei reagenti sulla superficie del catalizzatore, determinare la densità dei siti attivi e la resa di conversione, nonché di studiare l'effetto dell'avvelenamento del catalizzatore.

Il modello utilizzato per lo studio di questa reazione è il modello di Langmuir [52], che prevede che il volume adsorbito cresca linearmente con la pressione parziale per poi tendere alla saturazione. L'equazione è:

$$J = k \cdot \theta \quad (\text{Eq. 8})$$

Dove k è la velocità di reazione e θ rappresenta la frazione di superficie coperta in funzione del coefficiente di adsorbimento K :

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (\text{Eq. 9})$$

È stata quindi calcolato il volume massimo di gas adsorbibile V_m , ovvero il volume al quale corrisponde una completa saturazione della superficie.

I risultati sperimentali hanno evidenziato che l'idrogeno segue l'andamento previsto dal modello di Langmuir:

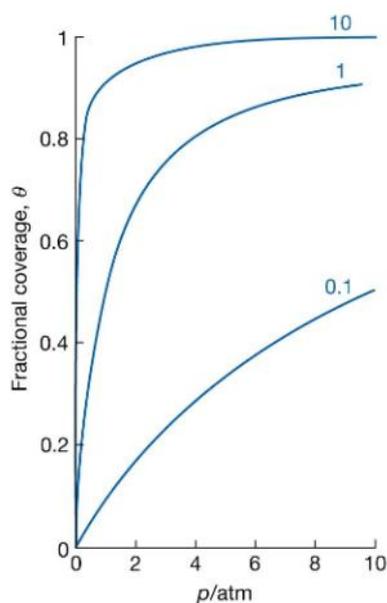


Figura 36 - Andamento del volume di gas adsorbito in funzione della pressione parziale del gas per i valori tipici di k [52]

Per la CO_2 , invece, è stata osservata una saturazione precoce, probabilmente legata a interazioni più rapide o a fenomeni di competizione con l'idrogeno; pertanto, l'interazione non segue il modello di Langmuir.

Sulla base dei dati ottenuti per l'idrogeno, è stato possibile calcolare il valore di V_m e, da questo, ricavare il numero di siti attivi presenti sulla superficie del catalizzatore, pari a $1,15 \times 10^{22}$. Tali valori sono stati poi utilizzati per il calcolo del TON (Turnover Number), ovvero il numero di molecole di metano prodotte per ogni sito attivo e per grammo di catalizzatore.

Infine, è stato analizzato l'effetto dell'avvelenamento catalitico causato dalla presenza di H_2S , un contaminante tipico dei flussi di syngas derivanti da processi di gassificazione o combustione del carbone [52]. I risultati hanno mostrato che con la miscela al 2% di H_2S il catalizzatore mantiene prestazioni pressoché inalterate fino a 25 ore di esposizione, ma subisce poi un rapido decadimento dell'attività, con una drastica riduzione della resa di metanazione.

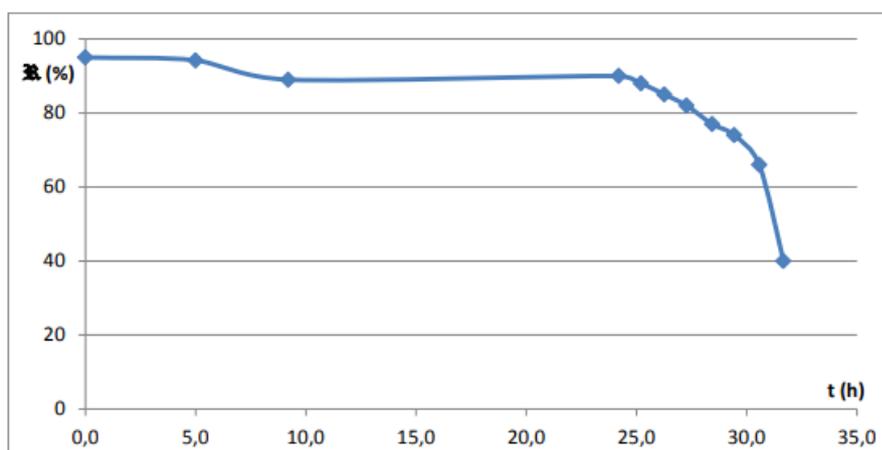
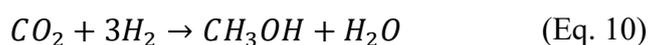


Figura 37 – Resa di conversione in funzione del tempo di esposizione [52]

L'analisi ha quindi confermato la perdita di funzionalità del catalizzatore, dimostrando l'efficacia del metodo basato sulla misura di V_m per monitorare la degradazione dei catalizzatori.

➤ Sintesi del metanolo (CH_3OH)

La sintesi del metanolo è una delle vie per la conversione della CO_2 . Per la formazione del metanolo occorrono vari passaggi intermedi e anche in questo caso il catalizzatore gioca un ruolo chiave [51]. La reazione chimica principale è:



La CO_2 è attivata dal catalizzatore e sulla superficie di quest'ultimo viene adsorbito l'idrogeno dissociato. Si succedono reazioni di riduzione che portano alla formazione di specie intermedie come CO e $HCOO^-$, da cui si ottiene poi il metanolo.

Si riportano di seguito le condizioni operative necessarie per la sua produzione.

T [°C]	p [bar]	Catalizzatori	ΔH	ΔS
200 ÷ 300	50 ÷ 100	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	<0	<0

Tabella 6 - Condizioni operative necessarie per la sintesi di Metanolo [51]

La sintesi del metanolo è una reazione che comporta una riduzione del numero di moli di gas da 4 nei reagenti a 2 nei prodotti con una diminuzione di entropia totale del sistema (ΔS negativo).

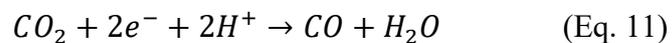
Il principio di Le-Chatelier suggerisce che relative basse temperature e alte pressioni favoriscono la formazione di metanolo, ma la cinetica della reazione richiede temperature elevate per attivare i catalizzatori. Temperature elevata, tuttavia, favoriscono la dissociazione del metanolo, mentre quelle troppo basse rallentano la velocità di reazione.

B) Elettrolisi della CO₂

L'elettrolisi della CO₂ consente è un altro metodo che permette la riduzione elettrochimica di CO₂ trasformandola in CO, metanolo o altri composti a base di carbonio [50]. Questo processo richiede energia elettrica, che può essere fornita da fonti rinnovabili come il solare o l'eolico.

➤ Riduzione elettrochimica a monossido di carbonio (CO)

La reazione è la seguente:



La CO₂ viene adsorbita sulla superficie del catalizzatore e poi ridotta in un passaggio a due elettroni per formare CO.

Potenziale [V]	pH	Elettrodi	ΔH	ΔS
-0,6 ÷ -1,0	Neutro o debolmente acido	Ag/Au/Cu	<0	<0

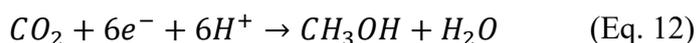
Tabella 7 - Condizioni operative necessarie per la riduzione elettrochimica a monossido di carbonio (CO) [53]

In *Tabella 7* sono riportate le condizioni operative della riduzione elettrochimica della CO₂ a monossido di carbonio. Il potenziale è compreso tra -0,6V e -1,0V ed il pH della soluzione in genere è neutro o debolmente acido [53]. Gli elettrodi più efficaci sono in metallo come argento, oro e rame.

Il ΔH dipende dal potenziale dell'elettrodo e dalla temperatura, con $\Delta G \approx -40$ kJ/mol a -0.8 V, mentre il ΔS può risultare positivo per alcuni sottoprodotti della reazione [53].

➤ **Riduzione elettrochimica a Metanolo (CH₃OH)**

Il processo di riduzione può anche portare alla produzione di metanolo, benché più complesso:



Potenziale [V]	pH	Elettrodi	ΔH	ΔS
-1,0 ÷ -1,5	Acido o neutro	Cu	<0	<0

Tabella 8 - Condizioni operative necessarie per la riduzione elettrochimica a monossido di Metanolo (CH₃OH) [53]

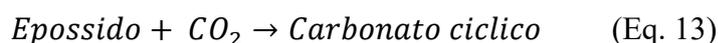
In *Tabella 8* sono riportate le condizioni operative della riduzione elettrochimica della CO₂ a metanolo. Il potenziale è compreso tra $-1,0$ V e $-1,5$ V ed il pH della soluzione è tipicamente acido o neutro, mentre gli elettrodi sono solitamente a base di rame in quanto mostra selettività per prodotti a catena di carbonio superiore. Il ΔH di questa reazione è meno esotermico rispetto a quella necessaria per la produzione del monossido di carbonio, ma richiede comunque energia per favorire la riduzione multipla [53].

C) Sintesi di carbonati ciclici

La CO₂ può essere utilizzata per la sintesi di carbonati ciclici a partire da epossidi. I carbonati ciclici sono utili come solventi, elettroliti e intermedi chimici [54].

➤ **Reazione di carbonatazione degli epossidi**

Questa reazione comporta l'attacco nucleofilo della CO₂ sull'anello epossidico per formare il carbonato ciclico:



In questa reazione l'eossido viene attivato da un catalizzatore e la CO₂ attacca l'anello epossidico per formare un carbonato ciclico.

T [°C]	p [bar]	Catalizzatori	ΔH	ΔS
100 ÷ 150	1 ÷ 10	Sali ammoniaci, metalli di transizione, sistemi di catalisi bifasica	<0	$\cong 0$ <0

Tabella 9 - Condizioni operative necessarie per la sintesi di carbonati ciclici [54]

- **Produzione di fertilizzanti**

La CO₂ può essere utilizzata per la produzione di concimi utili per l'agricoltura, grazie alla reazione che avviene tra questa e l'urea.

L'urea stessa viene prodotta industrialmente utilizzando CO₂ e **ammoniaca** attraverso il processo Bosch-Meiser:



L'urea prodotta viene quindi utilizzata come base per ulteriori reazioni con CO₂. Questa reazione crea il carbammato di ammonio, sostanza utile a fornire azoto al suolo e dunque alle piante stesse.

Il modo di utilizzare questo gas serra ha il doppio vantaggio di stoccare la CO₂, ovvero di convertirla in composti utili per l'agricoltura, e allo stesso tempo promuovere e accelerare la crescita delle piante.

- **Industria chimica**

Chiaramente la CO₂ può essere utilizzata come materia prima per la sintesi di prodotti chimici a base di carbonio, come vari tipi di plastiche. Come nel caso nella produzione dei biocombustibili, anche in questo caso, una catena di reazioni chimiche porta alla formazione dei prodotti desiderati [55].

- **Industria alimentare**

La CO₂, dopo essere stata opportunamente purificata, è utilizzata per produrre bevande gassate, come bibite e acqua frizzante. Il suo utilizzo in campo alimentare è moderato [55].

- **Stoccaggio di energia-calore**

Alcune tecnologie sfruttano la CO₂ post-combustione convogliandola in appositi termos per stoccare calore. Un altro modo è quello che utilizza i PCM (Phase-Change-Material), ovvero materiali a cambiamento di fase che permettono durante la loro fusione/congelamento di stoccare calore. Questi materiali possono

essere di natura organica, inorganica o miscele eutettiche e vengono scelti in base alle temperature che devono sopportare, al costo e alla reperibilità [56].

4. Stoccaggio della CO₂

4.1. Procedura di stoccaggio

La CO₂ non riutilizzata, e che quindi rappresenta un rifiuto, deve essere stoccata in modo che non sia un pericolo per l'ambiente. Esistono varie modalità che permettono che ciò avvenga. Per ottenere un processo corretto e sostenibile devono prima essere valutate sia le modalità di trasporto, che le caratteristiche del sito di stoccaggio vero e proprio. I criteri che permettono di individuare i siti geologici idonei allo stoccaggio dell'anidride carbonica sono di tipo socioeconomico, geografico, ingegneristico e soprattutto geologico. [57]

Occorre considerare alcuni parametri fisici della CO₂ durante per queste operazioni che verranno monitorate per lavorare in sicurezza durante le varie fasi [58].

Proprietà fisiche della CO ₂ pura		
<i>Proprietà</i>	<i>Unità</i>	<i>Valore</i>
Peso molecolare	<i>g/mol</i>	44,01
Pressione critica	<i>bar</i>	73,8
Temperatura critica	<i>°C</i>	31,1
Pressione punto triplo	<i>bar</i>	5,18
Temperatura punto triplo	<i>°C</i>	-56,6
Solubilità in acqua (25 °C, 1 bar)	<i>g/L</i>	1,45
Densità gas (0 °C, 1 bar)	<i>kg/m³</i>	1,98
Densità Punto Critico	<i>kg/m³</i>	467
Densità liquido (0 °C, 70 bar)	<i>kg/m³</i>	995
Temperatura di sublimazione (1 bar)	<i>°C</i>	-79
Calore latente di sublimazione (T _{sublimazione} , 1 bar)	<i>kJ/kg</i>	571
Densità solida punto di congelamenti	<i>kg/m³</i>	1562

Tabella 10 - Proprietà fisiche della CO₂ pura [59]

Trasporto: una volta catturata, tramite tecnologie viste in precedenza, la CO₂ viene trasportata al sito di stoccaggio definitivo. Il trasporto può avvenire tramite sistemi di condotte o mediante la movimentazione tramite mezzi [60].

- **Condotte:** sono sfruttate principalmente sulle lunghe distanze e in modo particolare dove non sono presenti grossi ostacoli da aggirare quali montagne o bacini d'acqua. Le condotte devono essere progettate con materiali resistenti alla corrosione e alle grandi pressioni di esercizio come quella super critica della CO₂ con valori di 7.38 MPa [61]. L'elevata pressione in condotta determina un'elevata densità che ne facilita il trasporto (moto laminare invece che turbolento). Occorre considerare le impurità presenti in questo flusso di CO₂ che, oltre a far cambiare le proprietà chimico-fisiche, possono danneggiare la condotta stessa corrodendola. Le impurità presenti più frequentemente sono l'acido solfidrico (H₂S), azoto (N₂) e vapore acqueo. Il quantitativo di acqua accettabile nel flusso di è di $0,4 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ [61]. Possono quindi essere utilizzati materiali come l'acciaio inossidabile con l'aggiunta di rivestimenti anticorrosivi [60]

. Affinché il sistema sia sicuro sono installati appositi meccanismi di monitoraggio, quali rilevatori di pressione, temperatura e portata in grado di valutare le eventuali perdite di fluido ed i danni al sistema. Il trasporto tramite condotte è il mezzo economicamente più vantaggioso e affidabile garantendo il trasporto di grandi quantità di CO₂ in condizioni stazionarie, ovvero a flusso costante nel tempo, dal sito di produzione fino a quello di stoccaggio.

- **Mezzi di trasporto:** sono un'alternativa utile per brevi distanze o per impianti industriali che producono ridotte quantità di CO₂, o la producono in maniera discontinua. La CO₂ viene prima compressa a 15 bar e a temperature tra i -30 e -50 °C, rendendola così liquida, e poi travasata in appositi contenitori per il trasporto [62].

Siti di stoccaggio: I siti di stoccaggio devono essere in grado di sopportare pressioni elevate, comprese tra i 100 e i 150 bar, e operare in range di temperature idonei per mantenere il gas liquefatto in condizioni di sicurezza [63]. Fra i principali siti si trovano:

- **Giacimenti di petrolio e gas già esauriti:** questi siti sono i più idonei in quanto per milioni di anni sono stati in grado di stoccare naturalmente idrocarburi e pertanto presentano delle caratteristiche di

tenuta adatte, riducendo i rischi di fuoriuscite [64]. Bisogna però considerare che la CO₂ presenta caratteristiche simili ma non uguali agli idrocarburi. Nel caso in cui la CO₂ liquida sia immessa in giacimenti quasi esausti ma con ancora una discreta quantità di petrolio, questa può essere utilizzata insieme ad una tecnica avanzata di recupero – chiamato anche recupero terziario o recupero assistito di EOR residuo (Enhanced Oil Recovery), per estrarre ulteriori quantità di greggio anche fino al 20% del totale. Questa tecnica si basa sul mantenimento della pressione originaria del giacimento tramite insufflazione di fluidi, in questo caso la CO₂ spinge in risalita gli idrocarburi che altrimenti resterebbero sul fondo e non verrebbero estratti. Tra le opzioni di stoccaggio è quella più adoperata promettente, con studi di background che ne assicurano la fattibilità e la sicurezza, e pertanto al momento è l'unica normata dall'Unione Europea. Per quanto riguarda i volumi stoccabili, si parla di 900-1300 miliardi di tonnellate secondo stime del IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), fino ad arrivare a oltre le 1.800 Gt [65].

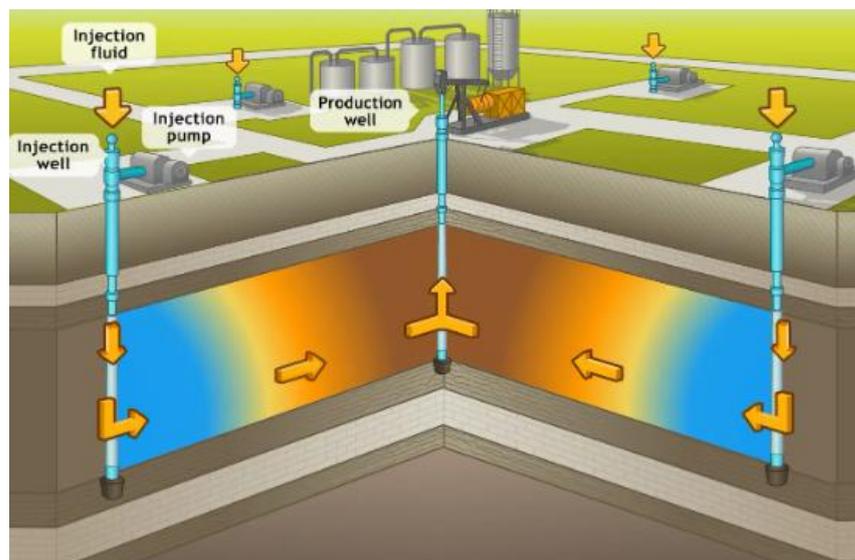


Figura 38 - Schema EOR [66]

- **Formazioni geologiche porose:** sono siti difficilmente sfruttabili per altri utilizzi ma idonei per lo stoccaggio della CO₂. Fra questi vi sono gli acquiferi salini, che garantirebbero elevati volumi per lo stoccaggio del gas serra [63].
- **Stoccaggio Oceanico o marino:** questa tipologia di stoccaggio è tra le più promettenti, anche se non ancora presa in considerazione nella normativa Europea. Si tratta questa volta, di confinare in profondità

marine grosse quantità di CO₂ con i rischi della non praticità del controllo del sito di confinamento [63].

- **Giacimenti di carbone non coltivabili:** in questo caso la CO₂ può essere iniettata in letti di carbone che l'assorbiranno naturalmente tramite processo chimico-fisico, grazie alla porosità del carbone stesso. Anche in questo caso, poiché la CO₂ è in grado di liberare il metano dai micropori del carbone tramite l'Enhanced Coal Bed Methane Recovery (ECBM), è possibile estrarre il metano e sostituirlo con la CO₂ stoccando quest'ultima [67].

Tipologia di giacimento	Capacità di immagazzinamento (Gt)
Giacimenti di petrolio e gas già	930
Stoccaggio Oceanico o marino	400 – 10.000
Giacimenti di carbone non estraibili	30
Emissioni globali di CO ₂ / anno	25

Tabella 11 - Tipologie e Capacità dei giacimenti [63] [67]

4.2. Condizioni operative

La fase supercritica permette alla CO₂ di comportarsi come un fluido denso, riducendo il volume necessario per lo stoccaggio e facilitando l'iniezione sotterranea [68].

- **Pressione:** è mantenuta generalmente sopra i 73,8 bar (la pressione critica), necessaria per mantenere la fase supercritica della CO₂. Lo stoccaggio geologico spesso prevede pressioni di esercizio molto più elevate, comprese tra 100 e 150 bar o superiori, a seconda della profondità del sito e delle caratteristiche del serbatoio sotterraneo.
- **Temperatura:** la temperatura critica della CO₂ è di circa 31 °C (304.15 K), oltre la quale il gas entra in fase supercritica e non può dunque essere più compressa. La temperatura nei giacimenti sotterranei varia a seconda della profondità e della geotermia del sito e naturalmente anche

dal tipo di sito e quindi va scelto uno lontano da eventuali fonti di calore naturali. In media, con un gradiente geotermico di circa 25-30 °C per chilometro, si raggiungono temperature ideali per lo stoccaggio supercritico già a circa 800-1000 metri di profondità.

In fase supercritica, la CO₂ ha una densità che può variare da 600 a 800 kg/m³, rendendola simile a un liquido in termini di densità ma con le proprietà di diffusione di un gas. Questo stato riduce il volume della CO₂ di circa 300 volte rispetto alla sua forma gassosa e permette di trasportarla e stoccarla in modo più efficiente [68].

4.3. Caratteristiche geologiche del sito per lo stoccaggio

Un sito di stoccaggio deve avere [65]:

- stabilità strutturale del sito,
- elevata capacità di contenimento,
- profondità,
- porosità,
- permeabilità,
- indagine sulla vicinanza ai siti sensibili sfruttati dall'uomo.

Occorre dunque eseguire approfondite analisi sulle caratteristiche strutturali del sito, partendo dalla composizione delle rocce dove iniettare il gas, (che diventerà dunque il “serbatoio” o “reservoir”), passando poi per il contesto geotermico, idrologico e tettonico dove si trova (è chiaramente più difficile la messa in posa in un sito potenzialmente sismico).

Un sito può generalmente, essere definito sicuro se [65]:

- profondo almeno 800 m,
- lo spessore delle rocce di contenimento del fluido è almeno di 1000 m,
- sono disponibili spessori di rocce impermeabili di centinaia di metri al di sopra dei livelli di iniezione (rocce di copertura o “caprock”).

Come già accennato in precedenza, non possono essere presi in considerazione siti che, pur avendo queste caratteristiche si trovano a ridosso di faglie

litosferiche, le quali muovendosi agirebbero sui fluidi permettendone così la fuoriuscita.

4.4. Rischi legati alle varie fasi di confinamento della CO₂

Le CCUS considerate in precedenza presentano in ogni fase dei rischi. Le fasi di cattura presentano dei rischi più moderati rispetto a quelle di trasporto e stoccaggio in siti di confinamento.

Considerando ad esempio la fase di trasporto, in America esiste un'ampia rete di condotte (3100 km) la cui statistica di malfunzionamento ed incidenti è di 10 eventi dal 1990-2001 senza alcuna conseguenza sull'uomo [69]. L'incidenza di eventi avversi è paragonabile a quella che avviene in condotte di gas naturale presente in molti Paesi e il rischio è addirittura inferiore poiché la CO₂ non è né infiammabile né esplosiva. Questo problema può essere risolto o per lo meno ridotto con ulteriori misure di controllo.

Per quanto riguarda i rischi legati al confinamento, questi possono presentarsi durante la fase di iniezione della CO₂ in un sito che presenta dei difetti strutturali non rilevati in precedenza e che permette la fuoriuscita del gas in superficie. I rischi possono essere più contenuti se la CO₂ defluisce in maniera lenta a pressione contenuta, o più disastrosi se il gas fuoriesce a pressione elevata. La fuoriuscita del gas serra da un sito, in cui è stata opportunamente confinata, è un evento estremamente raro, paragonabile alla fuoriuscita del gas naturale da un pozzo [70]. Occorre monitorare il sito per verificarne costantemente l'integrità e che il comportamento della CO₂ sia quello precedentemente previsto. Se nonostante le opportune precauzioni e analisi dei rischi dovesse esserci una fuoriuscita allora occorrerà adottare provvedimenti atti al contenimento dell'emergenza e ripristinare l'integrità del sito. In caso di fuoriuscita si applica la direttiva sulla responsabilità ambientale per la riparazione del danno ambientale a livello locale.

4.5. Estratto normativa Europea sul CCUS

Il crescente interesse nei confronti delle tecniche di stoccaggio geologico dell'anidride carbonica ha promosso una serie di iniziative atte a sostenere la ricerca e lo sviluppo di tale tecnologia testimoniate anche dall'emissione della *Direttiva 2009/31/CE del 23 Aprile 2009 relativa allo Stoccaggio Geologico di Biossido di Carbonio* [71]; tale direttiva nasce a fronte di diverse motivazioni, tra cui: l'obiettivo ultimo della convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici, è quello di stabilizzare le concentrazioni di gas a effetto serra nell'atmosfera a un livello tale da escludere qualsiasi pericolosa interferenza delle attività umane sul sistema climatico. La Comunità Europea si impegna conseguire tra il 2008 e il 2012 una riduzione dell'8% di emissioni di gas a effetto serra rispetto ai livelli del 1990, e del 50% entro il 2050. Secondo stime preliminari si potrebbero stoccare fino a 160 milioni entro il 2030. Il quadro normativo per la CCS intende assicurare che questa tecnologia sia utilizzata in modo sicuro sotto il profilo ambientale e attuare provvedimenti legislativi atti a gestire alcuni rischi ambientali connessi alla cattura e al trasporto di CO₂.

Il provvedimento adottato, fondato su 41 Articoli, distribuito su otto capi e due Allegati, inquadra un insieme di punti atti a regolamentare tutti gli aspetti amministrativi e tecnici e può essere così sintetizzato [71]:

Capo 1 - OGGETTO, AMBITO DI APPLICAZIONE E DEFINIZIONI

In questo capo viene istituito il quadro giuridico per lo stoccaggio geologico permanente della CO₂ per la lotta al cambiamento climatico. Questa prima parte è accompagnata da definizioni utili per definire univocamente i fenomeni che caratterizzano il sito, le operazioni che possono essere svolte al suo interno e gli eventuali problemi.

- *stoccaggio geologico di CO₂*: iniezione accompagnata da stoccaggio di flussi di CO₂ in formazioni geologiche sotterranee;
- *colonna d'acqua*: la massa d'acqua verticalmente continua dalla superficie ai sedimenti del fondale di un corpo idrico;
- *sito di stoccaggio*: un'area di volume definita all'interno di una formazione geologica utilizzata per lo stoccaggio geologico di CO₂ e le relative strutture di superficie e di iniezione;
- *formazione geologica*: una suddivisione litostratigrafica all'interno della quale possono essere trovati e mappati distinti strati rocciosi;
- *perdita*: qualsiasi rilascio di CO₂ dal complesso di stoccaggio;

- *complesso di stoccaggio*: il sito di stoccaggio e il dominio geologico circostante che può avere un effetto sull'integrità e sulla sicurezza complessive dello stoccaggio; vale a dire, formazioni di contenimento secondario;
- *unità idraulica*: uno spazio poroso collegato idraulicamente in cui la comunicazione della pressione può essere misurata con mezzi tecnici e che è delimitato da barriere di flusso, quali faglie, cupole saline, confini litologici o dall'incuneamento o dall'affioramento della formazione;
- *esplorazione*: la valutazione di potenziali complessi di stoccaggio ai fini dello stoccaggio geologico di CO₂ mediante attività che si insinuano nel sottosuolo, quali perforazioni per ottenere informazioni geologiche sugli strati del potenziale complesso di stoccaggio e, se del caso, l'esecuzione di test di iniezione per caratterizzare il sito di stoccaggio;
- *permesso di esplorazione*: una decisione scritta e motivata che autorizza l'esplorazione e specifica le condizioni alle quali può aver luogo, emessa dall'autorità competente ai sensi delle disposizioni della presente direttiva;
- *gestore*: qualsiasi persona fisica o giuridica, privata o pubblica, che gestisce o controlla il sito di stoccaggio o alla quale è stato delegato un potere economico decisivo sul funzionamento tecnico del sito di stoccaggio conformemente alla legislazione nazionale;
- *autorizzazione allo stoccaggio*: una o più decisioni scritte e motivate che autorizzano lo stoccaggio geologico di CO₂ in un sito di stoccaggio da parte del gestore e specificano le condizioni alle quali tale stoccaggio può aver luogo, emesse dall'autorità competente conformemente alle disposizioni della presente direttiva;
- *modifica sostanziale*: qualsiasi modifica non prevista nell'autorizzazione allo stoccaggio, che può avere effetti significativi sull'ambiente o sulla salute umana;
- *flusso di CO₂*: flusso di sostanze che risulta dai processi di cattura della CO₂;
- *pennacchio di CO₂*: volume di CO₂ disperso nella formazione geologica;
- *migrazione*: spostamento di CO₂ all'interno del complesso di stoccaggio;
- *irregolarità significativa*: qualsiasi irregolarità nelle operazioni di iniezione o di stoccaggio o nelle condizioni del complesso di stoccaggio stesso, che implichi il rischio di una perdita o un rischio per l'ambiente o la salute umana;
- *rischio significativo*: una combinazione di probabilità di accadimento del danno e di entità del danno che non può essere ignorata senza mettere in

discussione la finalità della presente direttiva per il sito di stoccaggio interessato;

- *misure correttive*: qualsiasi misura adottata per correggere irregolarità significative o per chiudere perdite al fine di prevenire o interrompere il rilascio di CO₂ dal complesso di stoccaggio;
- *chiusura di un sito di stoccaggio*: cessazione definitiva dell'iniezione di CO₂ in tale sito di stoccaggio;
- *post-chiusura*: periodo successivo alla chiusura di un sito di stoccaggio, compreso il periodo successivo al trasferimento della responsabilità all'autorità competente;
- *rete di trasporto*: rete di condotte, comprese le stazioni di pompaggio associate, per il trasporto della CO₂ al sito di stoccaggio.

Capo 2 - SELEZIONE DEI SITI DI STOCCAGGIO E PERMESSI DI ESPLORAZIONE

La selezione dei siti di stoccaggio sul territorio degli Stati membri è decisa dagli Stati stessi. Questi autonomamente decidono se procedere con l'installazione del sito oppure no. L'idoneità di un sito è determinata da un'attenta analisi dopo averne valutato i rischi sia per l'ambiente che per la popolazione vicina. Qualora uno Stato membro decidesse di procedere, occorre che vi siano le opportune autorizzazioni.

Capo 3 - PERMESSI DI STOCCAGGIO

Gli Stati membri permettono che vi sia un solo gestore per ogni sito. Per i permessi occorre fornire dati anagrafici dell'operatore e dell'azienda, prove delle competenze tecniche, piani di monitoraggi, piani per misure correttive in caso di problematiche al sito, valutazione della sicurezza del sito e valutazione della capienza stessa del sito in termini di volume che può ospitare. Solo dopo aver fornito le garanzie richieste, l'autorità competente rilascerà l'autorizzazione per procedere all'esplorazione del sito.

Capo 4 - OBBLIGHI DI FUNZIONAMENTO, CHIUSURA E POST-CHIUSURA

In questo capo si discute delle caratteristiche che deve avere il flusso di CO₂ e le opportune garanzie. Il flusso non deve essere inquinato da altre sostanze che ne comprometterebbero la sicurezza durante lo stoccaggio. Gli stati membri devono garantire che il gestore abbia effettuato le opportune analisi del flusso prima che questo venga stoccato. Si discute, inoltre, in questo capo dei provvedimenti da adottare nel caso di rilascio accidentale di CO₂ e gli opportuni monitoraggi da effettuare. Durante la fase di chiusura e post-chiusura del sito

il gestore è obbligato a continuare il monitoraggio del sito fino al conclusivo trasferimento della responsabilità del sito in capo all'Autorità Competente.

Capo 5 - ACCESSO DI TERZE PARTI

Tale capo fissa disposizioni sull'accesso alla rete di trasporto per lo stoccaggio della CO₂. Si discute inoltre delle risoluzioni delle controversie, anche transfrontaliere, tramite un'autorità indipendente che garantisce l'imparzialità del giudizio.

Capo 6 - DISPOSIZIONI GENERALI

Gli Stati membri si occupano di:

- istituire le autorità competenti e le loro mansioni;
- gestire la cooperazione transfrontaliera (qualora il trasporto interessi più Paesi membri);
- archiviare i registri contenenti i permessi rilasciati e tutte le informazioni riguardanti i siti chiusi;
- di informare il pubblico sulle relative questioni ambientali ed eventuali rischi;
- penalità, qualora vi siano delle violazioni delle disposizioni nazionali;
- modifiche degli allegati;
- farsi affiancare da un comitato sui cambiamenti climatici.

Capo 7 – EMENDAMENTI

Prevede le modifiche ed eventuali integrazioni del quadro normativo concorrente, per far fronte alla nuova direttiva Europea.

Capo 8 - DISPOSIZIONI FINALI

Prevede le usuali disposizioni finali, come la data di entrata in vigore della direttiva e il termine per l'attuazione da parte degli Stati membri.

Allegato I - CRITERI PER LA CARATTERIZZAZIONE E LA VALUTAZIONE DEL POTENZIALE COMPLESSO DI STOCCAGGIO E DELL'AREA CIRCOSTANTE

Detta i criteri specifici ai fini della caratterizzazione del sito e della valutazione dei rischi di cui all'articolo 4.

Allegato II - CRITERI PER L'ISTITUZIONE E L'AGGIORNAMENTO DEL PIANO DI MONITORAGGIO E PER IL MONITORAGGIO POST-CHIUSURA

Fornisce i criteri per il monitoraggio del sito. Nell'allegato I, riguardante i "criteri per la caratterizzazione e la valutazione del potenziale complesso di stoccaggio e dell'area circostante", vengono definiti i criteri obbligatori per la selezione dei serbatoi geologici. Nel dettaglio, la norma prevede che l'iter di selezione si espliciti attraverso i seguenti step operativi.

1. Raccolta di dati riguardanti il sito.

È richiesta una dettagliata conoscenza in merito a:

- Caratteristiche del sito di stoccaggio:
 - condizioni geologiche;
 - condizioni idrogeologiche;
 - caratteristiche geometriche e volumetriche del serbatoio;
 - caratteristiche geochimiche e geomeccaniche;
 - condizioni di sismicità;
 - presenza di vie naturali ed artificiali che potrebbero costituire vie per la fuoriuscita di CO₂.
- Caratteristiche dell'area circostante il sito:
 - Domini circostanti il complesso di stoccaggio potenzialmente interessati;
 - Distribuzione della popolazione nella regione che insiste sul sito;
 - Vicinanza di risorse naturali di valore;
 - Attività nell'area circostante il complesso di stoccaggio e possibili interazioni con tali attività;
 - Vicinanza del sito alle possibili aree di produzione della CO₂ e presenza di adeguati reti di trasporto.

2. Creazione di un modello terrestre geologico tridimensionale statico mediante utilizzazione di simulazioni al computer.

Tali modelli devono caratterizzare il complesso a livello della struttura geologica, individuando:

- Caratteristiche geomeccaniche, geochimiche, di flusso della roccia serbatoio, carico litostatico (copertura, strati impermeabili, orizzonti porosi e impermeabili);
- Caratterizzazione del sistema di fatturazione e presenza di eventuali vie di fuoriuscita antropogeniche;
- Superficie ed estensione verticale del complesso di stoccaggio;
- Volume dei vuoti (compresa la distribuzione della porosità);
- Distribuzione dei fluidi nelle condizioni di riferimento;
- Eventuali altre caratteristiche rilevanti;

3. Caratterizzare e valutare il sito sulla base di varie simulazioni di iniezione di CO₂.

- Caratterizzazione del comportamento dinamico di stoccaggio:
 - Possibili tassi di iniezione e caratteristiche dei flussi di CO₂;
 - Processi reattivi (modalità con cui la CO₂ reagisce con i minerali presenti);
 - Tipo di simulatore della roccia serbatoi utilizzato;
 - Simulazioni a breve e lungo termine (per determinare il comportamento della CO₂ nei decenni o millenni futuri);
- Determinazione dei seguenti parametri:
 - Pressione e temperatura della formazione di stoccaggio quale funzione del tasso di iniezione e del totale cumulativo di iniezione nel tempo;
 - Superficie e diffusione verticale di CO₂ rispetto al tempo;
 - Natura del flusso di CO₂ nella roccia serbatoio;
 - Meccanismi e tassi di sequestro di CO₂ (compresi i punti di fuoriuscita agli strati impermeabili laterali e verticali);
 - Sistemi di sconfinamento secondari nell'ambito del complesso di stoccaggio globale;
 - Capacità di stoccaggio e gradienti di pressione nel sito di stoccaggio;
 - Rischio di fatturazione della formazione geologica e della copertura;
 - Rischio di penetrazione di CO₂ nella copertura;
 - Rischio di fuoriuscite dal sito di stoccaggio;
 - Tasso di migrazione nei serbatoi aperti;
 - Tassi di impermeabilizzazione delle fratture;
 - Cambiamenti nella climatica dei fluidi delle formazioni e reazioni conseguenti;
 - Spostamento dei fluidi nella formazione;
 - Aumento della sismicità e deformazione a livello di superficie;
- Caratterizzazione della sensibilità: sono necessarie varie simulazioni per determinare la sensibilità della valutazione rispetto alle ipotesi operate sulle modellizzazioni. Le simulazioni comportano l'alterazione nei o nei modelli terrestri geologici e la modifica delle funzioni dei tassi e le ipotesi durante la modellizzazione dinamica.

- Valutazione dei rischi: stima del livello di sicurezza ed integrità del sito a breve e lungo termine. Bisogna considerare i seguenti elementi:
 - Possibili vie di fuoriuscita
 - Stimare l'entità delle fuoriuscite
 - Parametri critici che incidono sulle possibili fuoriuscite
 - Effetti secondari dello stoccaggio di CO₂ compreso lo spostamento dei fluidi all'interno delle formazioni e nuove sostanze che si potrebbero formare
 - Fattori che potrebbero rappresentare un pericolo per la salute umana o per l'ambiente
- Valutazione dei pericoli, ossia l'insieme di:
 - Valutazione dell'esposizione (sulla base di possibili fuoriuscite di CO₂ ed eventuale contatto con l'ambiente e la popolazione).
 - Valutazione degli effetti di tale interazione in funzione della sensibilità di specie, comunità o habitat particolari.
 - Caratterizzazione del rischio, cioè la valutazione della sicurezza.

4.6. Il ruolo delle piante nello stoccaggio della CO₂

I gas serra vengono assorbiti sia dagli oceani che dalla flora e fauna del Pianeta. La vegetazione, da sempre, rappresenta un metodo di stoccaggio gratuito della CO₂ sul quale l'uomo può impattare maggiormente, preferendo la coltivazione di una specie rispetto ad un'altra [72].

Le piante svolgono la *fotosintesi*, un processo mediante cui partendo da metaboliti semplici come anidride carbonica e acqua, in presenza di radiazione solare si passa a metaboliti più complessi come il glucosio (zucchero che serve per far accrescere la pianta stessa) e ossigeno [73]. Questo processo è fondamentale per tutto l'ecosistema, perché fornisce a catena nutrienti per gli altri organismi viventi.



La capacità di assorbire i gas serra è differente nei vari tipi di arbusti.

Di seguito si riporta la *Tabella 12* in cui sono presenti alcune tipologie di arbusti con le loro capacità di assorbimento [74].

CO ₂ CATTURATA DAGLI ALBERI					
SPECIE	IN 20 ANNI [t/anno]	PRIMI 5 ANNI [kg/anno]	SUCC. 15 ANNI [kg/anno]	MEDIA PER ANNO [kg/anno]	MEDIA PER ORA [kg/h]
<i>Acerò riccio</i>	3,8	138	205	190	0,022
<i>Betulla verrucosa</i>	3,1	120	170	155	0,018
<i>Cerro</i>	3,1	120	170	155	0,018
<i>Ginko</i>	2,8	103	155	140	0,016
<i>Tiglio nostrano</i>	2,8	103	155	140	0,016
<i>Bagolaro</i>	2,8	103	155	140	0,016
<i>Tiglio selvatico</i>	2,8	103	155	140	0,016
<i>Olmo comune</i>	2,8	103	155	140	0,016
<i>Frassino comune</i>	2,8	103	155	140	0,016
<i>Ontano nero</i>	2,6	97	140	130	0,015

Tabella 12 - CO₂ catturata dagli alberi [74]

Per meglio comprendere le quantità assorbite annualmente da ogni albero, i valori sono stati riportati nel seguente grafico. L'assorbimento della CO₂ varia in funzione sia dell'età che della specie di albero considerata. In una prima fase, dunque, come è ovvio che sia, tutti gli alberi possiedono una limitata capacità di assorbire inquinanti poiché ancora di ridotte dimensioni che aumenta con il crescere dell'arbusto.

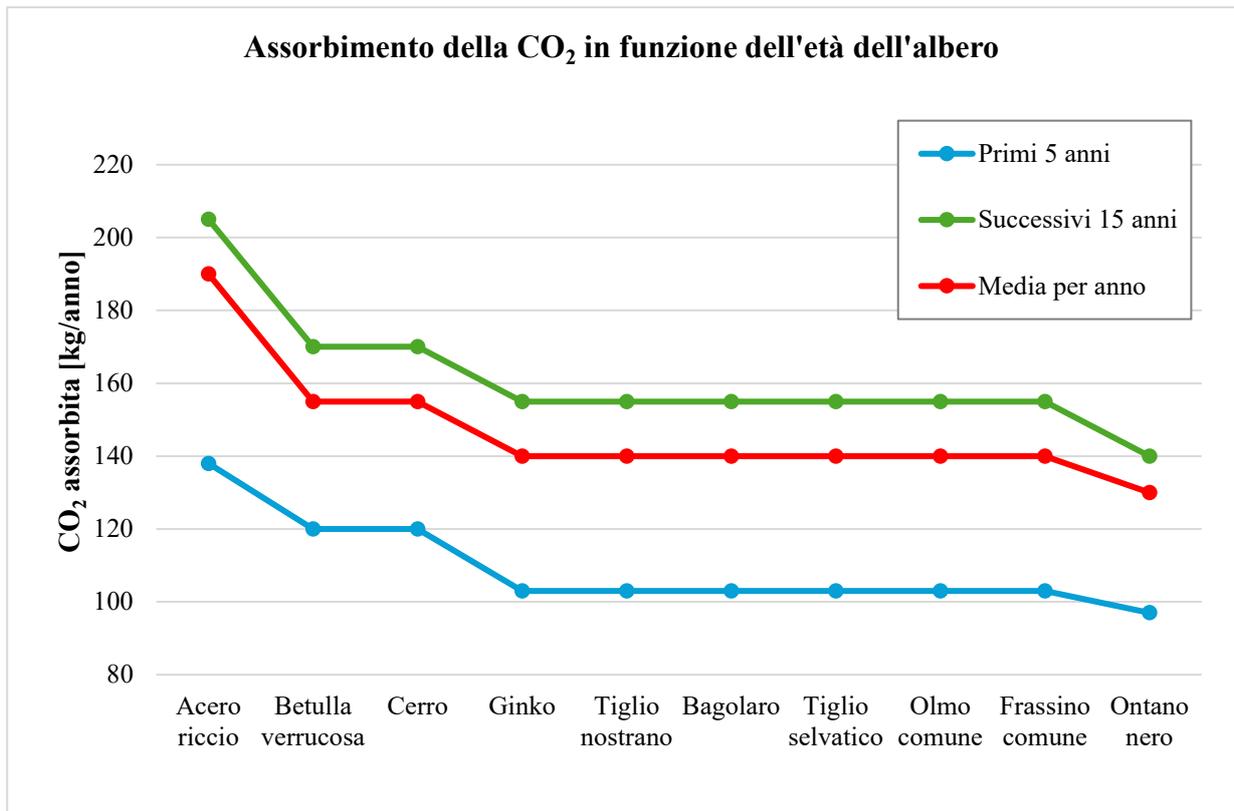


Figura 39 - Assorbimento della CO₂ in funzione dell'età e della tipologia dell'albero

5. Confronto tra impianti con diversi metodi di cattura di CO₂

In questo capitolo si effettueranno dei confronti tra impianti a combustione di metano al fine di verificare quale tra questi risulta il più efficace sia da un punto di vista economico che ambientale. Verranno comparati tre Impianti tradizionali per la cattura post-combustione. Saranno confrontate le rispettive efficienze di cattura, i costi di realizzazione e gestione e la convenienza dei rispettivi impianti. Infine, questi impianti saranno confrontati con un metodo alternativo e naturale per la cattura della CO₂.

5.1. Processo di assorbimento tramite MEA

Uno dei metodi di cattura della CO₂ tramite assorbimento è quello che sfrutta il MEA come solvente [75]. Il MEA è l'acronimo di Mono-Etanol-Ammina (NH₂CH₂CH₂OH), ovvero una molecola composta dal gruppo amminico (-NH₂) ed un gruppo alcolico (-OH). È molto solubile in acqua e nei solventi polari. In questo caso la CO₂ si lega al solvente, presente nel processo in fase liquida, e si separa dagli altri componenti che si trovano in fase gassosa.

T _f [°C]	T _e [°C]	Densità (20°C) [kg/m ³]	Massa molecolare (u) [g/mol]
10	171	1,02	61,08

Tabella 13 - Proprietà chimico- fisiche del MEA [76]

La simulazione del processo visibile in *Figura 40* è stata effettuata mediante l'utilizzo del software Aspen Plus.

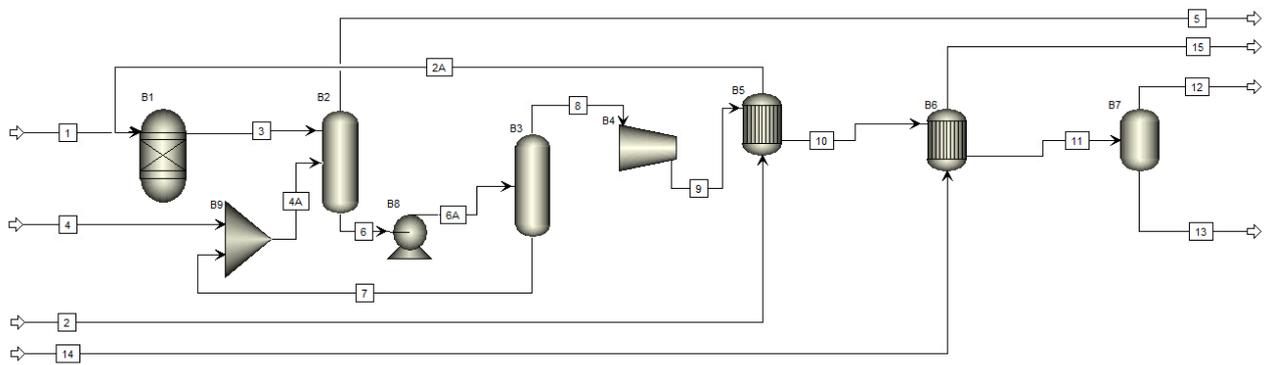


Figura 40 – schema processo di assorbimento tramite MEA

Il sistema descrive i passaggi necessari per la cattura della CO₂ generata da un processo di combustione del metano. I componenti principali sono:

- **B1 – BRUCIATORE**

Il bruciatore, rappresentato come reattore di Gibbs (RGibbs) su Aspen Plus, permette di calcolare le condizioni di equilibrio della combustione e, date le quantità di combustibile (CH₄) e di comburente (aria) in ingresso, calcola le quantità di gas combusti fra i quali è presente la CO₂ da separare.

- **B2 – ASSORBITORE**

L'assorbitore è il componente dove i gas combusti entrano a contatto con il MEA e la CO₂ si lega ad esso. L'elemento utilizzato per rappresentare questo componente è il RadFrac, ovvero una colonna in cui coesistono più fluidi in fasi differenti.

- **B3 – RIGENERATORE**

Il rigeneratore è una colonna di frazionamento dove, a scapito di una spesa di energia termica, la CO₂ viene separata dal MEA. La presenza di differenti pressioni sui livelli della colonna permette di ottenere CO₂ allo stato gassoso (che può essere trasferita al componente successivo) e MEA allo stato liquido (che può essere riutilizzata all'interno dell'assorbitore). Anche in questo caso nella modellazione si è scelto di utilizzare il RadFrac, ma inserendo l'opzione di una parziale condensazione e della presenza di un reboiler.

- **B4 – COMPRESSORE**

Per facilitare lo stoccaggio della CO₂ è necessario ridurne il volume attuando una compressione.

- **B5 e B6 – SCAMBIATORI DI CALORE**

Il compito degli scambiatori di calore è quello di abbassare la temperatura della CO₂ compressa prima che venga stoccata. Nel primo scambiatore si è

scelto di recuperare parte del calore per operare un preriscaldamento dell'aria necessaria per la combustione, mentre nel secondo si è scelto di utilizzare dell'acqua a temperatura ambiente. Per entrambi i componenti è stato utilizzato un HeatX.

- **B7 – SERBATOIO DI STOCCAGGIO**

Il serbatoio di stoccaggio è il componente necessario per simulare il luogo in cui la CO₂ viene conservata dopo essere stata separata. Nel modello è stato utilizzato Flash2, ovvero un serbatoio in grado di separare ulteriormente le due fasi – liquida e gassosa – del fluido stoccato.

- **B8 – POMPA**

La presenza della pompa a valle dell'assorbitore permette di aumentare l'efficacia del processo di rigenerazione, diminuendone i costi termici ma a scapito di una maggiore spesa per il pompaggio.

- **B9 – MIXER**

Il mixer unisce il MEA rigenerato con il nuovo MEA in ingresso al sistema, combinando i due flussi aventi le stesse proprietà chimiche.

Per procedere con la simulazione si è reso necessario fare alcune ipotesi semplificative ed impostare le proprietà dei fluidi in input e le caratteristiche delle prestazioni dei singoli componenti.

Come combustibile (stream #1) è stata impostata una portata pari a 100 kg/h di metano, alle condizioni di 25°C e 1 atm. È stato ipotizzato un eccesso di aria pari al 15%, pertanto la portata di comburente è stata impostata pari a 2200 kg/h. In questo caso l'aria (stream #2) entra nel sistema, prima di essere preriscaldata, ad una temperatura di 25°C a pressione ambiente. Per una maggiore semplificazione di sistema si è scelto di simulare l'aria come una miscela di N₂ (79%) e O₂ (21%).

Il terzo flusso in ingresso al sistema (stream #4) è una miscela di MEA (20%) e H₂O (80%), per la quale è stata ipotizzata una temperatura di 25°C ed una pressione di 1,5 atm.

L'ultimo flusso (stream #14) per il quale è necessario impostare i parametri in input è l'acqua necessaria per lo scambiatore di calore. È stato scelto di utilizzare 200000 kg/h di acqua a 12°C.

Per quanto riguarda la colonna di assorbimento (B2) sono stati impostati i fluidi in ingresso (stream #3 e stream #4A) ed i relativi stadi della colonna. Per migliorare il processo di assorbimento si è scelto di immettere i gas combustibili (stream #3) nello stadio più basso della colonna in modo da aumentare in quel punto la concentrazione di CO₂, e la miscela di MEA (stream #4A) nello stato

più alto, in modo che la sua discesa graduale consenta di favorire l'assorbimento della CO₂. Per i fluidi in uscita, invece, sono stati impostati gli stadi e la fase: gassosa per i gas dai quali è stata rimossa la CO₂ (stream #5), e liquida per la miscela di MEA e CO₂ (stream #6). All'interno della colonna è stato inoltre modellato un aumento della pressione di 0,5 atm tra lo stadio più alto e quello più basso. In questo modo il gas tende a salire più lentamente e si aumenta il suo contatto con il MEA.

Per la pompa (B8) è stato assunto un incremento di pressione di 0,6 atm con un'efficienza elettrica del 75%, in questo modo si compensa la pressione del rigeneratore (B3), che è stata impostata essere pari a 1,5 atm nello stadio di ingresso.

Nella colonna di rigenerazione (B3) sono stati impostati 20 stadi in modo da consentire alla CO₂ di separarsi gradualmente. Inoltre, poiché è necessario fornire del calore per far evaporare la CO₂ è stata simulata sul fondo della colonna la presenza di un Reboiler di tipo Kettle (un particolare tipo di reboiler che fornisce calore in maniera uniforme e stabile), grazie al quale la CO₂ si separa (stream #8) ed il MEA in forma liquida (stream #7) può essere riutilizzato nell'assorbitore.

Per la fase di compressione è stato ipotizzato un processo isentropico in grado di portare il flusso alla pressione di 100 bar. Per questo componente (B4) si è assunta un'efficienza pari all'85%.

Nel primo scambiatore di calore (B5) è stato assunto di portare l'aria esterna (stream #2) da 25°C a 50°C attraverso un percorso controcorrente con il flusso di CO₂ (stream #9) a temperatura maggiore. Per una corretta simulazione del processo si è scelto di impostare la differenza di temperatura minima tra i due fluidi al massimo a 5°C.

Anche nel secondo scambiatore di calore (B6) è stato assunto uno scambio di calore controcorrente con un ΔT di approach point pari a 5°C, ma portando in questo caso la CO₂ (stream #10) fino alla temperatura di 25°C.

Si riporta in *Figura 41* lo schema di processo con i risultati del calcolo eseguito con i parametri appena descritti.

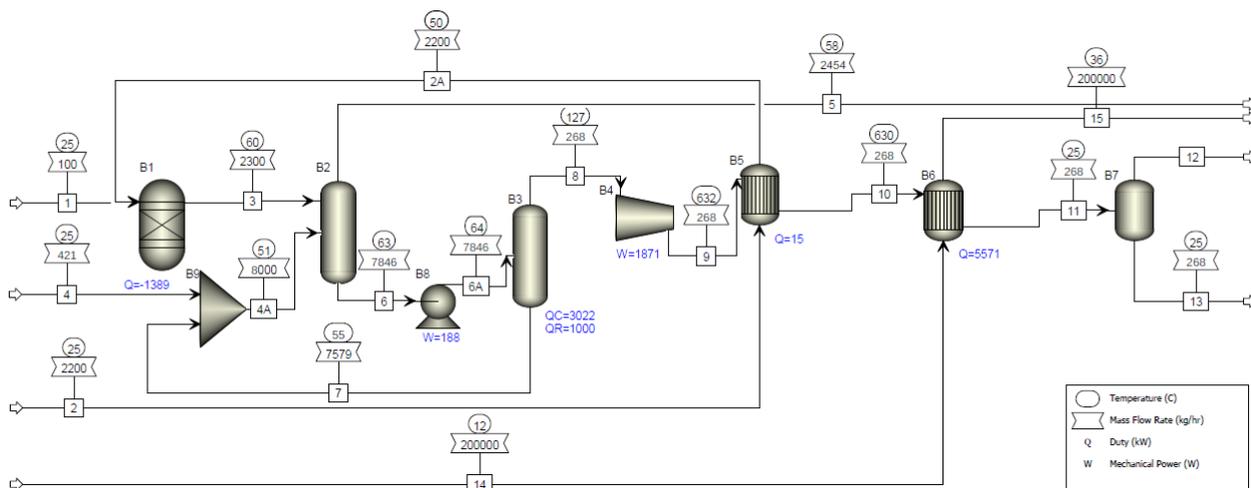


Figura 41 - RISULTATI processo di assorbimento tramite MEA

I principali risultati di questo calcolo legati alla cattura della CO₂ sono riportati nella seguente tabella:

Totale combustibile CH ₄	100	kg/h
Totale comburente ARIA (79% N ₂ e 21% O ₂)	2200	kg/h
Totale CO ₂ emessa	274	kg/h
CO ₂ catturata	253	kg/h
% di cattura	92,3	%
Pressione CO ₂ stoccata	100	bar
Temperatura CO ₂ stoccata	25	°C

Tabella 14 - assorbimento tramite MEA

Per effettuare una stima di costi è stata utilizzata la sezione “Economics Active” presente in Aspen Plus, la quale restituisce i costi di investimento (CAPEX) ed i costi operativi (OPEX) relativi all’impianto. Poiché il programma fornisce in output dei costi espressi in dollari, gli stessi sono stati convertiti in euro considerando il tasso di cambio attuale, dove ad 1\$ corrispondono 0,9679€ [77]. Si riportano di seguito i dati principali:

Componente	Costo [\$]	Costo [€]
B2 - Assorbitore	\$ 295.000,00	€ 285.530,00
B3 - Rigeneratore	\$ 687.500,00	€ 665.431,00
B4 - Compressore	\$ 2.727.200,00	€ 2.639.656,00
B5 - Scambiatore	\$ 109.500,00	€ 105.985,00
B6 - Scambiatore	\$ 168.900,00	€ 163.478,00
B8 - Pompa	\$ 44.800,00	€ 43.361,00
B9 - Mixer	\$ 38.200,00	€ 36.973,00
TOTALE	\$ 4.071.100,00	€ 3.940.414,00

Tabella 15 - CAPEX impianto con MEA. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77]

Gli OPEX calcolati tramite Aspen Plus invece fanno riferimento ai costi energetici (energia termica ed elettrica necessari per sopperire ai fabbisogni del sistema), ai costi legati al consumo ed al reintegro del MEA e dei reagenti chimici ausiliari, nonché alle manutenzioni dell'impianto. Tali valori sono riportati nella seguente tabella:

Attività	Costo [\$]	Costo [€]
Materie Prime	\$ 417.416,00	€ 404.016,00
Costo del personale	\$ 318.184,00	€ 307.970,00
Manutenzione	\$ 21.984,00	€ 21.278,00
Servizi	\$ 160.301,00	€ 155.155,00
Spese varie di gestione	\$ 79.545,00	€ 76.991,00
Costi indiretti di gestione	\$ 170.083,00	€ 164.623,00
Costi generali e amministrativi	\$ 60.007,00	€ 58.080,00
TOTALE	\$ 1.227.520,00	€ 1.188.113,00

Tabella 16 - OPEX impianto con MEA. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77]

5.2. Processo di assorbimento tramite MEMBRANA

Come visto in precedenza, un altro metodo per la cattura della CO₂ è quello che prevede l'utilizzo di membrane, ovvero di barriere che limitano il passaggio di alcuni elementi e ne favoriscono il passaggio di altri [37]. Nel modello che segue è stato ipotizzato di utilizzare una serie di membrane polimeriche con un'alta permeabilità alla CO₂ ed una bassa permeabilità a O₂, N₂ e H₂O.

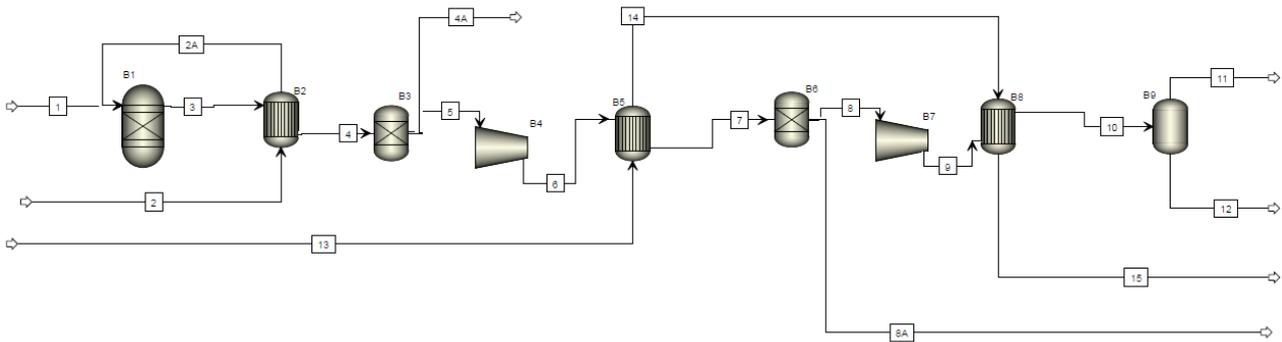


Figura 42 - Processo di assorbimento tramite MEMBRANA

Anche in questo caso il sistema descrive i passaggi necessari per la cattura della CO₂ generata da un processo di combustione del metano. I componenti principali sono:

- **B1 – BRUCIATORE**

Il bruciatore, rappresentato anche in questo caso dal reattore di Gibbs (RGibbs) su Aspen Plus, permette la combustione tra combustibile (CH₄) e comburente (aria) in ingresso.

- **B2, B5 e B8 – SCAMBIATORI DI CALORE**

Anche in questo caso, il compito degli scambiatori di calore è quello di abbassare la temperatura della CO₂ compressa prima che venga stoccata.

- **B3 e B6 – MEMBRANE**

Le membrane sono i componenti chiave di questo impianto di cattura, in grado di separare la CO₂ dagli altri gas presenti dopo la combustione. La scelta di utilizzare due membrane in cascata è dovuta alla volontà di ottenere una CO₂ il più pura possibile. L'elemento utilizzato per rappresentare queste componenti è il Separator.

- **B4 e B7 – COMPRESSORI**

Per garantire lo stoccaggio della CO₂ in uno spazio ridotto, anche in questo caso, è necessario ridurre il volume attuando una compressione. Come già visto per il modello precedente il componente scelto per questa operazione su Aspen Plus è una turbina di compressione.

- **B9 – SERBATOIO DI STOCCAGGIO**

Il serbatoio di stoccaggio simula il luogo in cui la CO₂ viene conservata dopo essere stata separata. Nel modello è stato utilizzato Flash2.

Per poter paragonare i due sistemi, si è scelto di non variare le condizioni in ingresso del combustibile (*stream #1*) avente portata pari a 100 kg/h, alle condizioni di 25°C e 1 atm, e del comburente (*stream #2*) ovvero 2200 kg/h di aria (79% N₂ e 21% O₂) a 25°C e pressione atmosferica.

Anche il fluido utilizzato per operare il raffreddamento dell'impianto è il medesimo utilizzato in precedenza, ovvero 200000 kg/h di acqua alla temperatura di 12°C (*stream #13*).

Per la prima membrana (B3) sono state fatte le seguenti ipotesi:

- Permeabilità alla CO₂ del 95%;
- Permeabilità all'N₂ del 10%
- Permeabilità all'O₂ del 10%
- Permeabilità all'H₂O dello 0%
- Caduta di pressione sul fluido pari a 0,1 atm

Fatte queste premesse il separatore utilizzato su Aspen Plus possiede due uscite, una (*stream #5*) con la CO₂ separata e che va alla turbina di compressione, e l'altra (*stream #5A*) con i prodotti che non hanno attraversato la membrana. Il gas procede quindi verso la turbina di compressione (B4), per la quale è stato impostato un incremento di pressione a 10 bar con un'efficienza isoentropica dell'85%.

A valle della prima compressione, prima di raggiungere la seconda membrana, si è scelto di inserire un secondo scambiatore di calore (B5) per abbassare la temperatura della CO₂ (*stream #6*). Si è scelto di utilizzare la stessa quantità di acqua (*stream #13*) alle stesse condizioni utilizzate per la modellazione con il MEA. In questo modo la miscela di CO₂ si raffredda, passando da 312°C a 35°C.

Per la seconda membrana (B6) sono state fatte le seguenti ipotesi:

- Permeabilità alla CO₂ del 90%;
- Permeabilità all'N₂ del 10%
- Permeabilità all'O₂ del 10%
- Caduta di pressione sul fluido pari a 0,1 atm

In questo modo si ottiene un flusso (stream #8) con una concentrazione di CO₂ molto elevata (90,4%) che può quindi essere compresso, raffreddato e infine stoccato.

Per l'ultima compressione è stato nuovamente ipotizzato un processo isentropico in grado di portare il flusso alla pressione di 100 bar. Per questo componente (B7) si è assunta un'efficienza pari all'85%.

L'ultimo scambiatore (B8) ha il compito di portare la CO₂ concentrata (stream #9) alla temperatura di 25°C. attraverso un percorso controcorrente l'acqua già utilizzata in precedenza.

Si riporta in *Figura 43* il processo con i risultati del calcolo eseguito con i parametri appena descritti.

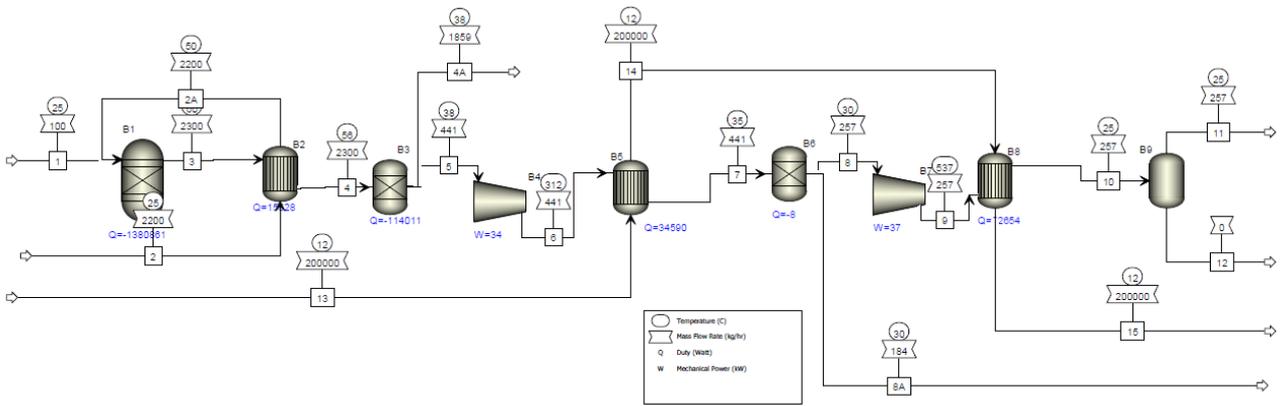


Figura 43 - RISULTATI dell'assorbimento tramite MEMBRANA

I principali risultati di questo calcolo legati alla cattura della CO₂ con membrana sono riportati nella seguente tabella:

Totale combustibile CH ₄	100	kg/h
Totale comburente ARIA (79% N ₂ e 21% O ₂)	2200	kg/h
Totale CO ₂ emessa	274	kg/h
CO ₂ catturata	248	kg/h
% di cattura	90,4	%
Pressione CO ₂ stoccata	100	bar

Temperatura CO ₂ stoccata	25	°C
--------------------------------------	----	----

Tabella 17 - assorbimento tramite MEMBRANA

Si riportano di seguito i dati relativi a CAPEX e OPEX ottenuti tramite il software Aspen Plus:

Componente	Costo [\$]	Costo [€]
B2 - Scambiatore	\$ 67.400,00	€ 65.236,00
B3 - Membrana	\$ 160.200,00	€ 155.057,00
B4 - Compressore	\$ 1.384.100,00	€ 1.339.670,00
B5 - Scambiatore	\$ 129.900,00	€ 125.730,00
B6 - Membrana	\$ 129.900,00	€ 125.730,00
B7 - Compressore	\$ 2.038.900,00	€ 1.973.451,00
B8 - Scambiatore	\$ 91.200,00	€ 88.272,00
TOTALE	\$ 4.001.600,00	€ 3.873.146,00

Tabella 18 - CAPEX impianto con MEMBRANA. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77]

Attività	Costo [\$]	Costo [€]
Materie Prime	\$ 122.405,00	€ 118.475,00
Costo del personale	\$ 611.058,00	€ 591.443,00
Manutenzione	\$ 81.207,00	€ 78.600,00
Servizi	\$ 64.384,00	€ 62.317,00
Spese varie di gestione	\$ 152.764,00	€ 147.860,00
Costi indiretti di gestione	\$ 346.131,00	€ 335.020,00
Costi generali e amministrativi	\$ 100.443,00	€ 97.218,00

TOTALE	\$ 1.478.392,00	€ 1.430.933,00
---------------	------------------------	-----------------------

Tabella 19 - OPEX impianto con MEMBRANA. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77]

5.3. Processo di assorbimento tramite SCRUB

Il terzo processo che si vuole valutare per la cattura e lo stoccaggio della CO₂ è quello che prende il nome di Scrub, ovvero tramite un semplice lavaggio della CO₂ con acqua [78]. Poiché l'anidride carbonica è solubile in acqua a bassa temperatura, è possibile modellarne l'interazione con Aspen Plus.

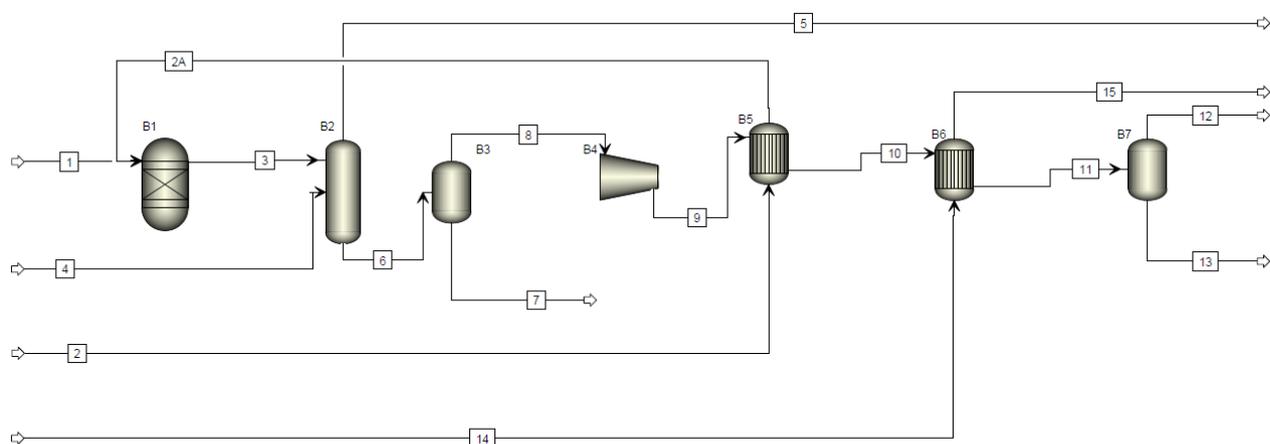


Figura 44 - Processo di assorbimento tramite SCRUB

Anche in questo caso il sistema descrive i passaggi necessari per la cattura della CO₂ generata da un processo di combustione del metano. I componenti principali sono:

- **B1 – BRUCIATORE**

Il bruciatore, rappresentato dal reattore di Gibbs (RGibbs) su Aspen Plus, permette, analogamente ai due casi precedenti, permette la combustione tra combustibile (CH₄) e comburente (aria) in ingresso.

- **B2 – ASSORBITORE**

L'assorbitore, come nel caso precedente con MEA, è il componente dove i gas combustibili entrano a contatto con l'H₂O e la CO₂ si lega ad essa. L'elemento utilizzato per rappresentare questo componente è, anche in questo caso, una colonna tipo RadFrac.

- **B3 – SEPARATORE**

Il separatore è un contenitore tipo Flash2 in grado di separare la fase liquida (H₂O) da quella gassosa (CO₂) a causa della differenza di temperatura e pressione cui i fluidi sono sottoposti.

- **B4 – COMPRESSORE**

Analogamente a quanto visto in precedenza, per facilitare lo stoccaggio della CO₂ è necessario ridurre il volume attuando una compressione.

- **B5 e B6 – SCAMBIATORI DI CALORE**

Gli scambiatori di calore utilizzati svolgono ugualmente a quelli visti nei due impianti precedenti, la funzione di sottrarre calore al flusso di CO₂ prima che questa venga stoccata. Nel primo scambiatore si è scelto di recuperare parte del calore per operare un preriscaldamento dell'aria necessaria per la combustione, mentre nel secondo si è scelto di utilizzare dell'acqua a temperatura ambiente. Per entrambi i componenti è stato utilizzato un HeatX.

- **B7 – SERBATOIO DI STOCCAGGIO**

Il serbatoio di stoccaggio, analogamente ai due casi visti in precedenza simula il luogo in cui la CO₂ viene conservata dopo essere stata separata. Nel modello è stato utilizzato Flash2.

Per poter paragonare il modello ai due sistemi visti in precedenza si è scelto anche in questo caso di non variare le condizioni in ingresso del combustibile (stream #1) avente portata pari a 100 kg/h, temperatura pari a 25°C e pressione pari a 1 atm, e del comburente (stream #2) ovvero 2200 kg/h di aria (79% N₂ e 21% O₂) a 25°C e 1 atm.

Anche il fluido utilizzato per operare il raffreddamento dell'impianto è il medesimo utilizzato in precedenza, ovvero 200000 kg/h di acqua alla temperatura di 12°C (stream #14).

I gas combustibili (stream #3) raggiungono la colonna RadFrac (B2) e parte della CO₂ viene assorbita dall'acqua proveniente dall'esterno (stream #4). Per migliorare il processo di assorbimento si è scelto di immettere i gas combustibili nello stadio più basso della colonna in modo da aumentare in quel punto la concentrazione di CO₂, e la portata di H₂O nello stato più alto, in modo che la sua discesa graduale consenta di favorire l'assorbimento della CO₂. Per i fluidi in uscita, invece, sono stati impostati gli stadi e la fase: gassosa per i gas dai quali è stata rimossa la CO₂ (stream #5), e liquida per la miscela di H₂O e CO₂ (stream #6). All'interno della colonna è stato inoltre modellato un leggero

incremento della pressione di 0,1 atm tra lo stadio più alto e quello più basso per rallentare la risalita del gas e aumentarne il contatto con l'acqua.

Successivamente la miscela di H₂O e CO₂ raggiunge la colonna di separazione (B3) dove, fornendo calore, e abbassando leggermente la pressione, si facilita la separazione della CO₂.

L'acqua, con alcune tracce di CO₂, (stream #7) viene quindi rimossa e la CO₂ separata (stream #8) prosegue il suo percorso raggiungendo il compressore (B4). Anche in questo caso è stata ipotizzata una compressione isentropico con efficienza pari all'85% per portare il fluido (stream #9) fino a 100 bar.

Nel primo scambiatore di calore (B5) è stato assunto di portare l'aria esterna (stream #2) da 25°C a 50°C attraverso un percorso controcorrente con il flusso di CO₂ (stream #9) a temperatura maggiore, mentre nel secondo scambiatore di calore (B6) è stato assunto uno scambio di calore controcorrente per portare la CO₂ (stream #10) fino alla temperatura di 25°C.

Si riporta in *Figura 45* il processo con i risultati del calcolo eseguito con i parametri appena descritti.

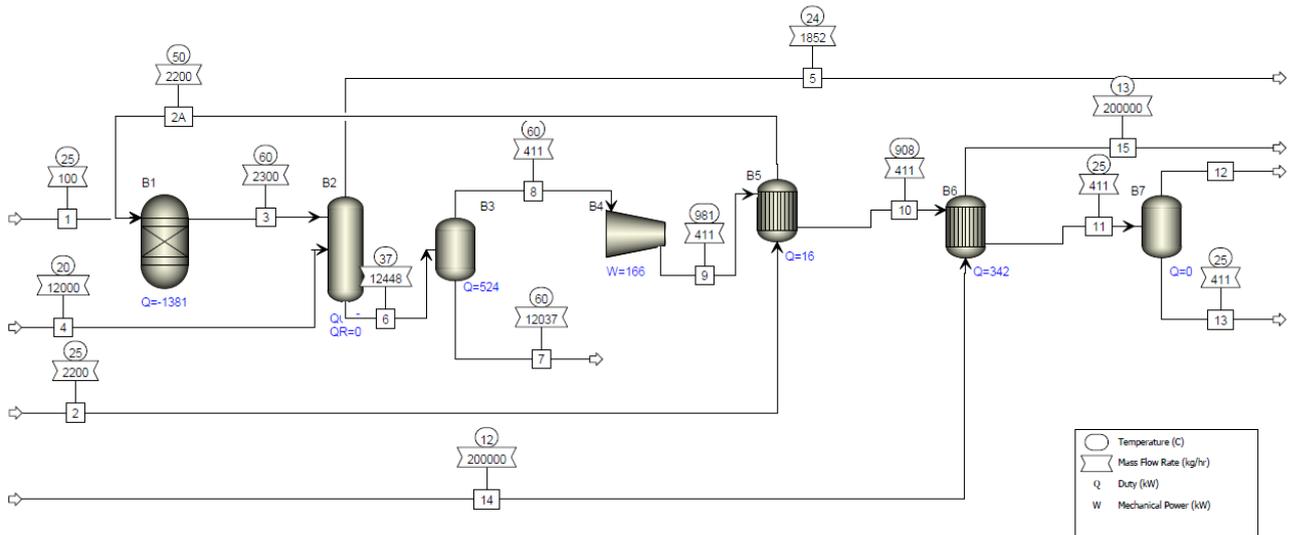


Figura 45 - RISULTATI dell'assorbimento tramite SCRUB

I principali risultati di questo calcolo legati alla cattura della CO₂ con membrana sono riportati nella seguente tabella:

Totale combustibile CH ₄	100	kg/h
Totale comburente ARIA (79% N ₂ e 21% O ₂)	2200	kg/h
Totale CO ₂ emessa	274	kg/h
CO ₂ catturata	195	kg/h
% di cattura	71,2	%
Pressione CO ₂ stoccata	100	bar
Temperatura CO ₂ stoccata	25	°C

Tabella 20 - assorbimento tramite SCRUB

Si riportano di seguito i dati relativi a CAPEX e OPEX ottenuti tramite il software Aspen Plus:

Componente	Costo [\$]	Costo [€]
B2 - Assorbitore	\$ 338.200,00	€ 327.343,00
B3 - Separatore	\$ 177.900,00	€ 172.189,00
B4 - Compressore	\$ 2.479.200,00	€ 2.399.617,00
B5 - Scambiatore	\$ 100.300,00	€ 97.080,00
B6 - Scambiatore	\$ 116.900,00	€ 113.147,00
TOTALE	\$ 3.212.500,00	€ 3.109.376,00

Tabella 21 - CAPEX impianto con SCRUB. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77]

Attività	Costo [\$]	Costo [€]
Materie Prime	\$ 134.214,00	€ 129.905,00
Costo del personale	\$ 601.850,00	€ 582.530,00
Manutenzione	\$ 93.789,00	€ 90.778,00
Servizi	\$ 151.308,00	€ 146.451,00
Spese varie di gestione	\$ 150.462,00	€ 145.632,00
Costi indiretti di gestione	\$ 347.819,00	€ 336.654,00
Costi generali e amministrativi	\$ 107.618,00	€ 104.163,00
TOTALE	\$ 1.587.060,00	€ 1.536.113,00

Tabella 22 - OPEX impianto con SCRUB. Costo espresso in \$ estrapolato da Aspen Plus, conversione in € considerando il tasso di cambio attuale [77]

5.4. Confronto tra i metodi di cattura ed analisi economica

Nella seguente tabella sono riportati i risultati dei processi di assorbimento consideranti nei paragrafi precedenti e delle relative percentuali di cattura.

Tabella riassuntiva	MEA	MEMBRANA	SCRUB
Totale combustibile CH ₄ [kg/h]	100	100	100
Totale comburente ARIA (79% N ₂ e 21% O ₂) [kg/h]	2200	2200	2200
Totale CO ₂ emessa [kg/h]	274	274	274
CO ₂ catturata [kg/h]	253	248	195
% di cattura	92,3	90,4	71,2
Pressione CO ₂ stoccata [bar]	100	100	100
Temperatura CO ₂ stoccata [°C]	25	25	25

Tabella 23 - Tabella riassuntiva

Come si vede dalla suddetta tabella l'impianto che risulta più efficiente è quello che utilizza il MEA, in quanto possiede un'efficienza di cattura pari al 92,3%, seguita dal processo con l'utilizzo delle membrane, con cattura al 90,4% ed infine la cattura tramite scrub con un'efficienza poco superiore al 71%.

Risulta inoltre interessante andare a confrontare i costi di investimento legati ai singoli processi, in modo da poter stabilire quale tra i tre metodi è quello economicamente più conveniente.

I costi totali legati a CAPEX e OPEX visti in precedenza sono stati riportati nella seguente tabella:

	% cattura	CAPEX [€]	OPEX [€]
MEA	92,3%	€ 3.940.414,00	€ 1.188.113,00
MEMBRANA	90,4%	€ 3.873.146,00	€ 1.430.933,00
SCRUB	71,2%	€ 3.109.376,00	€ 1.536.113,00

Tabella 24 - Confronto CAPEX e OPEX

Per poter effettuare la valutazione economica è possibile calcolare il VAN, ovvero il Valore Attuale Netto, di un investimento. Si tratta di un indicatore che fornisce la convenienza in termini monetari tra più investimenti differenti: se all'anno X il VAN raggiunge un valore positivo, allora da tale anno l'intervento inizia ad essere economicamente conveniente, diversamente se rimane sempre negativo allora l'investimento è in perdita e la sua realizzazione è quindi sconveniente dal punto di vista economico. Ad un VAN elevato corrisponde un tempo di ritorno dell'investimento minore, e quindi un incremento dei ricavi per l'investitore.

Nella presente analisi, poiché gli interventi non generano un risparmio economico per chi li realizza, ma la l'unico vantaggio è quello ambientale, è possibile sfruttare la metodologia del VAN Differenziale che prevede il confronto delle differenze di spesa per due interventi a confronto. L'equazione che regola tale calcolo è la seguente:

$$VAN_{differenziale} = -\Delta C_0 + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta C_j}{(1+i)^j} \quad (\text{Eq. 16})$$

Dove:

- ΔC_0 rappresenta la differenza tra i costi iniziale di investimento (CAPEX)
- ΔC_j rappresenta la differenza tra i costi di esercizio (OPEX)
- n rappresenta gli anni di vita utile dell'impianto
- i è il tasso di rendimento

Negli scenari analizzati è stato preso come riferimento un orizzonte temporale pari a 15 anni ed un tasso di rendimento atteso pari al 6%.

Il primo confronto è quello tra il processo di assorbimento tramite MEA e quello tramite MEMBRANA. I valori sono riportati nella seguente tabella:

$C_{0, MEA}$ [€]	€ 3.940.414,00
$C_{0, MEMBRANA}$ [€]	€ 3.873.146,00
$C_{j, MEA}$ [€]	€ 1.188.113,00
$C_{j, MEMBRANA}$ [€]	€ 1.430.933,00
ΔC_0 [€]	€ 67.268,00
ΔC_j [€]	- € 242.820,00

Tabella 25 - Confronto MEA e MEMBRANA

La differenza positiva tra i costi di investimento iniziali (CAPEX - ΔC_0) indica un maggiore costo per il MEA rispetto all'impianto con MEMBRANA, mentre il valore negativo per i costi di esercizio (OPEX ΔC_j) è simbolo un più basso costo tra la prima tecnologia e la seconda.

Applicando la formula per il calcolo del VAN differenziale per ogni anno di vita dell'impianto si ottengono i seguenti valori:

Anno	Flusso di cassa	VAN differenziale
0	- € 67.268,00	- € 67.268,00
1	€ 229.075,47	€ 161.807,47

2	€ 216.108,94	€ 377.916,41
3	€ 203.876,35	€ 581.792,76
4	€ 192.336,18	€ 774.128,94
5	€ 181.449,23	€ 955.578,17
6	€ 171.178,52	€ 1.126.756,69
7	€ 161.489,17	€ 1.288.245,86
8	€ 152.348,27	€ 1.440.594,13
9	€ 143.724,78	€ 1.584.318,92
10	€ 135.589,42	€ 1.719.908,34
11	€ 127.914,55	€ 1.847.822,88
12	€ 120.674,10	€ 1.968.496,99
13	€ 113.843,49	€ 2.082.340,48
14	€ 107.399,52	€ 2.189.740,00
15	€ 101.320,30	€ 2.291.060,30

Tabella 26 - Evoluzione del VAN differenziale tra MEA e MEMBRANA

Tali valori sono stati riportati su un grafico per apprezzare meglio l'evoluzione di tale parametro.

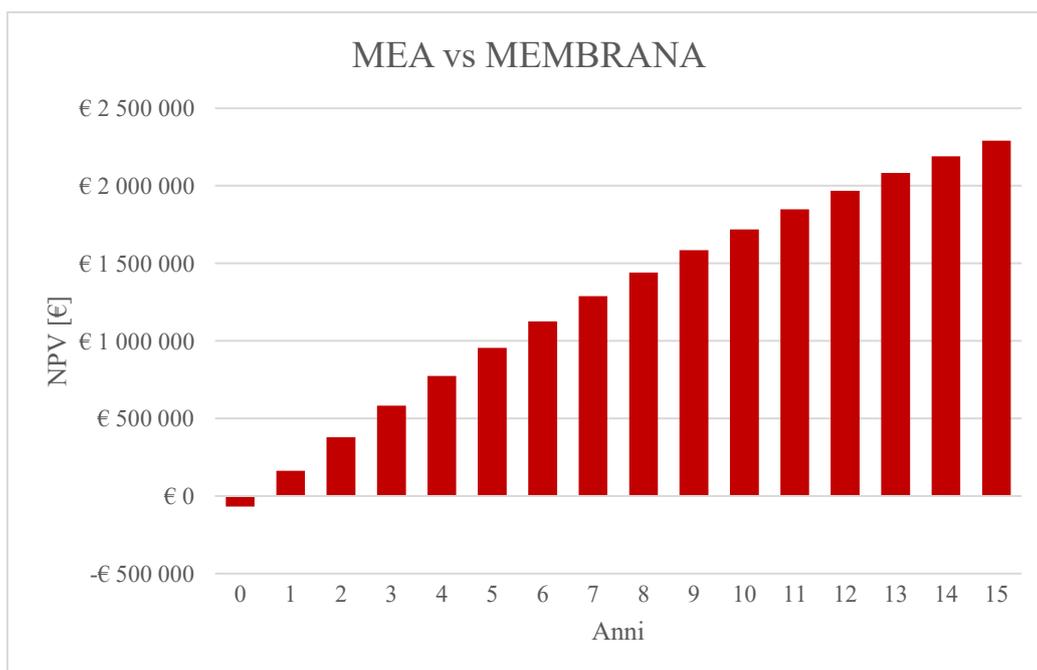


Figura 46 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo con MEA e processo con MEMBRANA

Dal grafico si evince che la realizzazione del processo di cattura della CO₂ tramite MEA è molto vantaggioso rispetto a quello con MEMBRANA in quanto già a partire dal primo anno il VAN differenziale risulta maggiore di zero.

Il secondo confronto è quello tra il processo di assorbimento della CO₂ tramite MEA e quello tramite SCRUB. I valori sono riportati nella seguente tabella:

$C_{0, MEA}$ [€]	€ 3.940.414,00
$C_{0, SCRUB}$ [€]	€ 3.109.376,00
$C_{j, MEA}$ [€]	€ 1.188.113,00
$C_{j, SCRUB}$ [€]	€ 1.536.113,00
ΔC_0 [€]	€ 831.038,00
ΔC_j [€]	- € 348.000,00

Tabella 27 - Confronto MEA e SCRUB

Anche in questo caso la differenza positiva tra i costi di investimento iniziali ($CAPEX - \Delta C_0$) indica un maggiore costo per il MEA rispetto all'impianto con SCRUB, mentre il valore negativo per i costi di esercizio ($OPEX \Delta C_j$) è simbolo un più basso costo tra la prima tecnologia e la seconda.

Applicando la formula per il calcolo del VAN differenziale per ogni anno di vita dell'impianto si ottengono i seguenti valori:

Anno	Flusso di cassa	VAN differenziale
0	- € 831.038,00	- € 831.038,00
1	€ 328.301,89	- € 502.736,11
2	€ 309.718,76	- € 193.017,35
3	€ 292.187,51	€ 99.170,16
4	€ 275.648,59	€ 374.818,75
5	€ 260.045,84	€ 634.864,60
6	€ 245.326,27	€ 880.190,87
7	€ 231.439,88	€ 1.111.630,74
8	€ 218.339,51	€ 1.329.970,25
9	€ 205.980,67	€ 1.535.950,91
10	€ 194.321,38	€ 1.730.272,29
11	€ 183.322,06	€ 1.913.594,35
12	€ 172.945,34	€ 2.086.539,69
13	€ 163.155,98	€ 2.249.695,67
14	€ 153.920,74	€ 2.403.616,41
15	€ 145.208,24	€ 2.548.824,65

Tabella 28 - Evoluzione del VAN differenziale tra MEA e SCRUB

Tali valori sono stati riportati su un grafico per apprezzare meglio l'evoluzione di tale parametro.

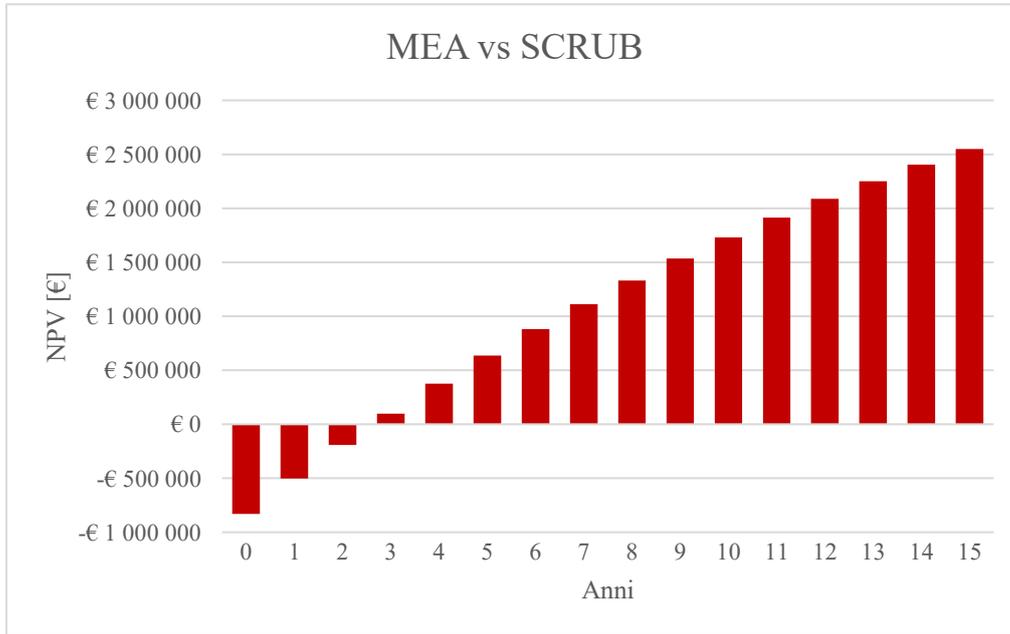


Figura 47 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo con MEA e processo con SCRUB

Anche in questo caso osservando il grafico di evince che la realizzazione del processo di cattura della CO₂ tramite MEA è molto vantaggioso rispetto a quello con SCRUB, e che lo stesso inizia ad essere economicamente vantaggioso a partire dal terzo anno.

Il terzo confronto è quello tra il processo di assorbimento della CO₂ tramite MEMBRANA e quello tramite SCRUB. I valori sono riportati nella seguente tabella:

$C_{0, MEMBRANA}$ [€]	€ 3.873.146,00
$C_{0, SCRUB}$ [€]	€ 3.109.376,00
$C_{j, MEMBRANA}$ [€]	€ 1.430.933,00
$C_{j, SCRUB}$ [€]	€ 1.536.113,00
ΔC_0 [€]	€ 763.770,00
ΔC_j [€]	- € 105.180,00

Tabella 29 - Confronto MEMBRANA e SCRUB

Anche in questo caso la differenza positiva tra i costi di investimento iniziali (CAPEX - ΔC_0) indica un maggiore costo per l'impianto a MEMBRANA rispetto all'impianto con SCRUB, mentre il valore negativo per i costi di esercizio (OPEX ΔC_j) è simbolo un più basso costo tra la prima tecnologia e la seconda.

Applicando la formula per il calcolo del VAN differenziale per ogni anno di vita dell'impianto si ottengono i seguenti valori:

Anno	Flusso di cassa	VAN differenziale
0	- € 763.770,00	- € 763.770,00
1	€ 99.226,42	- € 664.543,58
2	€ 93.609,83	- € 570.933,76
3	€ 88.311,16	- € 482.622,60
4	€ 83.312,41	- € 399.310,19
5	€ 78.596,61	- € 320.713,58
6	€ 74.147,75	- € 246.565,83
7	€ 69.950,71	- € 176.615,12
8	€ 65.991,23	- € 110.623,89
9	€ 62.255,88	- € 48.368,01
10	€ 58.731,96	€ 10.363,96
11	€ 55.407,51	€ 65.771,47
12	€ 52.271,24	€ 118.042,71
13	€ 49.312,49	€ 167.355,19
14	€ 46.521,22	€ 213.876,41
15	€ 43.887,94	€ 257.764,35

Tabella 30 - Evoluzione del VAN differenziale tra MEMBRANA e SCRUB

Tali valori sono stati riportati su un grafico per apprezzare meglio l'evoluzione di tale parametro.

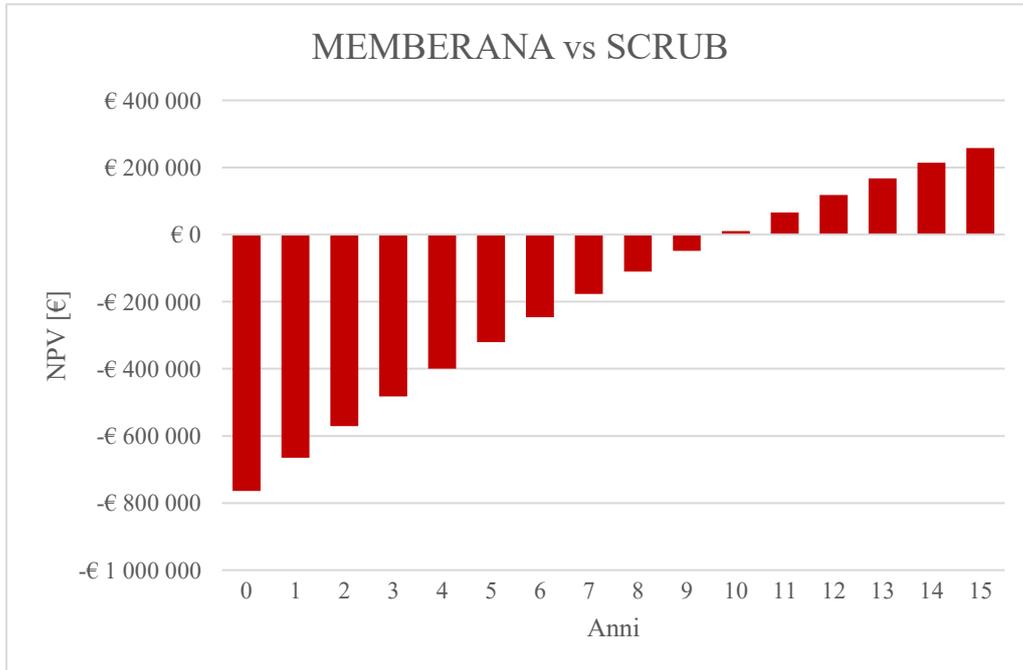


Figura 48 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo con MEMBRANA e processo con SCRUB

In questo caso osservando il grafico di evince che la realizzazione del processo di cattura della CO₂ tramite MEMBRANA diventa vantaggioso rispetto a quello con SCRUB solamente a partire dal decimo anno a seguito dell'installazione.

5.5. Processo di compensazione tramite piante

L'ultimo processo che si vuole analizzare e mettere a confronto con i tre visti in precedenza è quello della compensazione tramite piante. Non si tratta di un impianto vero e proprio costruito per la cattura della CO₂, bensì di una compensazione tra la CO₂ emessa dall'impianto e quella assorbita da piante e arbusti durante il loro ciclo vita. Lo schema base modellato tramite su Aspen

Plus prevede la sola combustione del metano, in quanto lo stoccaggio avviene in natura attraverso l'assorbimento delle piante.

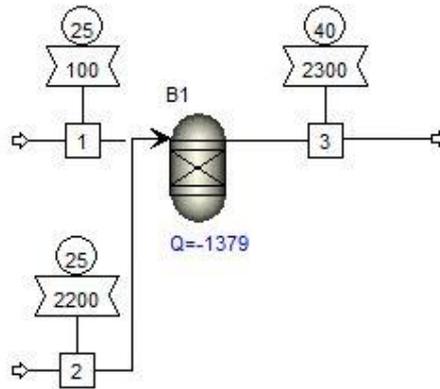


Figura 49 - Processo di compensazione tramite piante

Come già per i tre scenari analizzati in precedenza, la CO₂ prodotta dalla combustione risulta essere pari a 274 kg/h. Per valutare la quantità di alberi da piantare affinché questa quantità possa essere assorbita, è possibile fare riferimento alla *Tabella 12*. In *Tabella 31* è invece riportato il risultato di tale calcolo, dove il numero di piante è stato ottenuto dividendo la CO₂ prodotta (274 kg/h) rispetto alla CO₂ assorbita da ogni pianta, espressa anch'essa in kg/h.

SPECIE	CO ₂ EMESSA [kg/h]	CO ₂ CATTURATA [kg/h]	QUANTITA' DI PIANTE NECESSARIE [-]
<i>Acero riccio</i>	274	0,022	12.633
<i>Betulla verrucosa</i>	274	0,018	15.485
<i>Cerro</i>	274	0,018	15.485
<i>Ginko</i>	274	0,016	17.145
<i>Tiglio nostrano</i>	274	0,016	17.145
<i>Bagolaro</i>	274	0,016	17.145
<i>Tiglio selvatico</i>	274	0,016	17.145
<i>Olmo comune</i>	274	0,016	17.145

<i>Frassino comune</i>	274	0,016	17.145
<i>Ontano nero</i>	274	0,015	18.463

Tabella 31 – Piante necessarie per la compensazione di CO₂

Considerando inoltre la superficie necessaria per ogni pianta, è possibile ottenere la superficie occupata dall'intero parco di alberi, a seconda della specie piantumata.

SPECIE	PIANTE NECESSARIE [-]	SUPERFICIE PER PIANTA [m ²]	SUPERFICIE TOTALE [m ²]	SUPERFICIE TOTALE [hm ²]
<i>Acero riccio</i>	12.633	36	454.788	45,5
<i>Betulla verrucosa</i>	15.485	16	247.760	24,8
<i>Cerro</i>	15.485	64	991.040	99,1
<i>Ginko</i>	17.145	36	617.220	61,7
<i>Tiglio nostrano</i>	17.145	36	617.220	61,7
<i>Bagolaro</i>	17.145	36	617.220	61,7
<i>Tiglio selvatico</i>	17.145	36	617.220	61,7
<i>Olmo comune</i>	17.145	64	1.097.280	109,7
<i>Frassino comune</i>	17.145	64	1.097.280	109,7
<i>Ontano nero</i>	18.463	25	461.575	46,2

Tabella 32 – Superficie specifica per pianta

Per poter effettuare un'analisi economica circa il processo di compensazione tramite piante è necessario stabilire, anche in questo caso, i costi iniziali ed i costi annuali di esercizio.

Fra i costi iniziali vi sono i costi legati all'acquisto del terreno, delle piccole piante da piantumare e dei relativi scavi per il posizionamento degli alberi, in particolare:

- Acquisto del terreno, pari a 4€/m² (valore ottenuto come media dei costi per regione italiana [79])
- Pianta (Betulla Verrucosa), pari a 60€/pianta [80]
- Scavo con miniscavatore, pari a 70€/cad [81]

Fra i costi di gestione e manutenzione vi sono invece i costi legati al sistema di irrigazione, alla manutenzione (es. sfalcio dell'erba) ed all'acqua utilizzata.

- Sistema per irrigazione a pioggia, pari a 0,5 €/m² [82]
- Manutenzione (es. sfalcio erba e rami rotti), pari a 0,05 €/m² [83]
- Consumo di acqua, pari a 1m³/ m² [84]
- Costo acqua, pari a 2,54 €/ m³ [85]

Fatte queste premesse si ottengono i seguenti CAPEX ed OPEX.

Attività	Costo
Terreno	€ 991.040,00
Piante	€ 929.100,00
Scavi	€ 1.083.950,00
TOTALE CAPEX	€ 3.004.090,00

Tabella 33 - CAPEX compensazione tramite piante

Attività	Costo
Irrigazione	€ 123.880,00
Manutenzione	€ 12.388,00
Acqua	€ 629.310,40
TOTALE OPEX	€ 765.578,40

Tabella 34 - OPEX compensazione tramite piante

Confrontando ora lo scenario di compensazione tramite piante rispetto agli altri tre sistemi visti in precedenza si può osservare come quest'ultimo sia notevolmente più conveniente dal punto di vista economico. Si riportano di seguito tabelle e grafici di confronto

PIANTE vs MEA

$C_{0, PIANTE}$ [€]	€ 3.004.090,00
$C_{0, MEA}$ [€]	€ 3.940.414,00
$C_{j, PIANTE}$ [€]	€ 765.578,40
$C_{j, MEA}$ [€]	€ 1.188.113,00
ΔC_0 [€]	- € 936.324,00
ΔC_j [€]	- € 422.534,60

Tabella 35 - Confronto PIANTE e MEA

Il segno negativo davanti alla differenza positiva tra i costi di investimento iniziali (CAPEX - ΔC_0) indica un costo minore per la piantumazione degli alberi, e al tempo stesso il valore negativo per i costi di esercizio (OPEX ΔC_j) è simbolo un più basso costo di esercizio tra i due scenari a confronto. Il VAN sarà quindi sempre positivo e la compensazione tramite piante sarà economicamente più conveniente rispetto all'impianto di cattura tramite MEA. Si riportano di seguito i calcoli del VAN differenziale ed il relativo grafico.

Anno	Flusso di cassa	VAN differenziale
0	€ 936.324,00	€ 936.324,00
1	€ 398.617,55	€ 1.334.941,55
2	€ 376.054,29	€ 1.710.995,84
3	€ 354.768,20	€ 2.065.764,03
4	€ 334.686,98	€ 2.400.451,01
5	€ 315.742,43	€ 2.716.193,45
6	€ 297.870,22	€ 3.014.063,67
7	€ 281.009,64	€ 3.295.073,31
8	€ 265.103,44	€ 3.560.176,74

9	€ 250.097,58	€ 3.810.274,32
10	€ 235.941,11	€ 4.046.215,44
11	€ 222.585,96	€ 4.268.801,39
12	€ 209.986,75	€ 4.478.788,15
13	€ 198.100,71	€ 4.676.888,85
14	€ 186.887,46	€ 4.863.776,32
15	€ 176.308,93	€ 5.040.085,24

Tabella 36 - Evoluzione del VAN differenziale tra PIANTE e MEA

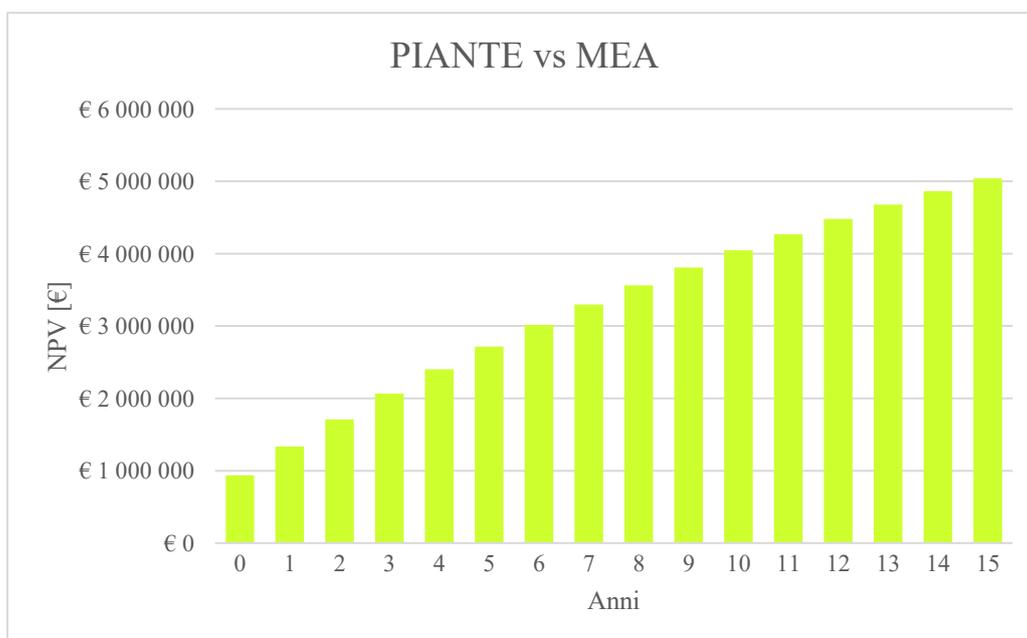


Figura 50 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo di compensazione tramite PIANTE ed il processo di cattura con MEA

PIANTE vs MEMBRANA

$C_{0, \text{PIANTE}} [\text{€}]$	€ 3.004.090,00
$C_{0, \text{MEMBRANA}} [\text{€}]$	€ 3.873.146,00
$C_{j, \text{PIANTE}} [\text{€}]$	€ 765.578,40
$C_{j, \text{MEMBRANA}} [\text{€}]$	€ 1.430.933,00
$\Delta C_0 [\text{€}]$	- € 869.056,00
$\Delta C_j [\text{€}]$	- € 665.354,60

Tabella 37 - Confronto PIANTE e MEMBRANA

Anche in questo caso il segno negativo davanti alla differenza positiva tra i costi di investimento iniziali (CAPEX - ΔC_0) indica un costo minore per la piantumazione degli alberi, e al tempo stesso il valore negativo per i costi di esercizio (OPEX ΔC_j) è simbolo un più basso costo di esercizio tra i due scenari a confronto. Il VAN risulterà anche in questo caso sempre positivo e la compensazione tramite piante sarà economicamente più conveniente rispetto all'impianto di cattura tramite MEMBRANA. Si riportano di seguito i calcoli del VAN differenziale ed il relativo grafico.

Anno	Flusso di cassa	VAN differenziale
0	€ 869.056,00	€ 869.056,00
1	€ 627.693,02	€ 1.496.749,02
2	€ 592.163,23	€ 2.088.912,24
3	€ 558.644,55	€ 2.647.556,80
4	€ 527.023,16	€ 3.174.579,96
5	€ 497.191,66	€ 3.671.771,62
6	€ 469.048,74	€ 4.140.820,36
7	€ 442.498,81	€ 4.583.319,17

8	€ 417.451,71	€ 5.000.770,88
9	€ 393.822,37	€ 5.394.593,24
10	€ 371.530,53	€ 5.766.123,78
11	€ 350.500,50	€ 6.116.624,28
12	€ 330.660,85	€ 6.447.285,13
13	€ 311.944,20	€ 6.759.229,33
14	€ 294.286,98	€ 7.053.516,31
15	€ 277.629,23	€ 7.331.145,54

Tabella 38 - Evoluzione del VAN differenziale tra PIANTE e MEMBRANA

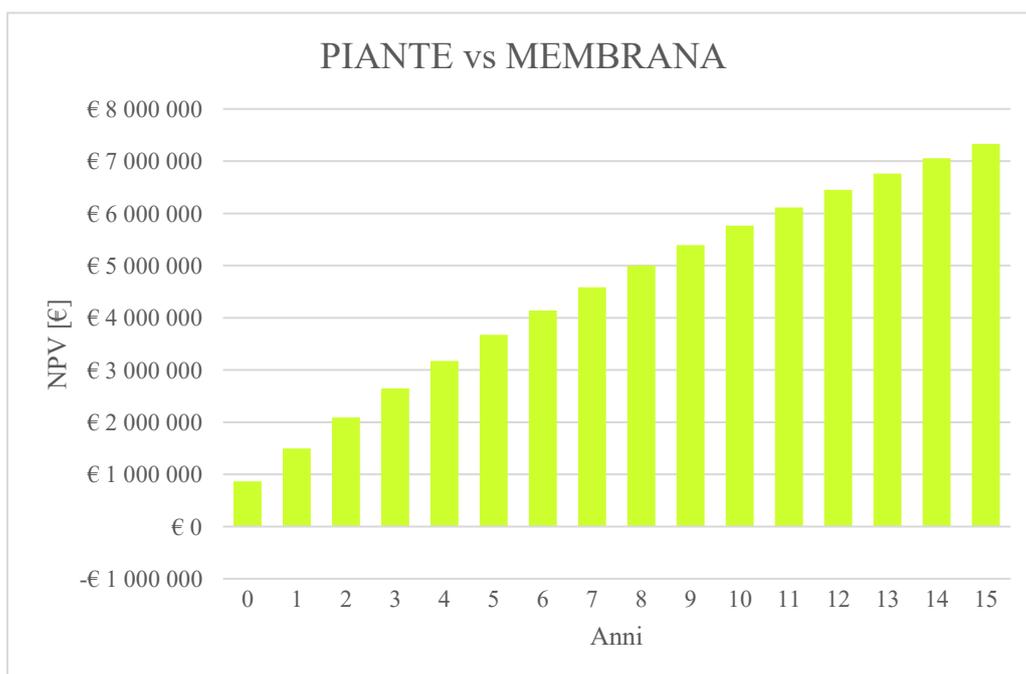


Figura 51 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo di compensazione tramite PIANTE ed il processo di cattura con MEMBRANA

PIANTE vs SCRUB

$C_{0, \text{PIANTE}} [\text{€}]$	€ 3.004.090,00
$C_{0, \text{SCRUB}} [\text{€}]$	€ 3.109.376,00
$C_{j, \text{PIANTE}} [\text{€}]$	€ 765.578,40
$C_{j, \text{SCRUB}} [\text{€}]$	€ 1.536.113,00
$\Delta C_0 [\text{€}]$	- € 105.286,00
$\Delta C_j [\text{€}]$	- € 770.534,60

Tabella 39 - Confronto PIANTE e SCRUB

Analogamente ai due casi precedenti, il segno negativo davanti alla differenza positiva tra i costi di investimento iniziali (CAPEX - ΔC_0) indica un costo minore per la piantumazione degli alberi, e al tempo stesso il valore negativo per i costi di esercizio (OPEX ΔC_j) è simbolo un più basso costo di esercizio tra i due scenari a confronto. Il VAN come nei due casi precedenti risulterà sempre positivo e la compensazione tramite piante sarà economicamente più conveniente rispetto all'impianto di cattura tramite SCRUB. Si riportano di seguito i calcoli del VAN differenziale ed il relativo grafico.

Anno	Flusso di cassa	VAN differenziale
0	€ 105.286,00	€ 105.286,00
1	€ 726.919,43	€ 832.205,43
2	€ 685.773,05	€ 1.517.978,48
3	€ 646.955,71	€ 2.164.934,19
4	€ 610.335,57	€ 2.775.269,77
5	€ 575.788,28	€ 3.351.058,04
6	€ 543.196,49	€ 3.894.254,53
7	€ 512.449,52	€ 4.406.704,05

8	€ 483.442,94	€ 4.890.146,99
9	€ 456.078,25	€ 5.346.225,24
10	€ 430.262,50	€ 5.776.487,73
11	€ 405.908,02	€ 6.182.395,75
12	€ 382.932,09	€ 6.565.327,84
13	€ 361.256,69	€ 6.926.584,53
14	€ 340.808,20	€ 7.267.392,72
15	€ 321.517,17	€ 7.588.909,89

Tabella 40 - Evoluzione del VAN differenziale tra PIANTE e SCRUB

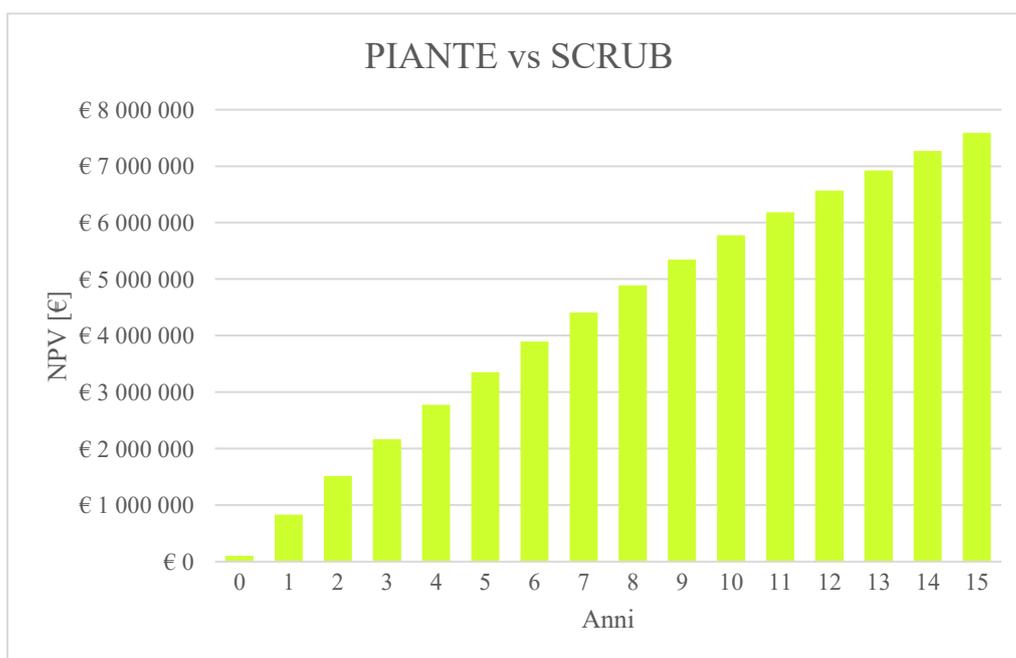


Figura 52 - Evoluzione del VAN differenziale tra processo di compensazione tramite PIANTE ed il processo di cattura con SCRUB

5.6. Calcolo del VAN sociale

La realizzazione di un impianto per la cattura della CO₂ non si configura come un investimento in quanto non possiede dei flussi di cassa positivi futuri; pertanto, non è stato possibile utilizzare la metodologia del VAN tradizionale al fine di calcolare la convenienza economica dei diversi impianti. È stata quindi utilizzata la metodologia del VAN differenziale in grado di confrontare l’impatto economico delle diverse soluzioni, ovvero in grado di capire quale impianto è quello “meno costoso” nel tempo.

Nei capitoli precedenti si è parlato del sistema ETS, ovvero della possibilità di acquistare crediti di emissione della CO₂, per evitare, nei grossi impianti, tasse sulle maggiori emissioni. Tale valore può essere utilizzato per calcolare, per ogni tipologia di impianto, un VAN “ambientale”, ovvero un VAN che spiega quanti anni servono affinché l’investimento pareggi la CO₂ assorbita con le spese per la vendita dei crediti di emissione.

L’equazione che regola tale calcolo è la seguente:

$$VAN_{ambientale} = -C_0 - \sum_{j=1}^n \frac{C_j}{(1+i)^j} + \sum_{j=1}^n \frac{CO_2 \cdot K}{(1+i)^j} + \quad (\text{Eq. 17})$$

Dove:

- C_0 rappresenta la differenza tra i costi iniziale di investimento (CAPEX)
- C_j rappresenta la differenza tra i costi di esercizio (OPEX)
- CO_2 rappresenta la CO₂ evitata, espressa in tonnellate
- K rappresenta il valore, espresso in €/tonnellata
- n rappresenta gli anni di vita utile dell’impianto
- i è il tasso di rendimento

Come fatto in precedenza, negli scenari analizzati, è stato preso come riferimento un orizzonte temporale pari a 15 anni ed un tasso di rendimento atteso pari al 6%. In aggiunta, per il calcolo della CO₂ risparmiata, è stato ipotizzato un funzionamento dell’impianto pari a 8000 ore/anno, mentre il valore monetario della CO₂ pari a 150 €/tonnellata [7].

Si riporta di seguito una tabella riassuntiva dei calcoli effettuati, in particolare nella [Tabella 41](#) sono riportate le quantità di CO₂ catturata, mentre nella [Tabella 42](#) il VAN ambientale per ogni tipologia di impianto.

Metodo	CO ₂ emessa [ton/anno]	% di cattura	CO ₂ catturata [ton/anno]	Valore della CO ₂ catturata [€/anno]
MEA	2.192	92,3%	2.023	€ 303.482,40
MEMBRANA	2.192	90,4%	1.982	€ 297.235,20
SCRUB	2.192	71,2%	1.561	€ 234.105,60
PIANTE	2.192	100,0%	2.192	€ 328.800,00

Tabella 41 - CO₂ emessa, catturata e valore economico della CO₂ catturata

Anno	VAN _{ambientale} MEA	VAN _{ambientale} MEMBRANA	VAN _{ambientale} SCRUB	VAN _{ambientale} PIANTE
0	- € 3.940.414,00	- € 3.873.146,00	- € 3.109.376,00	- € 3.004.090,00
1	- € 4.774.971,17	- € 4.942.672,23	- € 4.337.684,87	- € 3.416.145,09
2	- € 5.562.289,25	- € 5.951.659,23	- € 5.496.466,82	- € 3.804.876,32
3	- € 6.305.042,16	- € 6.903.533,77	- € 6.589.657,34	- € 4.171.603,88
4	- € 7.005.752,46	- € 7.801.528,61	- € 7.620.969,15	- € 4.517.573,29
5	- € 7.666.799,90	- € 8.648.693,56	- € 8.593.904,82	- € 4.843.959,51
6	- € 8.290.429,57	- € 9.447.905,77	- € 9.511.768,66	- € 5.151.871,05
7	- € 8.878.759,44	- € 10.201.879,56	- € 10.377.677,94	- € 5.442.353,63
8	- € 9.433.787,62	- € 10.913.175,58	- € 11.194.573,49	- € 5.716.393,81
9	- € 9.957.399,12	- € 11.584.209,57	- € 11.965.229,67	- € 5.974.922,27
10	- € 10.451.372,22	- € 12.217.260,50	- € 12.692.263,81	- € 6.218.817,05
11	- € 10.917.384,59	- € 12.814.478,36	- € 13.378.145,06	- € 6.448.906,46
12	- € 11.357.018,90	- € 13.377.891,43	- € 14.025.202,85	- € 6.665.971,94
13	- € 11.771.768,24	- € 13.909.413,20	- € 14.635.634,73	- € 6.870.750,70
14	- € 12.163.041,21	- € 14.410.848,83	- € 15.211.513,86	- € 7.063.938,21
15	- € 12.532.166,65	- € 14.883.901,31	- € 15.754.796,05	- € 7.246.190,57

Tabella 42 - Confronto dei VAN ambientali

I valori della *Tabella 42* sono stati riassunti, per una maggiore comprensione, nei seguenti grafici.

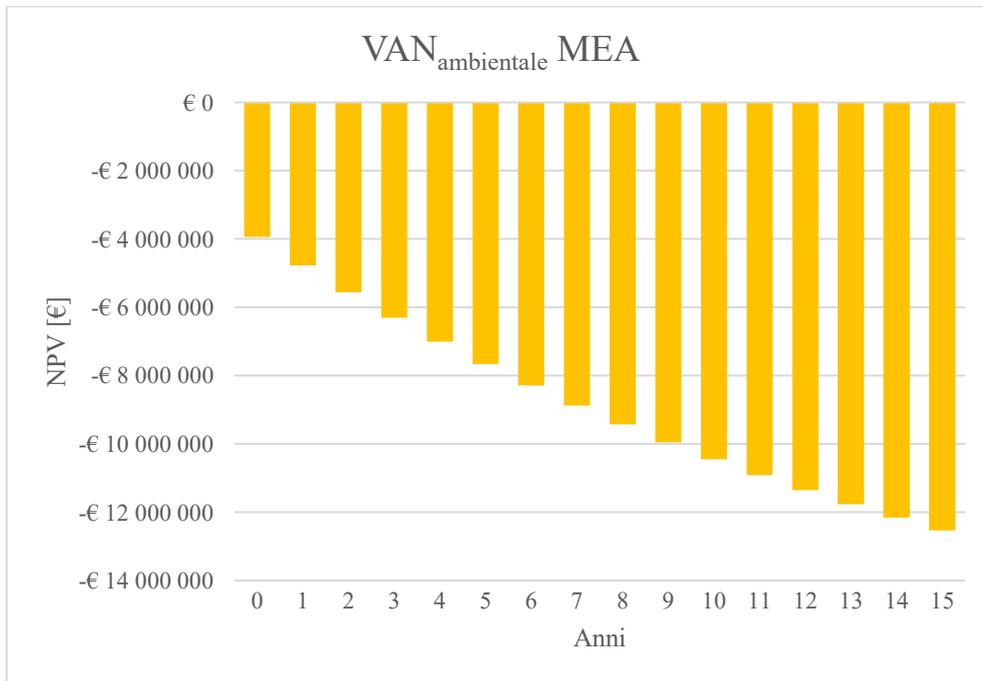


Figura 53 - VAN ambientale scenario MEA

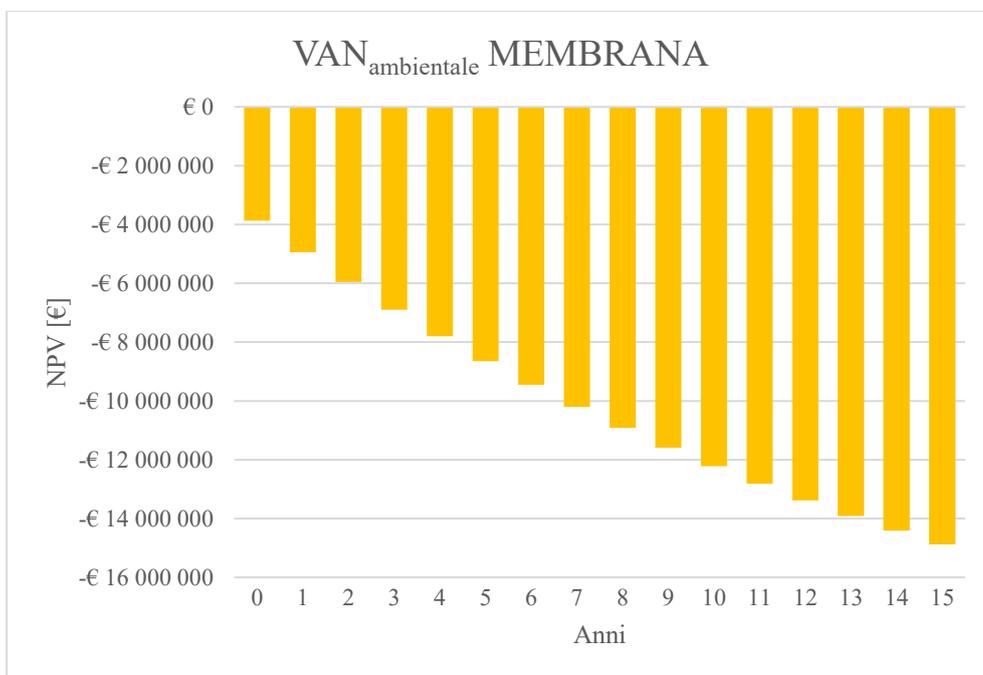


Figura 54 - VAN ambientale scenario MEMBRANA

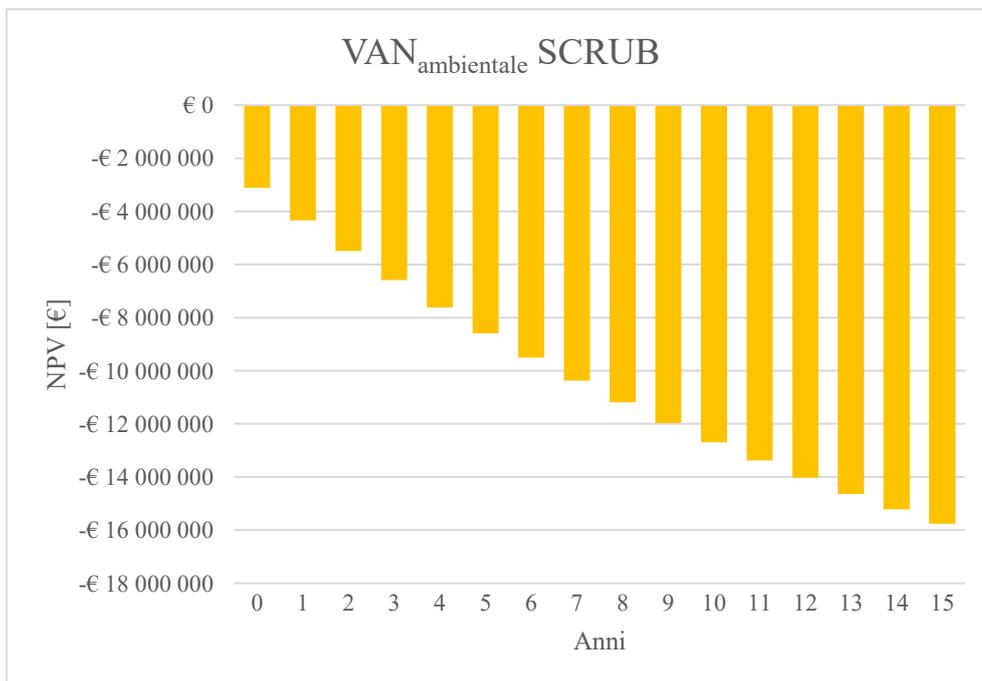


Figura 55 - VAN ambientale scenario SCRUB

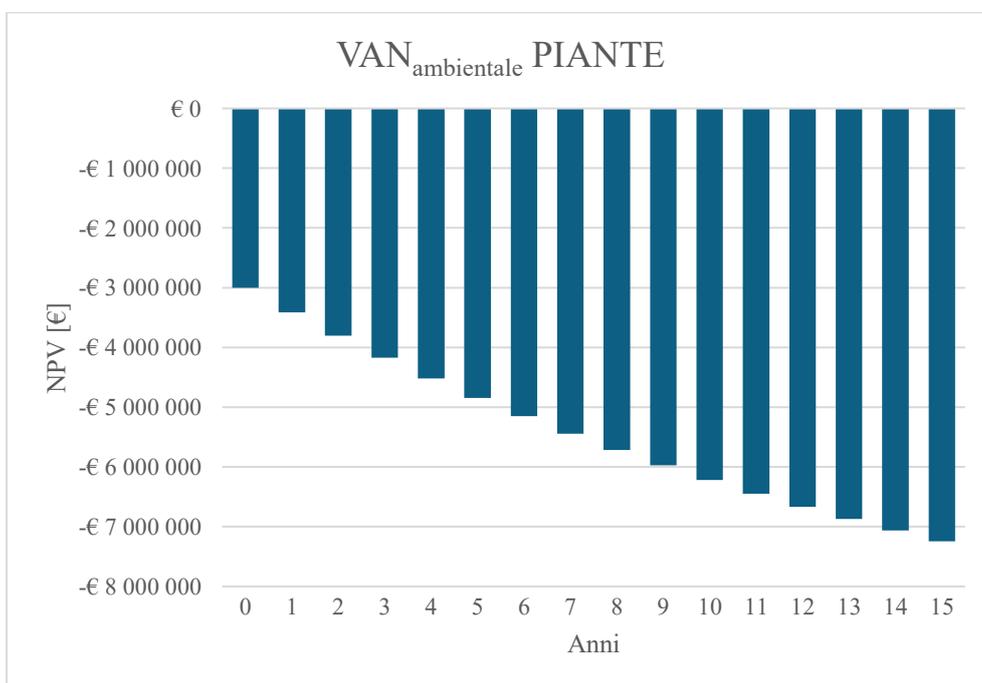


Figura 56 - VAN ambientale scenario PIANTE

Osservando i dati si nota come tutti gli interventi analizzati presentino un VAN ambientale negativo, stando quindi a significare la non convenienza economica

dell'investimento se effettuato ai soli fini di risparmiare sui crediti della CO₂ acquistata per compensare le maggiori emissioni dell'impianto termoelettrico.

Confrontando il valore del VAN ambientale al termine dei 15 anni, si osserva infine che fra le quattro alternative proposte, la piantumazione di alberi è quella risulta essere la più conveniente anche dal punto di vista economico, in quanto presenta un VAN più alto rispetto alle altre alternative considerate, così come visibile in [Figura 57](#).

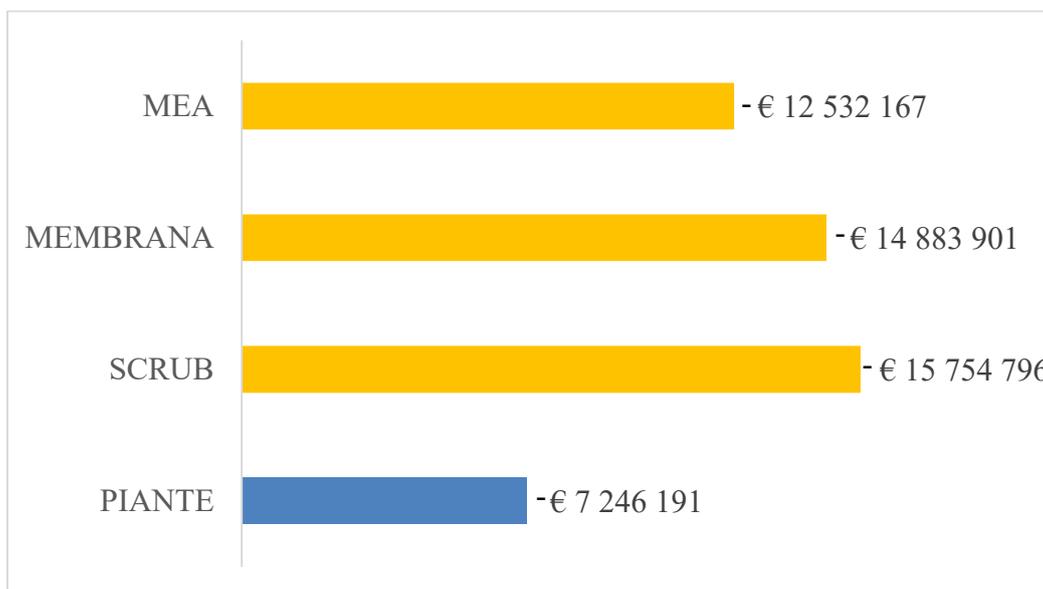


Figura 57 - Grafico comparativo del VAN ambientale a 15 anni

6. Conclusioni

La presente tesi si è posta l'obiettivo di analizzare le tecnologie per la cattura, il riutilizzo e lo stoccaggio della CO₂ e di effettuare un confronto tra alcune soluzioni di cattura tradizionali e la compensazione biologica tramite alberi.

L'anidride carbonica è uno dei gas climalteranti, il cui incremento comporta l'aumento della temperatura media del Pianeta con conseguente innalzamento dei livelli del mare, e l'acidificazione degli oceani con conseguente danneggiamento di flora e fauna. È stata condotta un'analisi dell'evoluzione della concentrazione della CO₂ in atmosfera, come mostrato in *Figura 1*, di seguito richiamata. Nel corso dei secoli vi sono sempre state variazioni nella concentrazione di anidride carbonica, tuttavia, nell'ultimo secolo l'incremento è stato senza precedenti.

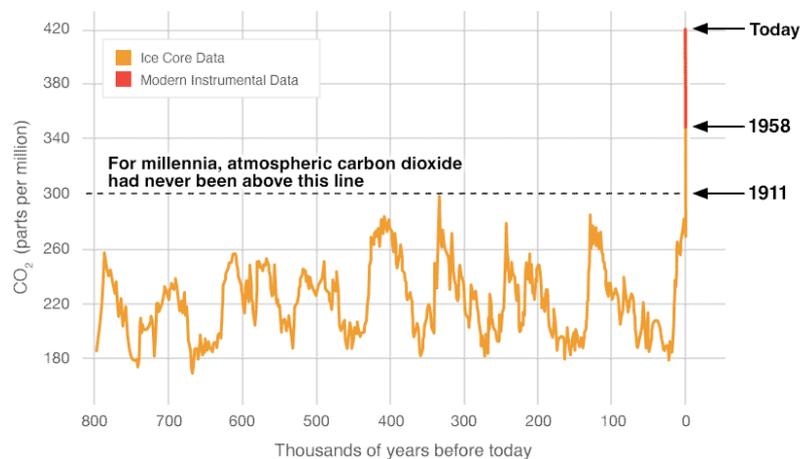


Figura 1 - Evoluzione della CO₂ in atmosfera

Sono state approfondite le politiche adottate a livello internazionale per fronteggiare tale crisi climatica. In particolare, sono state citate le principali conferenze di seguito riportate:

- Conferenza di Rio de Janeiro (1992)
- Mandato di Berlino – COP 1 (1995)
- Protocollo di Kyoto – COP 3 (1997)
- Accordi di Parigi – COP 21 (2015)
- Conferenza di Katowice – COP 24 (2018)

I risultati delle COP sono stati a volte determinanti, altre meno impattanti in quanto i Paesi firmatari non sono mai stati strettamente vincolati nel raggiungimento degli obiettivi comuni.

Per far fronte alle crescenti concentrazioni di questo gas dovuto alle attività antropiche sono state approfondite le fasi del CCUS, ovvero la cattura, il riutilizzo e lo stoccaggio della CO₂, evidenziando come tale tecnologia sia una delle possibili soluzioni per ridurre la concentrazione di CO₂ in atmosfera. In particolare, sono state approfondite le tecnologie di cattura della CO₂ nelle diverse fasi di combustione, ovvero la cattura post-combustione, quella pre-combustione e la cattura durante la fase di combustione stessa, come visibile nella *Figura 15* di seguito richiamata.

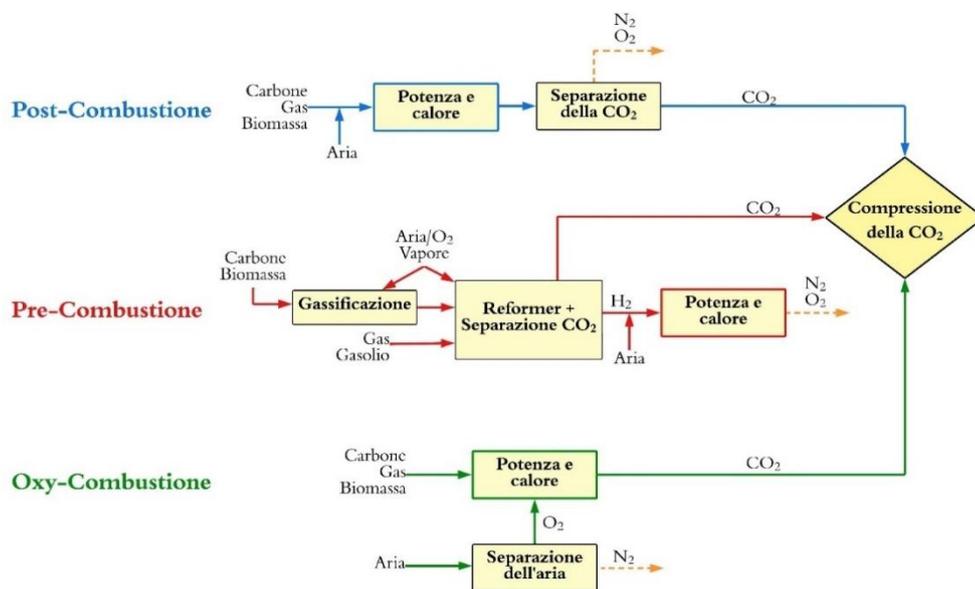


Figura 15 – Processi e sistemi di cattura della CO₂

La prima è quella più nota e adoperata metodi come l'assorbimento, l'adsorbimento, la separazione criogenica, l'utilizzo di membrane e il DAC. Il vantaggio principale di questa tecnologia è la sua facilità di installazione in quanto il sistema può essere facilmente installato ad impianti preesistenti senza la necessità di adoperare modifiche agli stessi. La seconda, ovvero tecnologia pre-combustione, adoperata un combustibile gassificato che prima di essere bruciato viene trattato per separare e rimuovere la CO₂. Tale tecnologia è molto efficace ma è perlopiù adatta a impianti di nuova realizzazione in quanto comporta modifiche sostanziali all'intero impianto di combustione. Infine, l'ultima tecnologia di cattura analizzata utilizza reattivi ossidanti come ossigeno puro per favorire una miglior combustione durante il processo, ottenendo come prodotto della combustione CO₂ pura.

Dopo aver catturato la CO₂, questa, a seconda delle necessità, può essere:

- utilizzata come risorsa
- stoccata.

Sono stati quindi approfonditi gli utilizzi legati a tale gas nella produzione di prodotti chimici e alimentari e di nuovi combustibili tramite processi elettrochimici. Optando invece per lo stoccaggio, occorre tener presente che questo flusso di gas deve essere compresso per essere liquefatto e successivamente trasportato e stoccato. Il sito di stoccaggio può essere sia:

- un giacimento di petrolio esaurito, che quindi è in grado di trattenere un fluido con caratteristiche chimico-fisiche relativamente simili a quelle del petrolio
- oppure in profondità di grandi bacini d'acqua.

Sono pertanto state approfondite le caratteristiche richieste dall'Unione Europea per i siti di stoccaggio ed i rischi legati alle varie fasi di confinamento. La normativa adottata inquadra un insieme di punti volti a regolamentare tutti gli aspetti amministrativi e tecnici.

Nel capitolo finale è stato effettuato un confronto tra alcune metodologie di cattura della CO₂ applicabili ad un impianto per la produzione di potenza pari a 1,4 MW alimentato a metano. Definita la quantità di combustibile in ingresso al sistema, pari a 100 kg/h di CH₄, è stata calcolata la portata di CO₂ prodotta dalla reazione di combustione, e quindi da catturare, e sono state effettuate le modellazioni dei vari processi tramite il software *Aspen Plus*. Sono state modellate tre tecnologie di cattura:

- Assorbimento tramite l'utilizzo di MEA;
- Assorbimento con membrana;
- Assorbimento tramite scrubber.

Per ognuna di esse sono state valutate sia l'efficienza di cattura, sia i costi legati alla realizzazione e conduzione dell'impianto. Il confronto tra le tre tecnologie ha messo in evidenza che:

- l'assorbimento tramite MEA è quello più efficiente, con una percentuale di cattura pari al 92,3%;
- l'assorbimento tramite membrana possiede un'efficienza di cattura pari al 90,4%,
- l'assorbimento tramite scrub ha un'efficienza pari solamente al 71,2%.

A completamento di tale confronto è stata effettuata un'analisi economica comparativa per valutarne la convenienza di installazione degli stessi, dalla quali è emerso che l'impianto con il MEA è quello che, pur avendo dei costi di investimento più elevati, ha dei costi di esercizio minori e quindi risulta essere il processo più conveniente dal punto di vista economico.

Nell'ultimo capitolo si è scelto inoltre di valutare la piantumazione di alberi al fine di compensare la CO₂ prodotta dall'impianto. Anche per questa analisi sono state effettuate le dovute comparazioni economiche con gli altri scenari tradizionali di cattura analizzati ed è emerso che le piante risultano nettamente più economiche, sia in termini di investimento iniziale sia in termini di costi operativi. Tale soluzione apporta diversi benefici ambientali, come la tutela della biodiversità ed il miglioramento della qualità dell'aria.

	% cattura	CAPEX [€]	OPEX [€]
MEA	92,3%	€ 3.940.414,00	€ 1.188.113,00
MEMBRANA	90,4%	€ 3.873.146,00	€ 1.430.933,00
SCRUB	71,2%	€ 3.109.376,00	€ 1.536.113,00
PIANTE	100,0%	€ 3.004.090,00	€ 765.578,40

Tabella 43 - Confronto CAPEX e OPEX

A completamento dell'analisi è stata condotta una valutazione economica in termini di VAN, con l'obiettivo di determinare la convenienza dell'investimento nel periodo considerato.

Poiché la realizzazione di un impianto per la cattura della CO₂ non si configura come un investimento – in quanto non vi sono flussi di cassa positivi futuri – è stato effettuato un calcolo attraverso la metodologia del VAN differenziale: sono state confrontate, a due a due, le diverse soluzioni proposte individuando quella con il minore costo complessivo nel tempo, che risulta essere appunto la piantumazione di alberi.

Inoltre, poiché gli impianti che emettono CO₂ possono acquistare crediti di emissione tramite il sistema ETS per compensare le loro emissioni, è stato calcolato un VAN ambientale in grado di individuare la soluzione più conveniente dal punto di vista economico. In questo caso il flusso di cassa positivo è rappresentato dal risparmio economico ottenuto dal mancato acquisto dei crediti di CO₂. Da questa analisi è emerso che tutti gli impianti hanno dei VAN negativi al termine del periodo di analisi (vita utile dell'impianto considerata pari a 15 anni), e pertanto nessuno è in grado di compensare l'acquisto dei crediti.

Fra i quattro scenari considerati la piantumazione di alberi è quello che possiede un VAN ambientale maggiore, e risulta essere pertanto il più conveniente, come visibile nella [Figura 57](#) di seguito richiamata.

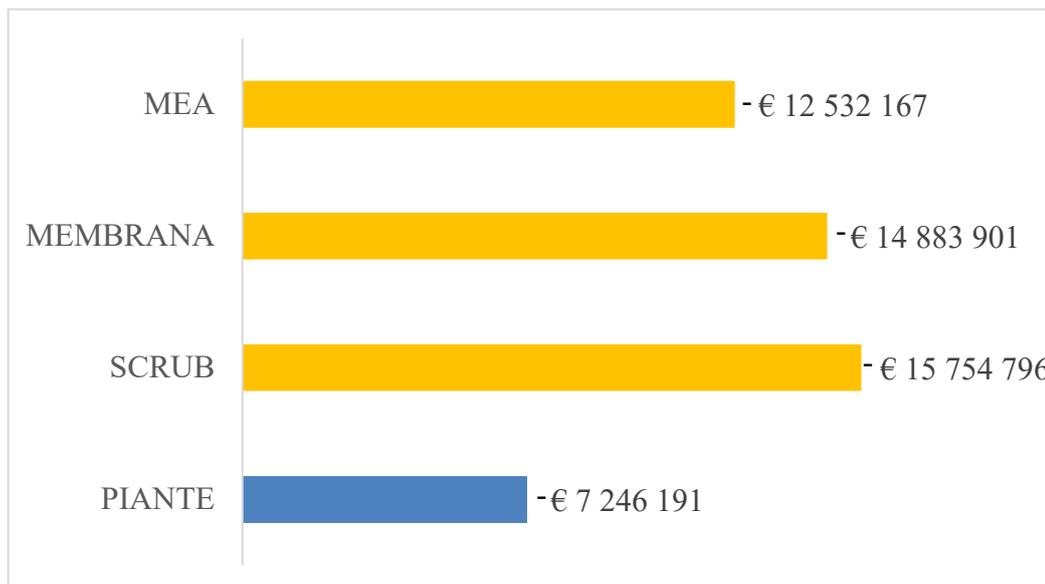


Figura 57 - Grafico comparativo del VAN ambientale a 15 anni

È tuttavia necessario sottolineare come la compensazione tramite piante sia dipendente dalle condizioni climatiche locali e che la stessa necessita di ampie superfici disponibili, senza considerare la lentezza iniziale del processo di crescita ed i rischi legati ai possibili incendi che renderebbero vano il processo di assorbimento. Per questo motivo si può affermare che la compensazione tramite piante è sicuramente un metodo valido ed economico, ma che non può sostituire interamente le tecnologie tradizionali per la cattura e lo stoccaggio della CO₂, ma affiancarlo.

In conclusione, grazie a questo elaborato, è stato possibile riflettere su come affrontare in modo efficace la sfida per la riduzione della CO₂ in atmosfera, e al contempo comprendere che una combinazione equilibrata tra metodi tradizionali e natura può consentire il raggiungimento dell'obiettivo della neutralità climatica.

Bibliografia e Sitografia

- [1]. NASA, *Carbon Dioxide measurement*. <https://climate.nasa.gov/>, ultimo accesso luglio 2024.
- [2]. Ritchie, H.; Rosado, P. *Our World in Data - Fossil fuels*, <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>, ultimo accesso luglio 2024.
- [3]. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Climate Change 2021: Summary of All*. IPCC, dicembre 2022.
- [4]. Giraldo-Cardenas, S.; Gilbert, I. *Climate Change 101: The Science Behind our Warming Planet*. New York, novembre 2021.
- [5]. International Energy Agency (IEA). *CO₂ emissions in 2022*. IEA, marzo 2023.
- [6]. Di Donfrancesco, G. *COP27, le emissioni di CO₂ paese per paese*. Lab24, Il Sole 24 ore, ultimo accesso ottobre 2023.
- [7]. European Commission, *What is the EU ETS*, European Commission, ultimo accesso giugno 2024.
- [8]. International Energy Agency (IEA). *World Energy Outlook 2023*. Francia, ottobre 2023
- [9]. United Nations Climate Change (UNFCCC). <https://unfccc.int/>, Ultimo accesso ottobre 2023
- [10]. Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA). *Protocollo di Kyoto*. <https://www.isprambiente.gov.it/i>, ultimo accesso ottobre 2023.
- [11]. Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica (MASE). *COP21 – Accordo di Parigi* <https://www.mase.gov.it/pagina/cop-21-laccordo-di-parigi/>, ultimo accesso ottobre 2023
- [12]. Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica (MASE). *COP24 – Conferenza di Katowice* <https://www.mase.gov.it/pagina/cop-24-la-conferenza-di-katowice/>, ultimo accesso ottobre 2023
- [13]. Chiaramonti, D. *World Energy Scenarios*, slides del corso “Energy Economics”. Politecnico di Torino. A.A. 2019/2020

- [14]. **Anidride carbonica** – Treccani <https://www.treccani.it/enciclopedia/anidride-carbonica/> , ultimo accesso novembre 2023
- [15]. **Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)**, *Climate Change 2023: Synthesis Report*. IPCC, 2023.
- [16]. **Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)**, *Special report: Global warming of 1.5°C*, ultimo accesso giugno 2025.
- [17]. **The Science of Doom**, *CO₂ in the Solar Spectrum*. <https://scienceofdoom.com/>, ultimo accesso novembre 2023.
- [18]. **Park, D.; Han, S.; Seon, H.; Shin, P.** *Conversion of SF₆ by thermal plasma at atmospheric pressure*, Maggio 2015.
- [19]. **MyNASAdata**, *Earth's Energy Budget*, <https://mynasadata.larc.nasa.gov/basic-page/earths-energy-budget>, ultimo accesso novembre 2023.
- [20]. **Doner, J.** *How come climate articles always tell us that sea levels will rise by metres over the next 50 years but never tell us how much sea levels have risen over the previous 50 years?* Quora, Aprile 2019.
- [21]. **Costantini, L.** *Bleaching and microplastiche: crescenti minacce per le barriere coralline*. Università degli Studi di Padova. A.A. 2021/2022.
- [22]. **Feely, R.A.; Doney, S. C.; Cooley, S.R.** *Ocean Acidification: Present Conditions and Future Changes in a High-CO₂ World*. *Oceanography* Vol.22, N.4. Ottobre 2015.
- [23]. **Università degli Studi di Trieste**, *Corso di chimica generale inorganica: Le soluzioni*. Ultimo accesso giugno 2025.
- [24]. **Carati, M.; Pellegrini, M.; Saccani, C.** *Analisi tecnico-economica di impianti per la cattura e lo stoccaggio di anidride carbonica con stoccaggio di energia termica*. Settembre 2011.
- [25]. **Enertech Solution**, *La decarbonizzazione attraverso tecnologie di cattura della CO₂*. <https://www.enertechsolution.it/la-decarbonizzazione-attraverso-tecnologie-di-cattura-della-co2/> Marzo 2024.
- [26]. **iStock**, *Carbon Capture*. <https://www.istockphoto.com/it> ultimo accesso marzo 2024
- [27]. **Chiavazzo, E.** *Energy Storage – slides del corso*. Politecnico di Torino, A.A. 2019/2020

- [28]. **Wikipedia**, *Anidride carbonica*
https://it.wikipedia.org/wiki/Anidride_carbonica ultimo accesso marzo 2024.
- [29]. **International Energy Agency (IEA)**. *Storage resources and their development*, dicembre 2022.
- [30]. **Aneggi, E.** *Tecnologie chimiche per l'abbattimento di composti odorigeni*. Università di Udine. Maggio 2012
- [31]. **E-nsight**. *La separazione della CO₂ dai gas combustibili*. <https://www.e-nsight.com/2020/07/10/la-separazione-della-co2-dai-gas-combusti/> Luglio 2020
- [32]. **Vai Bahrn, M.H.; Bono, A. Othman, N.; Zaini, M.A.A.** *Carbon dioxide removal from biogas through pressure swing adsorption*. Luglio 2022.
- [33]. **Wikipedia**, *Colonne di assorbimento*
<https://it.m.wikipedia.org/wiki/adsorbimento> ultimo accesso marzo 2024.
- [34]. **Fluoramics**, *The science of Hinder Rust*.
<https://www.fluoramics.com/hinderrust/corrosion-inhibitor/> ultimo accesso marzo 2024
- [35]. **Alca Technology**, *Finitura superficiale interna delle camere a vuoto*
<https://www.alcatechnology.com/blog/finitura-superficiale-interna-delle-camere-a-vuoto/> ultimo accesso marzo 2024.
- [36]. **Pugliese, S.** *Alla scoperta delle tecnologie che catturano la CO₂*.
<https://www.duegradi.eu/news/cattura-co2/> Ultimo accesso luglio 2023.
- [37]. **Basile, A.; Gugliuzza, A.; Iulianelli, A.; Morrone, P.** *Membrane technology for carbon dioxide (CO₂) capture in power plants*. 2011
- [38]. **CORDIS – Risultati della ricerca dell'UE**. *Miglioramento della selettività delle membrane di separazione*. <https://cordis.europa.eu/article/id/88466-enhancing-separation-membrane-selectivity/it> ultimo accesso aprile 2023.
- [39]. **CORDIS – Risultati della ricerca dell'UE**. *Le tecnologie ibride riducono il costo della cattura del carbonio per l'industria*.
<https://cordis.europa.eu/article/id/442518-hybrid-technologies-reduce-cost-of-carbon-capture-from-industry/it> ultimo accesso aprile 2023.
- [40]. **Agnolon, L.** *Membrane nanostrutturate funzionalizzate per cattura di CO₂*. Università degli studi di Padova, A.A. 2013/2014.
- [41]. **Eco Design Web Magazine**. *Direct Air Capture (DAC): la nuova frontiera per eliminare l'anidride carbonica dall'atmosfera*.

- <https://anteritalia.org/direct-air-capture-dac-la-nuova-frontiera-per-eliminare-lanidride-carbonica-dallatmosfera/> ultimo accesso aprile 2023.
- [42]. **Cresta, A.** *Analisi e modellazione preliminare di processi di separazione e recupero della CO₂*. Marzo 2021.
- [43]. **Heat, S.; Ahmed, A.; Bagala, S.** *Carbon Capture, Utilisation and Storage. The Role of Production Chemistry*. Novembre 2021.
- [44]. **Cordella, M.** *Cianobatteri e crisi climatica: potrebbero assorbire enormi quantità di CO₂ dall'atmosfera*. 2024.
- [45]. **Certifico**, *Cattura e stoccaggio del biossido di carbonio*. <https://certifico.com/newsletter/archive/view/listid-5-cem4-it/mailid-65634-cattura-e-stoccaggio-del-biossido-di-carbonio-ccs-note> Ultimo accesso ottobre 2024
- [46]. **Ferrero, A.** *La decarbonizzazione attraverso tecnologie di cattura della CO₂*. Marzo 2024.
- [47]. **Balocchi, A.** *Carbon Capture: cos'è e come funziona la cattura della CO₂*. <https://www.lumi4innovation.it/carbon-capture/> ultimo accesso ottobre 2024.
- [48]. **Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo sostenibile (ENEA)**. *Cattura della CO₂ in pre e postcombustione: attività in impianto*. Settembre 2016.
- [49]. **Totaro, E.** *Le tecniche "cattura CO₂" per ridurre le emissioni: tecnologie e prospettive*. Marzo 2023.
- [50]. **Fiorilli, S. L.** *Chimica*, slides del corso. Politecnico di Torino. A.A. 2017/2018.
- [51]. **Yao, Y.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Wang, S.** *A review of catalytic hydrogenation of carbon dioxide: From waste to value*. Ottobre 2022.
- [52]. **Barbarossa, V.; Vanga, G.** *Metanazione della CO₂ con H₂*. (ENEA). Settembre 2011.
- [53]. **Li, X., Chen, Y., Zhan, X.** *Strategies for enhancing electrochemical CO₂ reduction to multi-carbon fuels on copper*. Giugno 2023
- [54]. **Liu, Y., Zhang, Y., Wang, L.** *Recent progress of catalysts for synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides*. Settembre 2022.

- [55]. **Kim, C., Yoo, C., Oh, H., Min, B., Lee, U.** *Review of carbon dioxide utilization technologies and their potential for industrial application.* Novembre 2022.
- [56]. **Lanzini, A.;** Leone, P.; Verda, V.; *Thermal design and Optimization*, slides del Corso. Politecnico di Torino. A.A. 2019/2020.
- [57]. **Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo sostenibile (ENEA).**, *Analisi comparativa delle potenzialità di confinamento della CO₂ per via geologica e mineralogica all'interno del bacino minerario del Sulcis.* Settembre 2011
- [58]. **Zweigel, P.** *Safe storage and effective monitoring of CO₂ in depleted gas fields.* Giugno 2011
- [59]. **My Gas Site.** *Anidride Carbonica – CO₂.* <https://www.mygassite.com/gas-e-miscele-di-gas/i-gas/co2/> , ultimo accesso Marzo 2025
- [60]. **Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).** *Transport of CO₂.* Settembre 2005.
- [61]. **Witkowski, M., Majkut, J., Rulik, P.** *CO₂ Pipeline Design: A Review.* Settembre 2018
- [62]. **Det Norske Veritas (DNV).** *CO₂ Efficient Transport via Ocean – CETO.* Settembre 2020.
- [63]. **Global CCS Institute.** *Close-Out Report on CO₂ Storage.* Settembre 2019.
- [64]. **Advanced Geoscience and Engineering Research.** *CO₂ Storage in Depleted Oil and Gas Reservoir.* Agosto 2023
- [65]. **Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).** *Carbon Dioxide Capture and Storage.* 2005.
- [66]. **Savory, L.** *Enhanced oil recovery by flooding with aqueous surfactant solution: a model study and comparison with theory.* Marzo 2015
- [67]. **Sinisha, A. J., Grant, S. B., Neal, W. S., Burcu, F. G., Ertekin, T., Duane, H. S.** *Enhanced Coal Bed Methane Recovery and CO₂ Sequestration.* Settembre 2004.
- [68]. **Liu, Y.,** *Comprehensive review of CO₂ geological storage.* Febbraio 2024.
- [69]. **Kammer, R.** *A Review of the Safety Record of CO₂ Pipelines in the United States.* Great Plains Institute. Agosto 2024.

- [70]. **Gholami, R., Raza, A., Iglauer, S.** *Leakage risk assessment of a CO₂ storage site: A review.* Dicembre 2021.
- [71]. **Unione Europea.** *Direttiva 2009/31/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 23 aprile 2009 relativa allo stoccaggio geologico di biossido di carbonio e recante modifica della direttiva 85/337/CEE del Consiglio, delle direttive 2000/60/CE, 2001/80/CE, 2004/35/CE, 2006/12/CE, 2008/1/CE e del regolamento (CE) n. 1013/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio.* Gazzetta ufficiale dell'Unione europea. Aprile 2009. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/ALL/?uri=CELEX%3A32009L0031> Ultimo accesso novembre 2024.
- [72]. **NASA Climate News.** *Land ecosystems are becoming less efficient at absorbing carbon dioxide.* <https://climate.nasa.gov/news/3057/land-ecosystems-are-becoming-less-efficient-at-absorbing-carbon-dioxide/>. Ultimo accesso novembre 2024.
- [73]. **Chimica Oline.** *Fotosintesi Clorofilliana.* <https://www.chimica-online.it/biologia/fotosintesi-clorofilliana.html>. Ultimo accesso novembre 2024.
- [74]. **MOLEMAB.** *Chi pianta un albero mette radici nel domani.* https://www.molemab.com/wp-content/uploads/ebook/molemab_green.pdf. Ultimo accesso novembre 2024.
- [75]. **Luis, P.** *Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario.* Febbraio 2015.
- [76]. **Chemical Book.** *Monoethanolamine.* https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1218589.htm. Ultimo accesso dicembre 2024.
- [77]. **Il Sole 24 Ore.** *Cambio Dollaro USA.* <https://mercati.ilsole24ore.com/tassi-e-valute/valute/contro-euro/cambio/EURUS.FX> Ultimo accesso 3 gennaio 2025.
- [78]. **Rivera, R.,** *Technologies for Removing Carbon Dioxide from RNG.* Settembre 2020.
- [79]. **Studio Madera.it** *Costo terreni edificabili al metro quadro per regione* <https://www.studiomadera.it/news/529-costo-terreni-2>. Ultimo accesso gennaio 2025.
- [80]. **Vivai Mola della Badia** *Betulla* <https://vivaimdb.it/products/betula-pendula-betulla-bianca-vaso-18-cm>. Ultimo accesso gennaio 2025.

- [81]. **Provincia di Imperia**, *Prezzario 2024 - Scavo eseguito con miniescavatore, comprensivo di tutte le operazioni accessorie.*
https://www.provincia.imperia.it/sites/default/files/allegati/news/ElencoPrezziAgg_marzo_2024.pdf. Ultimo accesso gennaio 2025
- [82]. **Homedeal**. *Costo Impianto di Irrigazione*
<https://www.homedeal.it/giardinieri/costo-impianto-irrigazione/> . Ultimo accesso gennaio 2025
- [83]. **Cronoshare**. *Quanto costa la manutenzione di un giardino?*
<https://www.cronoshare.it/quanto-costa/manutenzione-giardino> . Ultimo accesso gennaio 2025
- [84]. **Marcigaglia Constructions S.p.A.** *Giardino: quanta acqua serve per irrigare prato, piante e siepi?* <https://www.marcigaglia.it/giardino-quanta-acqua-serve-per-irrigare-prato-piante-e-siepi/> . Ultimo accesso gennaio 2025.
- [85]. **QuiFinanza**. *Quanto costa l'acqua al metro cubo.*
<https://quifinanza.it/info-utili/video/quanto-costa-acqua/747632/> Ultimo accesso gennaio 2025.