

POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Ingegneria Energetica

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare

Tesi di Laurea Magistrale



Celle a carbonati fusi per la cattura della CO₂ da impianti di grossa taglia ed utilizzo della CO₂ come reagente nel processo di produzione di policarbonati

Relatore

Prof. Massimo Santarelli

Candidato

Federico Pino

Marzo 2018

ABSTRACT

Lo studio delle celle a combustibile, sempre più frequentemente associato al concetto di poli-generazione, sta riscuotendo un crescente interesse nell'ambito industriale, favorito dalla grande flessibilità e applicabilità. La finalità del lavoro di tesi è lo sviluppo di una analisi di fattibilità, economica ed impiantistica, circa l'installazione, nell'ambito del ciclo di produzione industriale delle centrali termoelettriche di grande potenza già esistenti, di sistemi elettrochimici detti celle a combustibile, col fine di ridurre il volume delle emissioni di biossido di carbonio o CO₂ prodotte su scala nazionale, mediante il processo comunemente detto Carbon Capture & Storage o CCS mediante l'utilizzo di celle a combustibile operanti come separatori di CO₂ che ne consentano la rimozione ed il successivo stoccaggio o utilizzo. È inoltre sviluppata una analisi delle sostanze derivate prodotte dal processo elettrochimico, che possono essere di notevole interesse in ambito chimico-industriale ponendo particolare attenzione a materiali di matrice polimerica.

Sommario

1. Introduzione.....	5
2. Gas ad effetto serra.....	7
3. Tecnologie per la cattura della CO ₂	13
3.1. Separazione della CO ₂ post-combustione	18
3.2. Tecnologie di cattura della CO ₂ alternative	23
4. Celle a combustibile a carbonati fusi	26
4.1. Principi di funzionamento di una MCFC	27
4.2. Materiali costruttivi.....	30
4.3. Flessibilità dei combustibili.....	32
4.4. Applicazioni	36
4.5. Costi specifici	37
4.6. Applicazioni alternative: separazione della CO ₂	38
5. Parco energetico italiano	40
6. Simulazione.....	49
7. Risultati e considerazioni	55
7.1. Materiali da costruzione.....	63
7.2. Aggregati di carbonati	65
7.3. Produzione di metanolo	67
7.4. Produzione di syngas	69
7.5. Produzione di metano	71
7.6. Produzione di polimeri.....	73
7.6.1. CO ₂ come reagente nella produzione di carbonati organici.....	76
7.6.2. Proprietà fisico-chimiche dei policarbonati a base CO ₂	79
7.6.3. Principali parametri che influenzano le proprietà fisico-chimiche	80
7.6.4. Principali processi per l'ottimizzazione delle proprietà dei polimeri a base CO ₂	84
8. Considerazioni finali.....	86
9. Possibili scenari	87
9. Bibliografia	91

1. Introduzione

Anno dopo anno, l'aumento costante delle emissioni globali di CO₂, tra i principali responsabili delle criticità ambientali odierne, ha attirato a sé l'attenzione di tutto il mondo. È stato stimato il contenuto di CO₂ in atmosfera e attualmente esso si aggira attorno alle 750 miliardi di tonnellate, considerando che il ciclo naturale del carbonio costituisce circa 180 miliardi di tonnellate ogni anno. L'ammontare della CO₂ emessa dalle attività antropiche è quantificabile in 7 miliardi di tonnellate, eccedente per il 3.9% il ciclo naturale del carbonio. Questo risultato allarmante, è il risultato congiunto delle politiche economiche odierne, il cui risultato è talmente grave tanto da innescare processi irreversibili. Risulta dunque fondamentale, ridurre la quantità di agenti inquinanti emessi per soddisfare il fabbisogno globale di energia, nonostante questo sia in costante aumento, spinto dalle nuove economie nascenti.

È necessario dunque, per raggiungere tale obiettivo, introdurre misure correttive che siano tecnologicamente disponibili, economicamente competitive e che rispettino il più possibile l'ambiente.

Attualmente, i principali impianti termici per la produzione di energia elettrica sfruttano come combustibili materiali di origine fossile, quali carbone e gas naturale. Allo stato dell'arte odierno, l'efficienza termica di un impianto tradizionale a carbone si aggira intorno al 43%, e anche nel caso dei più moderni impianti ultra-super critici, non si hanno particolari variazioni, a causa delle grandi perdite per irreversibilità che si generano durante il processo produttivo. Considerando invece, una centrale a gas naturale tradizionale, anche nei più moderni impianti a ciclo combinato, l'efficienza è prossima al 60%. Nonostante l'uso del gas naturale stia divenendo sempre più predominante rispetto a carbone, per via del suo basso "contenuto" di CO₂, le emissioni specifiche di un impianto a ciclo combinato (NGCC's) non sono comunque trascurabili; generalmente queste variano da 300 a 500 kg/MWh, valore decisamente inferiori ai quelli ottenibili nel caso di un IGCC che si aggirano intorno ai 750-900 kg/MWh.

Le efficienze ottenibili con la tecnologia attuale sono di gran lunga superiori a quelle ottenibili due decenni fa, ma tuttavia, non sono sufficienti per garantire una riduzione delle emissioni tale da generare una inversione, o quanto meno, limitare il tasso di aumento delle emissioni di origine antropica.

Nonostante le previsioni dell'International Energy Agency (IEA) indicino che l'efficienza di un NGCC dovrebbe aumentare nel prossimo futuro, oltrepassando il valore attuale di circa 60% fino al 64% nel 2020, è necessario sviluppare dei sistemi atti a ridurre drasticamente le emissioni di CO₂.

In questo ambito, si stanno sviluppando molteplici processi atti alla separazione e confinamento della CO₂ prodotta da impianti termici. Tale tecnologia, conosciuta come CCS o Carbon Capture & Storage, risulta dunque fondamentale per una riduzione più profonda delle emissioni di anidride carbonica.

2. Gas ad effetto serra

Gran parte dei gas responsabili del surriscaldamento globale, il cosiddetto effetto serra, sono il risultato sia di processi naturali sia di processi antropogenici, altri invece derivano esclusivamente da processi industriali.

Su scala globale, i principali GHG's di origine antropogenica possono essere riassunti in:

- **Diossido di carbonio** (CO₂) – data la sua distribuzione prevalente nell'atmosfera è considerato come il gas ad effetto serra di riferimento. È un costituente proprio dell'atmosfera stessa ed è prodotto principalmente da processi industriali e dal trasporto, oltre che da processi naturali.
- **Metano** (CH₄) – in maggior parte derivante da processi naturali di decomposizione anaerobica.
- **Diossido di azoto** (N₂O) – l'origine degli ossidi di azoto può essere dovuta sia a processi naturali che processi umani. Molti processi industriali, come la combustione per la produzione di potenza, incenerimento, produzione ed uso di fertilizzanti sono i maggiori responsabili dell'emissione di questo gas ad effetto serra.
- **FluoroCloroCarburi** (CFC's) – costituiscono gli inquinanti più dannosi in termini di gas ad effetto serra e riduzione dell'ozono atmosferico. Generalmente utilizzati in processi industriali quali, ad esempio, come agenti porofori nella preparazione di materie plastiche espansive, come agenti refrigeranti o come propellenti per aerosol. Sono ritenuti in parte responsabili della riduzione dello strato di ozono presente nella stratosfera.

Le variazioni temporale delle concentrazioni dei GHG's sono illustrato nella Figura 1.1.

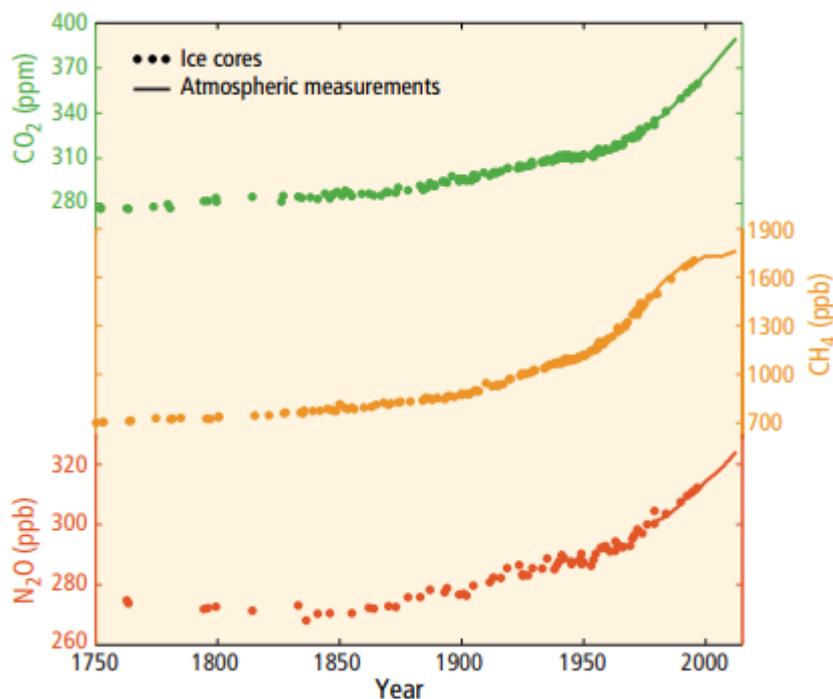


Figura 1.1 | Andamento temporale delle concentrazioni in atmosfera di GHG.
 Gli inquinanti rappresentati sono: CO₂ (in verde), CH₄ (in arancione) e N₂O (in rosso).
 Fonte: IPCC 2015

Analizzando il trend evolutivo delle emissioni di GHG's di origine antropica, si osserva come questi abbiano subito un drastico aumento sin dal periodo pre-industriale, spinti dalla crescita economica e demografica. Anno dopo anno, il tasso di aumento delle emissioni è aumentato esponenzialmente, raggiungendo il suo picco nella decade scorsa. L'incremento indiscriminato delle emissioni di anidride carbonica, metano e ossidi di azoto ha portato le concentrazioni in atmosfera di tali inquinanti a livelli più alti degli ultimi 800000 anni, innescando un mutamento climatico senza precedenti. L'alterazione del bilancio energetico della Terra è la diretta conseguenza di tale cambiamento. L'effetto di tale perturbazione è quantificabile mediante un parametro di tipo radiativo, detto radiative forcing. A valori di radiative forcing maggiori di zero consegue un riscaldamento vicino alla superficie terrestre, viceversa ad un raffreddamento. Tale parametro è quantificabile mediante osservazioni in-situ ed a distanza e mediante modelli numerici.

L'andamento temporale del "radiative forcing" durante il periodo 1750-2011 è illustrato nella Figura 1.2.

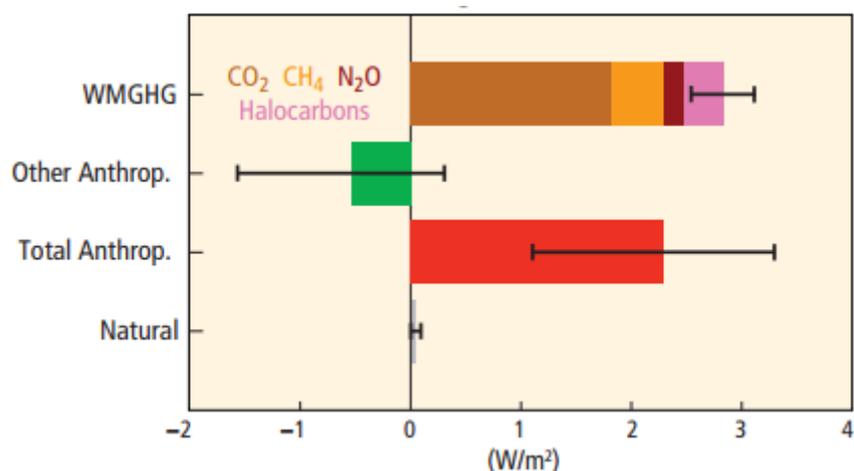


Figura 1.2 | Le barre rappresentano le differenti componenti che compongono la "radiative forcing" nel caso di: GHG's ben miscelati(WMGHG), altri forcing di origine antropogenica (sono inclusi gli aerosol, variazioni dell'ozono, ecc.), forcing antropogenico totale e forcing naturale (includono gli effetti di tipo solare e vulcanico). Le barre di errore indicano l'incertezza della misurazione, che va dal 5 al 95%. Fonte: IPCC 2015

L'effetto complessivo delle emissioni antropogeniche è, rispetto al 1750, pari a 2.3 W/m², in un range di incertezza che va da 1.1 a 3.3 W/m², corrispondente al valore di CO₂ equivalente di 430 ppm.

Risulta dunque necessario, al fine di preservare l'ambiente e mitigare gli effetti indotti dai cambiamenti climatici, agire in modo deciso ed unidirezionale. È necessario tuttavia, avere per chiaro quale componente dei GHG's antropogenici è predominante rispetto alle altre, in modo da poter attuare procedure direzionate. Il grafico seguente, illustra il contributo in percentuale dei singoli inquinanti.

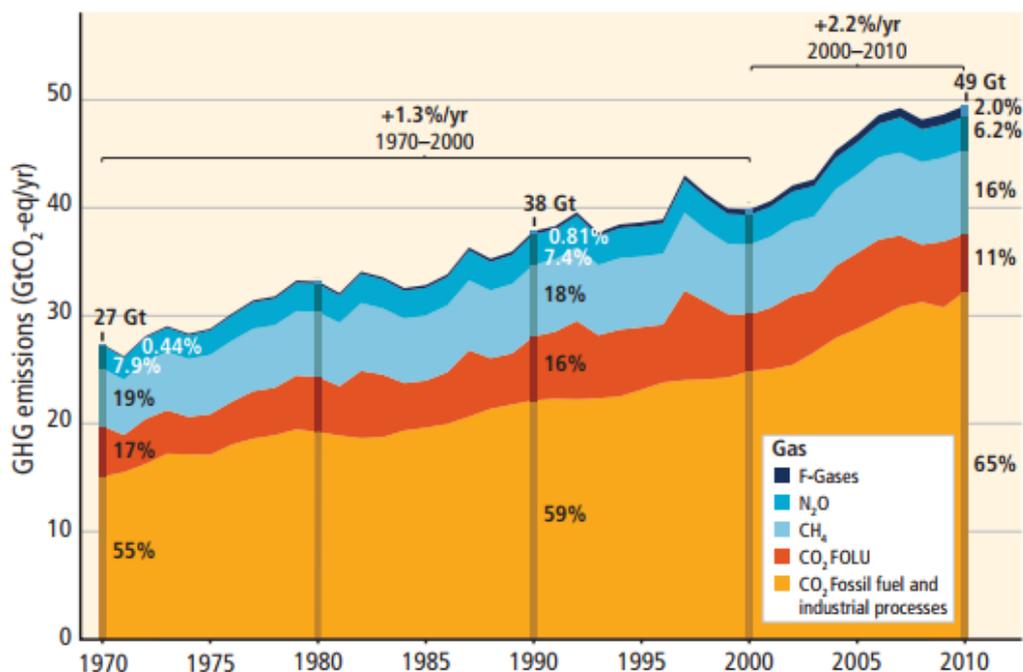


Figura 1.3 | Emissioni totali annuali di gas ad effetto serra, GHG's, espressi in giga-tonnellate equivalenti di CO₂ anno, nel periodo 1750-2010, per singolo inquinante: CO₂ da combustibile fossile e processi industriali, CO₂ da residui forestali o altri usi (FOLU), metano (CH₄), di-ossido di azoto (N₂O), gas fluorurati (F-gases).
Fonte: IPCC 2015

L'effetto della componente CO₂ risulta dunque predominante rispetto alle altre, che nonostante ricoprano un ruolo in primo piano, incidono per circa 1/3 sul totale. È necessario tuttavia, prima di attuare procedure e meccanismi atti alla riduzione delle emissioni, conoscere più approfonditamente l'origine dei singoli inquinanti, poiché fortemente condizionata dal contesto economico.

Ogni settore economico infatti, è responsabile della produzione di determinate quantità di inquinanti, ed è fondamentale essere a conoscenza della loro distribuzione. Nella Figura 1.4, è rappresentata in modo grafico la distribuzione delle emissioni in base al settore economico al 2010.

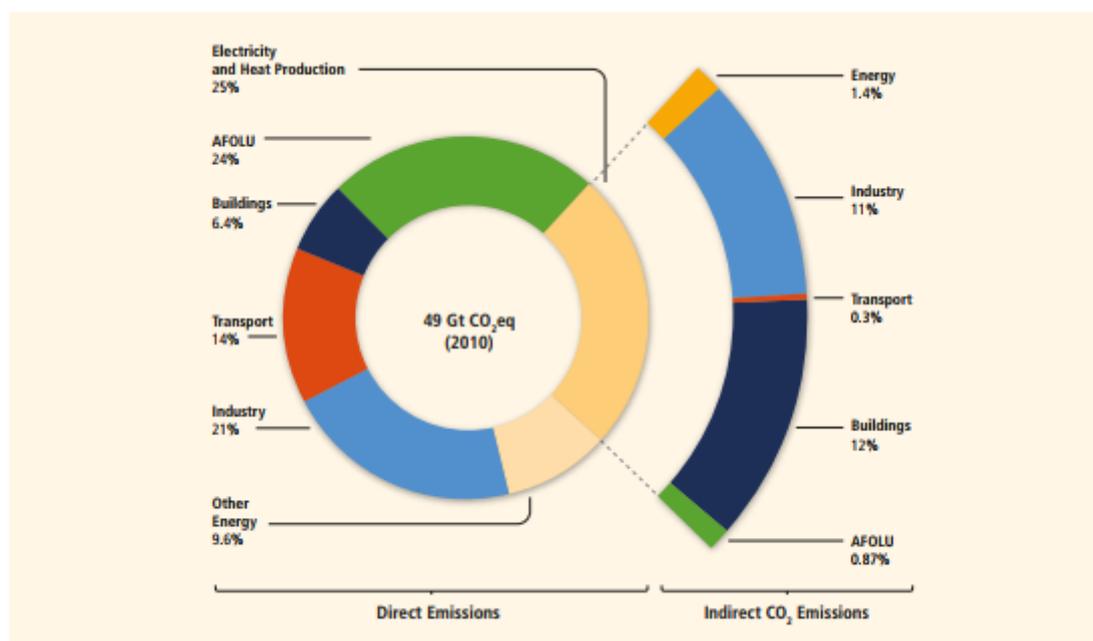


Figure 1.4 | Emissioni gas ad effetto serra di origine antropogenica, espresse in giga-tonnellate equivalenti di CO₂, suddivise in base ai settori economici, al 2010. Fonte: IPCC 2015

Dal precedente grafico si evince che il settore con la più alta incidenza sul bilancio globale dei gas ad effetto serra sia quello dell'energia e della produzione di calore. Il settore dell'energia infatti, ricopre il ruolo di principale produttore di CO₂, considerando soprattutto che oggi la maggior parte degli impianti di produzione utilizzano combustibile fossile. Attualmente nel mondo, oltre 10 miliardi di tonnellate di CO₂ all'anno emesse provengono da impianti per la generazione di potenza.

Nonostante siano già in attive politiche volte a ridurre l'uso del combustibile fossile e ad aumentare la produzione di energia da risorse naturali, i combustibili fossili, tra cui il carbone, saranno per il prossimo futuro la fonte primaria di energia per tutto il mondo.

Il carbone, in particolare, per il suo minor costo rispetto al gas naturale ed al petrolio e per la sua facile reperibilità, ricoprirà un ruolo chiave per il soddisfacimento del fabbisogno energetico globale.

Nello scenario futuro, in cui le richieste di energia saranno in costante aumento, e le leggi per le emissioni di CO₂ più stringenti, la riduzione delle emissioni mediante sistemi di cattura e stoccaggio della CO₂ (CCS – Carbon Capture and Storage) sarà fondamentale,

correlato ad un miglioramento delle efficienze di produzione ed ad una migliore conservazione dell'energia stessa, al fine di raggiungere gli ambiziosi obiettivi promossi dal protocollo di Kyoto e per la mitigazione dei cambiamenti climatici.

Fortunatamente, oggi i sistemi per la cattura della CO₂ trovano facile applicazione nell'ambito dei grandi impianti, poiché la tecnologia si è sviluppata nel settore industriale e non nell'ambito delle piccole e medie applicazioni.

3. Tecnologie per la cattura della CO₂

In questo capitolo verranno brevemente discusse tutte le tecnologie commercialmente disponibili che possono essere utilizzate, all'interno di impianti per la produzione di potenza alimentati a combustibili fossili, per la separazione e la cattura della CO₂.

Generalmente, il fattore di emissione di CO₂ (CO₂/KWh) è, a parità di tipologia di combustibile utilizzato (combustibile fossile solido-liquido-gassoso) e tecnologia utilizzata, inversamente correlato all'efficienza totale dell'impianto. Innumerevoli studi sono stati svolti al fine di migliorare l'efficienza degli impianti, tuttavia, a causa della complessità e dell'insostenibilità economica, spesso non è possibile avere miglioramenti sensibili del rendimento complessivo.

Non potendo dunque intervenire in maniera incisiva sull'efficienza, risulta dunque chiaro come le tecnologie che operano sulla separazione e cattura della CO₂, risultino una soluzione più facilmente implementabile, capace di ridurre in modo sensibile le emissioni di anidride carbonica nel breve termine.

Le tecnologie CCS, attualmente disponibili in commercio, possono essere classificate in tre differenti famiglie:

- **Oxy-combustion** – La tecnologia basata sulla combustione di ossigeno puro può essere facilmente descritta: l'agente comburente, che comunemente è l'aria, viene sostituito da ossigeno puro (fino al 97% di purezza), al fine di facilitare la fattura della CO₂ in quanto maggiormente concentrata (una piccola quantità di azoto e argon sono comunque presenti nei gas esausti in quanto non è possibile attualmente avere ossigeno puro al 100%).

Tale tecnologia, generalmente applicata ad impianti a carbone polverizzato, prevede che il combustibile reagisca in un ambiente fortemente ricco di ossigeno, utilizzando ossigeno puro diluito con CO₂ ricircolata. Il funzionamento di una

caldaia a gas ad ossigeno con ricircolo è sostanzialmente la stessa di una caldaia a gas, fatta eccezione per il fatto che il gas di scarico riciclato sostituisce i flussi di aria primaria e secondaria.

In queste condizioni, i prodotti principali della combustione sono H₂O e CO₂, dove quest'ultimo è maggiore, maggiore è il rapporto di riciclo del gas di combustione. La CO₂ viene successivamente separata dal flusso di gas esausto facendo condensare l'acqua.

Uno schema semplificato è rappresentato nella Figura 2.1.

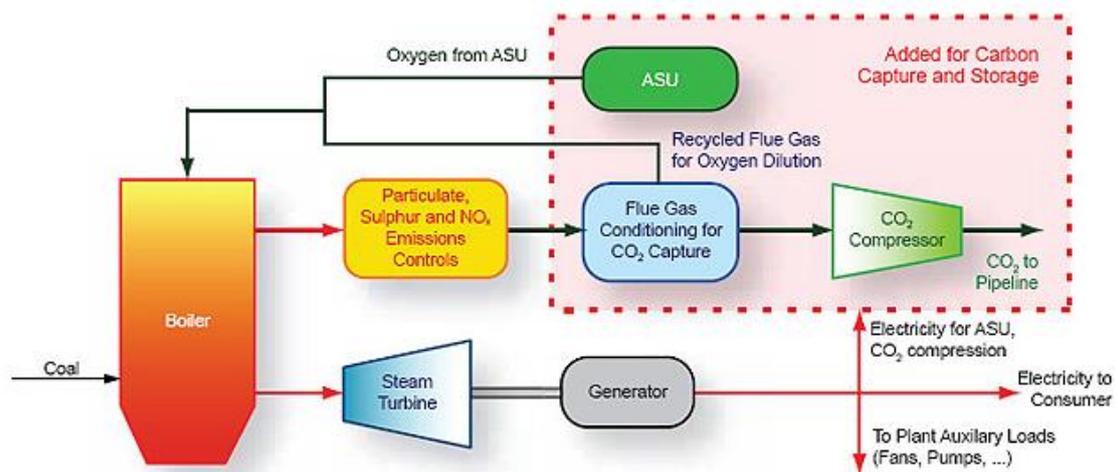


Figure 2.1 | Schema a blocchi semplificato di un impianto di generazione di potenza con cattura per combustione ad ossigeno. Fonte: <https://hub.globalccsinstitute.com/publications/strategic-analysis-global-status-carbon-capture-storage-report-2/3-oxygen-combustion>

Le complessità di tale tecnologia sono legate al design ed alla fabbricazione dei combustori e delle camere di combustione stesse, in quanto, utilizzando come comburente ossigeno puro, la temperatura di fiamma è sensibilmente maggiore (generalmente per ovviare a tale criticità si usa ricircolare parte dei gas esausti al fine di ridurre la temperatura di fiamma).

Si deve tenere in considerazione, tuttavia, che la produzione di idrogeno puro, necessario per questa tecnologia, richiede un processo fortemente energivoro.

L'efficienza netta dell'impianto è approssimativamente minore del 10-12% rispetto ad un impianto, con stessa taglia e condizioni operative, che utilizza aria come comburente e privo di sistema per la cattura della CO₂. Si ha inoltre, oltre alla riduzione dell'efficienza complessiva, un aumento del costo specifico dell'energia elettrica prodotta (LCOE - Levelized Cost Of Electricity) dovuta all'unità ASU (maggiori costi di investimento e riduzione della potenza netta).

- **Cattura pre-combustione** – Questa tecnologia risolve il problema della separazione del “carbonio”, ad uno stadio anteriore alla combustione. Il processo di cattura pre-combustione comprende solitamente un primo stadio di reazione durante il quale viene prodotta una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, detta syngas, a partire da un combustibile primario.

È possibile distinguere due procedimenti differenti:

- ❖ *Steam reforming* – il combustibile primario viene fatto reagire in presenza di vapore.
- ❖ *Partial Oxidation o Gassification* – il combustibile primario viene fatto reagire in presenza di ossigeno.

Successivamente, la CO ottenuta reagisce con del vapore in un reattore catalitico, detto “Shift Converter”, affinché venga trasformato in CO₂ ed idrogeno. La CO₂ è dunque separata dalla miscela ottenuta e l'idrogeno utilizzato come combustibile in un impianto a ciclo combinato con turbina a gas. La concentrazione di CO₂ all'ingresso dello stadio di separazione CO₂/H₂ varia dal 15% al 60%, ad una pressione tipicamente di 2-7 MPa.

La cattura in pre-combustione è un processo applicabile, in linea teorica, a qualunque tipo di combustibile, sia esso carbone, greggio o gas naturale.

Questo sistema introduce dei radicali cambiamenti della fase di progettazione dell'impianto, sebbene gran parte di queste tecnologie siano già state testate nell'industria dell'ammoniaca.

Uno schema semplificato del processo è rappresentato nella Figura 2.2.

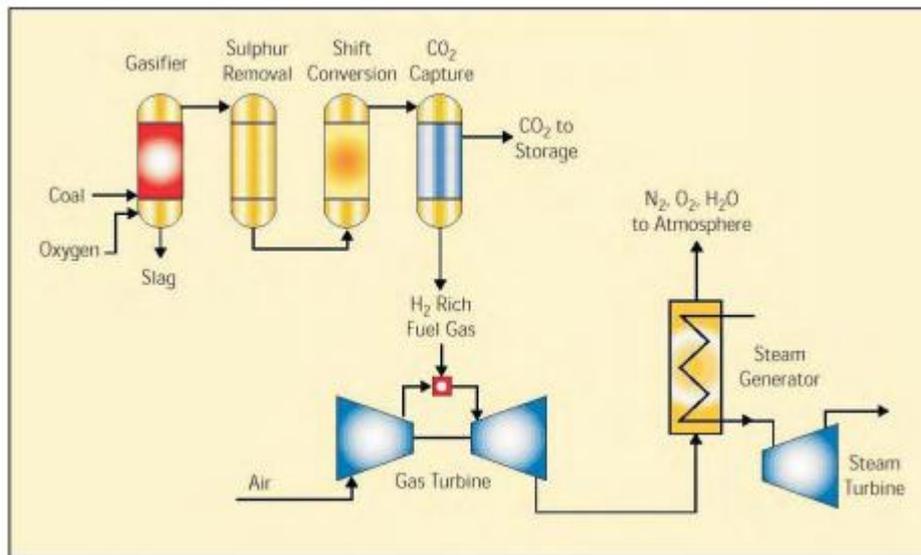


Figure 2.2 | Schema a blocchi semplificato di un impianto di generazione di potenza IGCC con cattura della CO₂ pre-combustione.

Fonte: https://nachhaltigwirtschaften.at/resources/iea_pdf/css_put_carbon_back.pdf

Analogamente a quanto visto per la cattura mediante combustione con idrogeno, tuttavia, il processo della cattura della CO₂ pre-combustione richiede ingenti quantità di energia. Si ha dunque, una riduzione significativa dell'efficienza complessiva dell'impianto, stimabile in circa il 8-10% rispetto ad un impianto analogo ma privo di CCS.

- **Cattura post-combustione** – La CO₂ costituisce solamente una piccola quota del gas esausto emesso in atmosfera da una centrale di potenza. Gli altri gas, ossidi di azoto, ossigeno e vapore acqueo, costituiscono la quota prevalente. Risulta dunque impossibile poter stoccare l'intero flusso di gas esausto poiché gli enormi volumi richiederebbero immensi spazi per lo stoccaggio e costi proibitivi per la fase di compressione. È quindi necessario, affinché tale tecnologia sia economicamente e logisticamente sostenibile e competitiva, separare la CO₂ dai flussi di gas e successivamente stoccarla.

La concentrazione di CO₂, nei gas prodotti dalla combustione, è funzione del tipo di centrale considerato, tuttavia tale sistema di cattura è applicabile a qualunque tipologia di impianto, considerando però i differenti costi dovuti alle diverse impurità dei fumi. La tabella 1, illustra le concentrazioni di CO₂ medie in base al tipo di impianto.

	Concentrazione della CO ₂ nei gas di scarico, vol %
Carbone polverizzato	14
IGCC	9
NGCC	4

Poiché nel presente lavoro di tesi verranno presi in considerazione impianti che utilizzano gas naturale come combustibile, particolare attenzione verrà posta nella seguente sezione ai processi di cattura della CO₂ post-combustione. Tale scelta è dovuta a motivi di carattere principalmente economico-energetici, in quanto la cattura post-combustione nell'ambito degli impianti a gas naturale garantisce le efficienze più elevate.

3.1. Separazione della CO₂ post-combustione

Molteplici sono i processi possono essere utilizzati ai fini della separazione della CO₂, costituente i gas esausti del processo produttivo. Ognuno di essi si basa un processo che può essere:

- Assorbimento, fisico o chimico
- Adsorbimento,
- Separazione mediante membrane,
- Separazione criogenica.

Ognuno di queste tecnologie, differisce l'una dall'altra sia in termini metodologici sia in termini di sviluppo. Nei seguenti paragrafi, verranno illustrate le principali proprietà processuali che caratterizzano le differenti tecnologie.

Assorbimento – Quando si considera la separazione della CO₂ mediante assorbimento, ci si riferisce a processi che prevedono la dissoluzione delle molecole di CO₂ in una soluzione liquida. La differenza sostanziale tra assorbimento di tipo fisico e chimico è legata principalmente alla natura del solvente utilizzato. Nel caso di assorbimento fisico, la forza promotrice della separazione in tale processo è la pressione parziale della CO₂. A causa delle ridotte concentrazioni della CO₂ nei gas esausti prodotti (generalmente inferiori al 15%vol), è necessario uno step aggiuntivo di pressurizzazione. Ciò rende tale applicazione poco attraente a causa degli ingenti costi. L'utilizzo di solventi chimici, invece, migliora la dissoluzione della CO₂ rispetto all'uso di solventi fisici. Attualmente, il solvente più utilizzato è una soluzione acquosa di monoetanolamina (MEA). La figura 3.1, illustra una rappresentazione schematica del processo di cattura della CO₂ mediante assorbimento chimico con ammine.

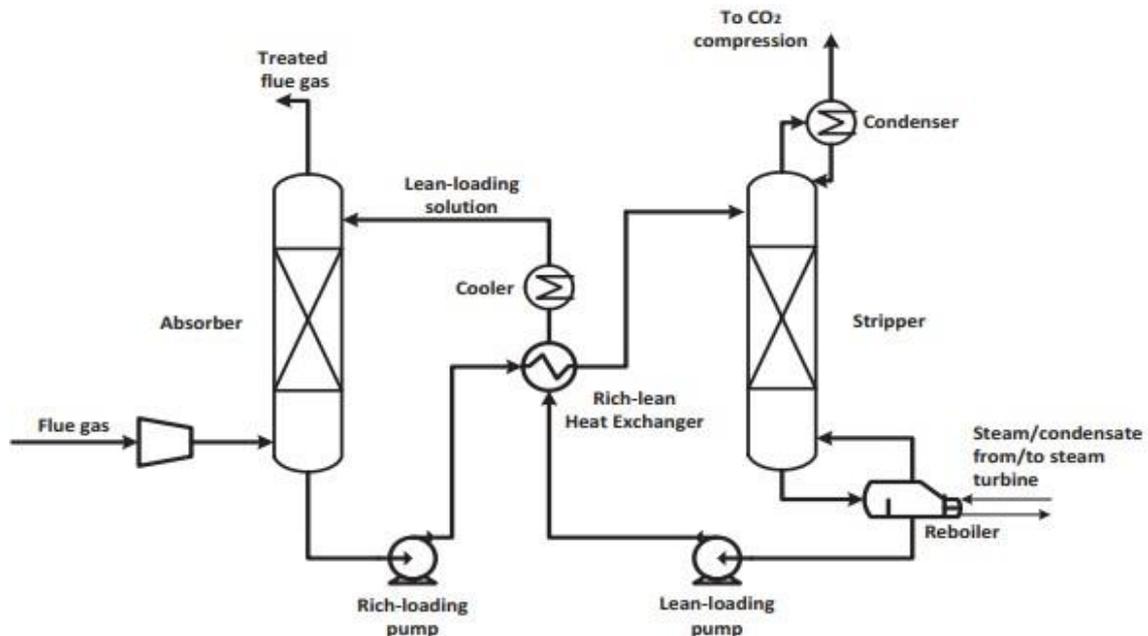


Figure 3.1 | Rappresentazione schematica del processo di cattura della CO₂ mediante scrubbing con ammine. Fonte: *A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants* Yuan Wang, Li Zhaoa, Alexander Otto, Martin Robinius, Detlef Stolten,

In tale processo, la CO₂ contenuta nel gas di scarico entra nella sezione inferiore nell'assorbitore, fluendo verso l'alto mentre la soluzione di solvente scende verso il basso in contro corrente. Durante l'interazione tra i due flussi, una parte della CO₂ viene assorbita dalla soluzione amminica. La soluzione ad alto contenuto di CO₂, comunemente detta a carico elevato, viene pompata dallo scrubber verso lo stripper. All'interno dello stripper, avviene il processo di rigenerazione del solvente. Il flusso ricco di CO₂ fluisce dal basso verso l'alto in controcorrente con un flusso a basso contenuto di CO₂ e vapore. Il calore fornito dal vapore permette la rottura dei legami tra CO₂, che viene trasportata via dal vapore stesso, e solvente. Il vapore viene infine inviato ad un condensatore, generando un flusso di CO₂ di elevata purezza (circa 99%), mentre la soluzione amminica viene ricircolata.

Gli svantaggio di tale tecnologia, sono le elevate quantità di energia necessarie alla rigenerazione del solvente, che inducono, a valle dell'impianto di produzione, una riduzione dell'efficienza dell'8-13% e quindi, un aumento consistente del prezzo di

energia prodotta (anche oltre il 40%).

Adsorbimento – Parallelamente opposto all'assorbimento, l'adsorbimento della CO₂ avviene grazie all'interazione delle molecole gassose con la superficie di un altro materiale, come ad esempio le zeoliti 13X. I processi di adsorbimento avvengono attraverso interazioni di tipo Van der Waals, nel caso di adsorbimento fisico, o attraverso legami covalenti, nel caso di adsorbimento chimico. Generalmente, il gas di scarico fluisce sopra un letto fluido in cui è presente il materiale adsorbente. La CO₂ scorrendo, viene adsorbita dalla superficie del materiale. In seguito, la rigenerazione del letto adsorbente avviene mediante riduzione della pressione parziale del gas o mediante l'aumento della temperatura, per favorire la liberazione della CO₂ adsorbita. Durante il processo di rigenerazione, il gas di scarico non fluisce più sul materiale ma è deviato su un secondo letto in parallelo, generando così un ciclo di adsorbimento continuo. Uno dei vantaggi dell'adsorbimento mediante matrici solide è la ridotta energia necessaria per la rigenerazione, grazie all'inferiore capacità termica dei solidi rispetto alle soluzioni acquose. L'utilizzo di vasta scala di tale tecnologia è tuttavia ancora incerto a causa degli elevati attriti tra le molecole ed i grandi volumi di sorbente necessari. Tali svantaggi, limitano questa tecnologia ad applicazioni dell'ordine dei kW.

Le altre tecnologie di cattura mediante l'uso di membrane o mediante criogenia, sono tuttora in fase di sviluppo, sebbene abbiano dimostrato la loro validità su piccola scala:

Separazione mediante membrane – Una tecnologia alternativa ai processi precedentemente descritti è la separazione mediante l'uso di membrane. Tali membrane si suddividono in tre categorie differenti: membrane ceramiche (inorganiche), membrane polimeriche (organiche) e membrane ibride. La tipologia del materiale costruttivo utilizzato influisce significativamente sulle proprietà fondamentali, ossia la

permeabilità e la selettività. Allo stato dell'arte attuale, le membrane polimeriche offrono i maggiori vantaggi in termini economici, in quanto la produzione di membrane di ampia superficie, necessaria per applicazioni su larga scala, è meno costosa. L'utilizzo di vasta scala, non è tuttavia competitivo quanto i processi di assorbimento chimico (MEA), in quanto il grado di cattura della CO₂ ottenibile è inferiore al 90%.

Una rappresentazione schematica del processo di separazione mediante membrane è illustrato nella seguente figura.

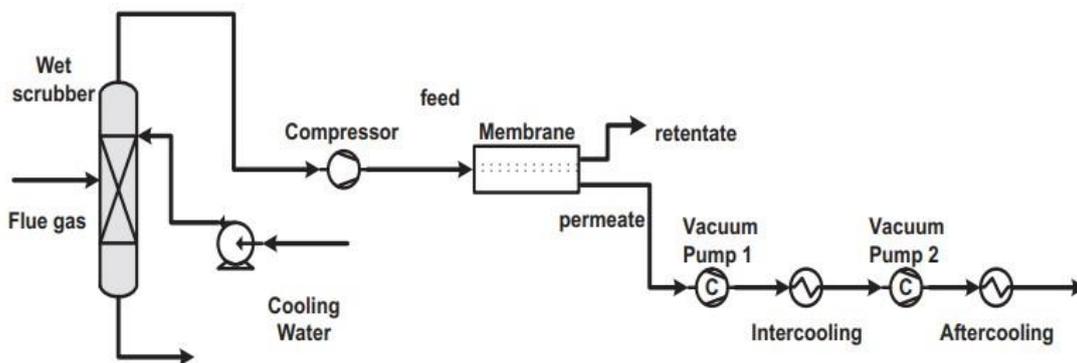


Figure 3.1 | Rappresentazione schematica del processo di cattura della CO₂ mediante membrane.. Fonte: A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants Yuan Wang, Li Zhaoa,, Alexander Ottoa, Martin Robinius, Detlef Stoltena,*

Separazione criogenica – Tutte le tecnologie presentate fino ad ora presentano una separazione della CO₂ allo stato gassoso a basse pressioni e temperatura ambiente. Nella separazione mediante criogenia, invece, la CO₂ viene raffreddata vicino alla temperatura di sublimazione, ossia tra i -100 ed i -135°C, facendo precipitare l'anidride carbonica in forma di solido. Successivamente viene pressurizzata e riscaldata al fine di ottenerne un liquido. Fondamentali sono la pressione e la temperatura a fine espansione, in quanto influiscono sul tasso di recupero della CO₂ (ad 1 atm e -135°C è circa il 99%).

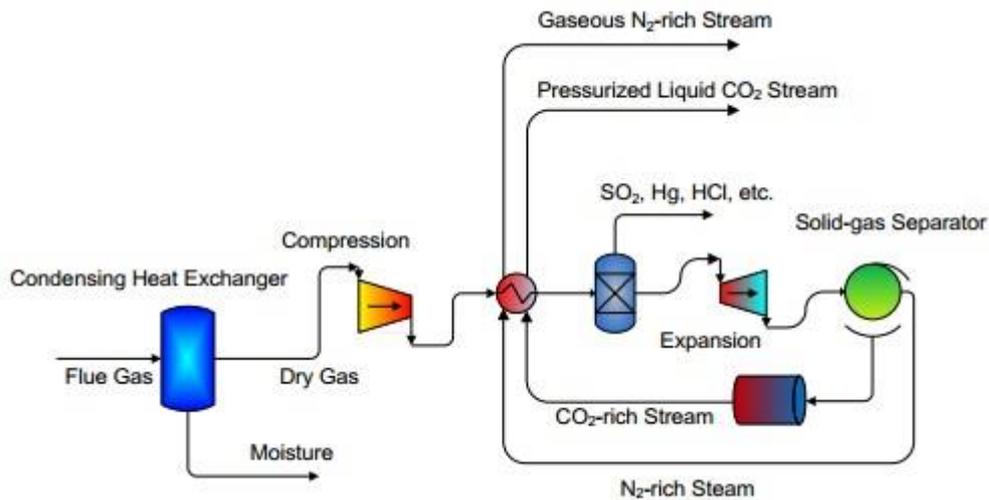


Figure 2.3 | Rappresentazione schematica del processo di cattura della CO₂ mediante criogenia. Fonte: Cryogenic CO₂ Capture to Control Climate Change Emissions Stephanie Burt, Andrew Baxter, Larry Baxter.

Molteplici sono dunque le tecnologie disponibili attualmente, e nel prossimo futuro, capaci di indurre una radicale riduzione delle emissioni, agendo direttamente sulla fonte. L'analisi è stata breve poiché l'intento era quello di presentare gli attuali competitor della tecnologia che verrà introdotta ed analizzata nel seguente capitolo. Bisogna tuttavia tenere a mente, che tutte le tecnologie viste, inducono un non trascurabile effetto negativo sul bilancio complessivo di energia dell'impianto, quantificabile in una ridotta produzione di potenza ed una riduzione del rendimento. Le classificheremo quindi, come tecnologie capaci di ridurre le emissioni di CO₂ in modo passivo. Esistono applicazioni capaci di ridurre la quantità di anidride carbonica emessa e contribuire in modo positivo al bilancio complessivo di un impianto?

3.2. Tecnologie di cattura della CO₂ alternative

Nell'ultimo capitolo, sono state illustrate le principali tecnologie che oggi, e nel prossimo futuro, contribuiranno in modo significativo alla riduzione delle emissioni di CO₂ derivante da processi industriali. Si è inoltre visto, di come tali tecnologie, sebbene presentino tassi di cattura molto elevati (fino al 99% nel caso del MEA), indicano in modo non trascurabile sul bilancio energetico complessivo, generando un aumento dei costi dell'energia. Un'alternativa, seppur ancora lontana da un utilizzo su larga scala, arriva dalle celle a combustibile. Le celle a combustibile sono reattori elettrochimici ad alta efficienza che convertono il potenziale chimico del combustibile direttamente in energia elettrica. Questa conversione avviene in totale assenza di combustione, riducendo fortemente l'impatto ambientale durante la produzione di energia e calore. Molteplici tipologie di celle a combustibile sono attualmente disponibili, e sono:

- SOFC (Solide Oxide Fuel Cell) – Celle a combustibile ad ossidi solidi, presentano temperatura di funzionamento elevate, tra gli 800°C ed i 1000°C. Il loro funzionamento è reso possibile grazie alla migrazione degli ioni ossigeno tra i due elettrodi.
- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) – Utilizzano una membrana polimerica come elettrolita. La temperatura di funzionamento è relativamente bassa, dagli 80°C ai 200°C. In questo caso, si osserva la migrazione di ioni idrogeno dal lato anodico a quello catodico.
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) – Si distinguono dalle altre tipologie di celle grazie all'utilizzo di sali fusi sospesi in una matrice ceramica come elettrolita. La temperatura di funzionamento è elevata, anche se inferiore a quelle ottenibili come le SOFC, in quanto è di circa 650°C.

Oltre alle tre tipologie presentate, vi sono tre ulteriori tipologie minori, rispettivamente: PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells), AFC (Alkaline Fuel Cell) e le DMFC (Direct Methanol Fuel cell).

Sebbene commercialmente sia disponibile un ampio range di scelte, l'unica tecnologia capace di separare la CO₂ presente all'interno di una miscela gassosa, risulta essere la cella a combustibile a carbonati fusi. Questa infatti, opera mediante la migrazione dal lato catodico a quello anodico di ioni carbonato. I carbonati, comunemente conosciuti come CO₃²⁻, possono essere prodotti facilmente al catodo grazie alla reazione tra CO₂ ed ossigeno. Entrambe le specie chimiche, sono presenti all'interno della miscela di gas ottenuta da un impianto di produzione di potenza. Per tali motivazioni, le MCFC possono essere utilizzate come separatori di CO₂. Generalmente, il design costruttivo più utilizzato prevede il collegamento della turbina di bassa pressione con il lato catodico della cella a combustibile. In questo modo, il flusso di scarico è "alleggerito" di una quota consistente di anidride carbonica, che viene concentrata nel flusso uscente dal lato anodico.

I vantaggi dell'utilizzo di celle a carbonati fusi non si limitano all'applicabilità in ambito industriale. Vediamo dunque, quali sono i vantaggi che porta con sé l'utilizzo di tali dispositivi:

- Fungono da concentratori di CO₂ riducendo le emissioni di anidride carbonica fino al 80%.
- Generano potenza elettrica, fornendo un contributo positivo al bilancio energetico complessivo del sito produttivo (fino al 20%)
- Riduzione dell'efficienza complessiva trascurabile rispetto alle tecnologie convenzionali.
- Operando a temperatura elevate, i flussi prodotti possono essere utilizzati in processi di recupero del calore.

Conoscere approfonditamente il funzionamento di tali dispositivi è dunque necessario, viste le potenzialità che possiedono, al fine di analizzare e comprendere l'effetto indotto dal loro utilizzo. Per questo fine, nelle seguenti sezioni verrà analizzata più nel dettaglio una cella a combustibile a carbonati fusi, illustrandone le principali caratteristiche costruttive e di funzionamento.

4. Celle a combustibile a carbonati fusi

Una cella a combustibile a carbonati fusi è un dispositivo elettrochimico capace di convertire l'energia chimica dei reagenti in energia elettrica. Generalmente, al fine di creare un dispositivo capace di produrre quantità di energia considerevole, innumerevoli celle sono impilate e connesse tra loro a formare un componente unico, denominato stack. L'uso di sali fusi come elettrolita in dispositivi energetici, come le celle in esame, risale a circa un secolo fa. Sebbene tale tecnologia sia conosciuta da molti anni, solamente negli ultimi decenni si è inserita commercialmente come prodotto maturo, tale da rappresentare il primo dispositivo capace di generare potenza dell'ordine dei MW. La membrana elettrolitica è costituita da un carbonato eutettico fuso, supportato da una matrice solida di alluminato di litio. I carbonati fusi, sono sali altamente conduttivi (1 S/cm a $T=650^\circ\text{C}$) e non tossici. L'elevata temperatura operativa, generalmente fissata a 650°C , è necessaria al fine di mantenere i carbonati allo stato liquido e consentire la produzione combinata di calore e potenza elettrica. Nelle seguenti sezioni, verranno illustrate caratteristiche proprie delle MCFC, che le rendono una tecnologia competitiva e promettente.

4.1. Principi di funzionamento di una MCFC

La figura 4.1, illustra chiaramente il funzionamento di ogni singola cella che costituisce una MCFC.

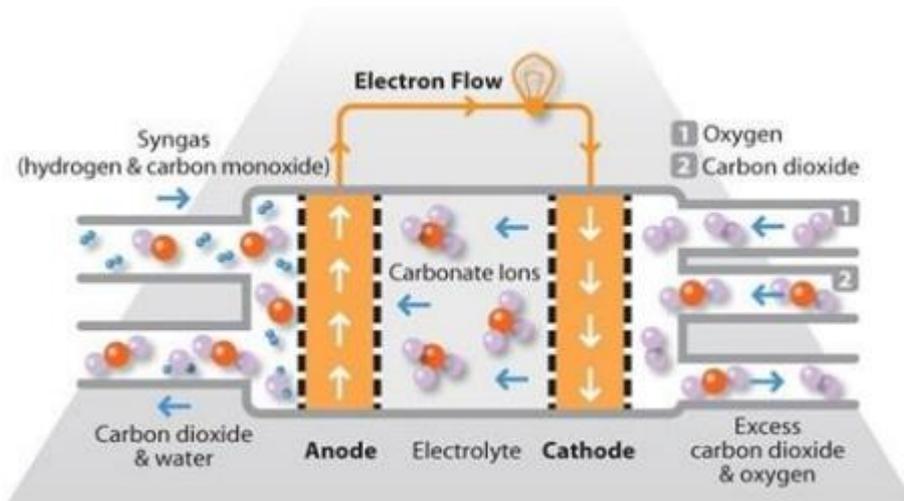
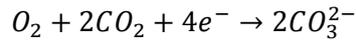


Figure 4.1 | Rappresentazione schematica di una MCFC durante il suo funzionamento.

Ogni singola cella, è costituita da un anodo ed un catodo, ossia il luogo dove i processi di conversione chimica avvengono. I due elettrodi, sono messi in connessione tra loro mediante la membrana elettrolitica, al fine di chiudere il circuito così formatosi. Ogni componente, ricopre un ruolo fondamentale al funzionamento.

Nei paragrafi seguenti, verranno analizzate le reazioni che avvengono in ciascun di essi, a fine di comprendere meglio i processi in atto:

- **Lato Catodico** – In questo sistema, la sostanza ossidante è sempre l'aria (contenente CO_2 , in quanto è costituente necessario della reazione). L'anidride carbonica viene infatti utilizzata come reagente: al catodo, la CO_2 viene consumata, insieme all'ossigeno, alla stessa velocità con cui viene rilasciata all'anodo.



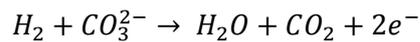
La reazione sopracitata, tuttavia, è una semplificazione della reale evoluzione della reazione in quanto, a causa dell'instabilità della molecola di O_2 in questi media, si ha la formazione di specie ridotte dell'ossigeno, O_2^- e O_2^{2-} .

In molti casi, la catena principale di reazioni è dovuta alla riduzione di superossidi:

- $O_2^- + 2CO_2 + 3e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$
- $O_2^{2-} + 2CO_2 + 2e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$

- **Lato Anodico** – Le specie chimiche che vengono ossidate all'anodo, ossia H_2 o miscele di $H_2 + CO_2$, sono il risultato di un processo di reforming o cracking termico di idrocarburi.

La reazione complessiva che avviene nel lato anodico può essere riassunta in:



Anche in questo caso, la reazione rappresentata è suddivisa in step differenti che coinvolgono l'idrogeno. Di seguito, verrà illustrato il meccanismo proposto da "Ang and Sammels (1980)", in quanto in letteratura vi sono molteplici controversie riguardanti quest'ultimo.

1. $H_2 \rightarrow 2H_{ads.}$
2. $H_{ads.} + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_2 + e^-$
3. $H_{ads.} + OH^- \rightarrow H_2O + e^-$

Ogni singola cella opera secondo i meccanismi appena visti, tuttavia affinché vi sia una produzione di energia accettabile in termini quantitativi è necessario connettere tra loro un numero elevato di celle. Uno stack MCFC infatti, è composto da una successione di singole celle, interconnesse tra loro mediante appositi componenti, detti piatti bipolari, che distribuiscono il combustibile e l'ossidante, oltre a connettere elettricamente il sistema così formatosi. Nella Figura 4.2 è rappresentata graficamente la configurazione planare delle suddette celle.

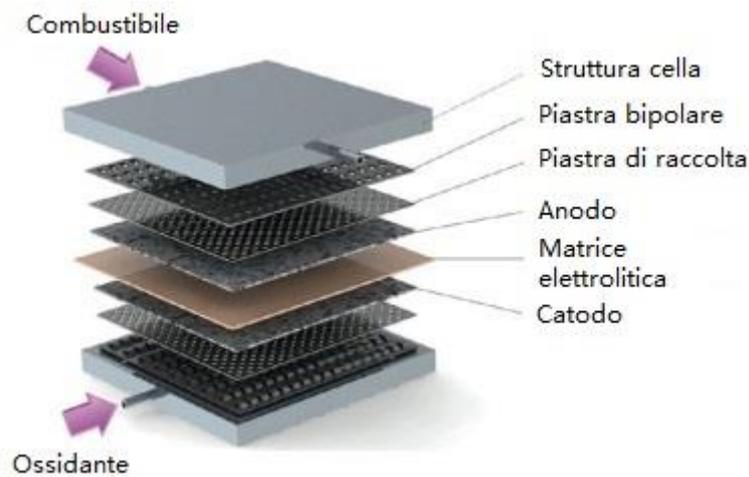


Figure 4.2 | Rappresentazione schematica di una MCFC in configurazione planare.
Fonte: Molten carbonate fuel cells M. Cassir, A. Mele'ndez-Ceballos, A. Ringuede', V. Lair

4.2. Materiali costruttivi

Membrana elettrolita

La membrana elettrolitica, oltre a separare fisicamente i due elettrodi, deve garantire sia una elevata conduzione ionica sia una stabilità chimica e meccanica. L'elettrolita infatti, deve essere selettivamente permeabile, in quanto deve consentire il passaggio dei soli ioni CO_3^{2-} dal catodo e anodo.

Attualmente, gli elettroliti convenzionalmente utilizzati sono costituiti da carbonato eutettico contenente carbonato di litio unito a carbonati alcali (sodio o potassio, o entrambi) (Li_2CO_3/K_2CO_3 (62/38 mol%) o Li_2CO_3/Na_2CO_3 (52/48 mol%)). Questi sono uniti tra loro mediante una matrice ceramica di alluminato di litio, un materiale chimicamente inerte e isolante di particelle insolubili nei carbonati liquidi. La struttura che al momento presenta la maggior stabilità della struttura cristallina è la γ - $LiAlO_2$, con una composizione in massa di circa il 55% di alluminato di litio e 45% di carbonato fuso. Spesso, l' γ - $LiAlO_2$ è miscelato ad altre strutture quali α - $LiAlO_2$, al fine di migliorare la sua resistenza agli stress termici.

Fattore limitante di tali strutture è la corrosività. La dissoluzione del catodo, generalmente costituito da ossido di nickel litiato, può portare alla formazione di media ossoacidi. La costruzione di un elettrolita efficiente è dunque tutt'altro che facile, in quanto è necessario garantire sia elevate prestazioni in termini di conduzione ionica, bassa viscosità e volatilità, oltre a garantire una adeguata resistenza alla corrosione. Una riduzione del contenuto di potassio o un aumento del contenuto di litio possono ridurne l'effetto penalizzante.

Catodo

Allo stato dell'arte, la gran parte dei catodi è costituito da materiale a base nickel, ossidato e litiato all'interno di un carbonato eutettico sotto un'atmosfera ossidante

(aria/CO₂). La struttura così ottenuta è l' $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, un semiconduttore di tipo-p. Le più recenti ricerche hanno come obiettivo la minimizzazione della solubilità del NiO, al fine di ridurre al minimo la formazione di nickel metallico, in quanto questo può causare il corto circuito tra i due elettrodi.

È possibile intervenire su questa proprietà agendo sulla natura dell'elettrolita, al fine di controllarne la solubilità. In alternativa, possono essere utilizzati additivi o ricoprendo il Ni attraverso film protettivi.

Anodo

Sin dallo sviluppo delle prime MCFC, l'anodo era costituito da una struttura porosa di nickel rinforzata con cromo o rame, sebbene in quantità ridotte (qualche %) al fine da aumentarne la stabilità strutturale.

L'anodo a base nickel è inoltre un eccellente catalizzatore, utile per la reazione detta "shift reaction" durante la quale si ha la conversione delle specie carboniose e dell'acqua in idrogeno; si ha inoltre il rilascio di elettroni con conseguente generazione di corrente elettrica. Grazie a questa caratteristica, la MCFC è in grado di operare sia in presenza di idrogeno puro sia con idrocarburi, producendo acqua all'anodo.

4.3. Flessibilità dei combustibili

I sistemi costituiti da MCFC, possono essere considerati tra i più flessibili, in termini di combustili utilizzabili, sia per applicazioni in situ sia impianti di produzione di potenza stazionari. Tale capacità, è resa possibile grazie alle loro elevate prestazioni e alla possibilità di produrre idrogeno utilizzando differenti combustibili grezzi. Possono infatti, essere alimentate da: gas naturale, biogas, biomassa gassificata, syngas derivato da carbone o rifiuti, monossido di carbonio, etanolo e propano.

Il problema legato alle impurità, per le celle ad alta temperatura, è infatti meno grave rispetto a quelle che operano a temperature basse (SOFC ad esempio); tuttavia, uno step di purificazione è ugualmente necessario.

Generalmente, per quanto riguarda le MCFC, il combustibile utilizzato maggiormente risulta essere il gas naturale. Il processo di conversione del metano in syngas (miscela di H₂ e CO) mediante reforming catalitica è un processo oramai consolidato.

Considereremo dunque, per semplicità, il caso di una MCFC alimentata a gas naturale. Tale processo di reforming può essere effettuato sia esternamente dalla MCFC, e si parlerà di *external reforming*, oppure direttamente all'interno della cella stessa, denominato *internal reforming*. Nel primo caso, il metano subirà il processo di reforming in un reattore, separato dalla MCFC, da cui verrà prodotto il syngas che alimenterà il lato anodico del sistema. Nel secondo caso invece, la conversione del metano avverrà direttamente nella sezione anodica della cella. Nel caso di reformer esterni che operano a circa 750 °C, solitamente utilizzati nelle MCFC convenzionali, il calore necessario al processo viene fornito mediante uno scambiatore di calore estraente calore dai gas esausti derivanti dal lato anodico

Generalmente il processo di internal reforming, IF-MCFC, risulta più attraente rispetto ai sistemi con reforming esterno. La MCFC, operando ad una temperatura compatibile con il processo di steam reforming rende possibile la rimozione del reattore esterno, salvo vincoli costruttivi.

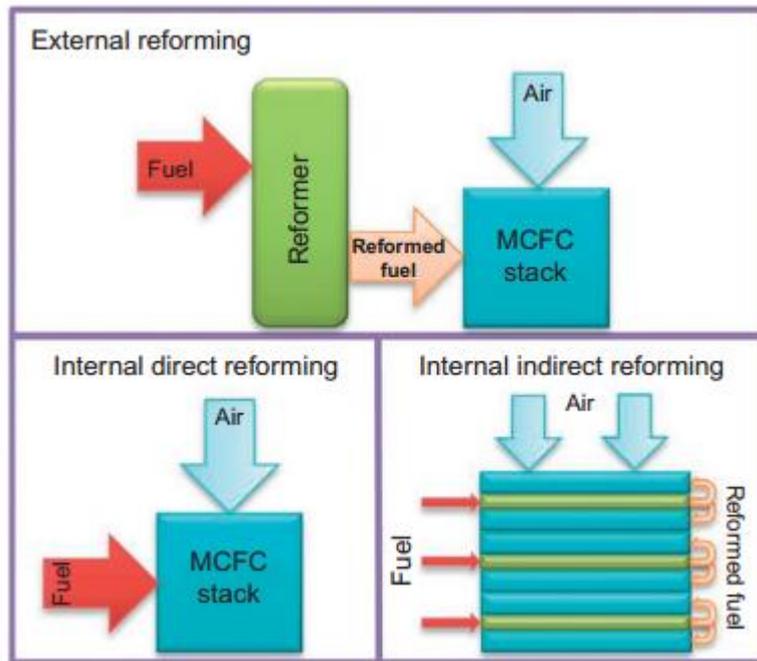


Figura 4.3 | Rappresentazione schematica delle principali tipologie di reforming disponibili nell'ambito delle celle a combustibile a carbonati fusi

Meno utilizzati invece, sono i processi di reforming mediante ossidazione catalitica parziale (CPOX) oppure mediante reforming autotermico (ATR). Questi infatti, presenti tuttora problematiche che li rendono non competitivi rispetto ai processi convenzionali. Nei seguenti paragrafi verranno analizzati più nel dettaglio illustrati i processi appena descritti.

Reforming interno

È possibile definire due diverse configurazioni nel caso di MCFC operante mediante reforming interno, definite come: reforming interno “diretto” (DIR-MCFC) e reforming interno “indiretto” (IIR-MCFC).

Reforming interno diretto – In questa configurazione, la cella è alimentata mediante una miscela di metano e vapore direttamente al lato anodico. L’anodo, è costituito da una prima sezione in cui è collocato il catalizzatore necessario alla reazione di reforming, e da una seconda sezione in cui è collocato l’elettrodo vero e proprio in cui verrà prodotto l’idrogeno. L’interno processo può essere riassunto mediante le seguenti reazioni:

1. $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
2. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
3. $H_2 + CO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + CO_2$

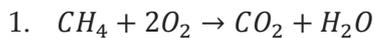
Tale configurazione presenta una completa sostenibilità termica e chimica del processo di reforming del metano, la reazione è dunque autosostenuta mediante il calore prodotto dalla reazione elettrochimica.

Reforming interno indiretto – Analogamente al processo di reforming interno diretto, la MCFC è alimentata anche in questo caso da una miscela di metano e vapore. La differenza tra le due configurazioni è legata alla collocazione della sezione catalitica. In questo caso, questa è posizionata all’interno della struttura della cella ma separata dal lato anodico. Una volta prodotta la miscela ricca di idrogeno, questa verrà inviata all’anodo dove l’idrogeno verrà ossidato (nel caso diretto ciò avviene contemporaneamente alla formazione dell’idrogeno, in quanto le due sezioni non sono separate da barriere).

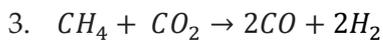
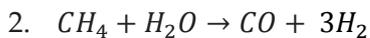
Ossidazione catalitica parziale (CPOX)

Un processo alternativo per la produzione di idrogeno è l'ossidazione catalitica parziale del metano. I vantaggi dell'uso di tale processo sono dovuti alla velocità di reazione e alla sua esotermicità. È riscontrabile inoltre, un consumo di metano inferiore rispetto ai processi convenzionali.

La reazione, avvenendo in difetto di ossigeno, utilizzerà solamente una frazione del metano nel processo di combustione. Le reazioni costitutive del processo sono le seguenti:



La quota rimanente di metano reagisce sia con l'anidride carbonica sia con l'acqua in accordo con le seguenti reazioni:



Gli svantaggi principali di tale processo sono le elevate temperature (generalmente superiori ai 700 °C) e pressioni necessarie affinché avvengano le reazioni.

Reforming autotermico (ATR)

Un'ulteriore processo utilizzabile per la produzione dell'idrogeno è ottenuto mediante il coordinamento delle reazioni di reforming di vapore ed ossigeno. Tale processo viene comunemente definito come reforming autotermico. Anche in questo caso, il processo avviene in difetto di ossigeno e la composizione dei prodotti è legata ad entrambe le reazioni.

4.4. Applicazioni

Le MCFC sono particolarmente adatte e commercialmente disponibili per applicazioni di tipo stazionario, generalmente in ambito industriale sia per via degli elevati costi sia per le potenze di taglia attualmente disponibili. Si hanno infatti taglie di potenza tra i 300 kW ed i 60 MW.

Generalmente, le MCFC vengono principalmente utilizzate ai fini della produzione di energia elettrica generalmente in ambito industriale, grazie alla loro flessibilità, le loro alte efficienze e soprattutto per via delle loro "emissioni zero".

Non producono, infatti, alcuno tipo di gas ad effetto serra nel caso in cui vengano alimentate da combustibili rinnovabili, come ad esempio il biogas. Tuttavia, anche nel caso in cui vengano alimentate da gas naturale, grazie alla loro elevata efficienza, la CO₂ globalmente emessa dal dispositivo è molto minore rispetto ai sistemi tradizionali di produzione.

Una buona parte delle MCFC, grazie all'uso di elevate temperature di funzionamento, circa 650 °C, vengono utilizzate nell'ambito della cogenerazione, aumentando sensibilmente l'efficienza complessiva del sistema.

L'efficienza elettrica di questi dispositivi si attesta intorno al 47-48%, tuttavia questo può aumentare ad oltre 80% in cogenerazione.

4.5. Costi specifici

Sebbene le MCFC offrano una valida alternativa sia in applicazioni autonome sia in cogenerazioni alle fonti fossili tradizionali, gli elevati costi di installazioni riducono il costo complessivo del dispositivo può essere stimato intorno ai 4000-6000 \$/kW, considerando il costo dei componenti, l'installazione, il dispositivo per il trattamento del combustibile.

Nella seguente tabella 1, vengono riassunti i costi dei principali sistemi di generazione di energia attualmente in commercio:

	Diesel Engine	Gas Engine	Gas Turbine	Steam Turbine	Fuel Cells
Investment Cost (\$/kW)	1,100 ~ 1,300	1,100 ~ 1,300	2,000 ~ 2,500	1,100 ~ 1,300	4,000 ~ 6,000

Tabella 1 | Costi di investimento delle principali tecnologie utilizzate per la generazione di energia. [Fonte: POSCO Energy, www.asiacleanenergyforum.org, 2013]

Risulta facile osservare, come tali costi risultino 3-4 volte superiori rispetto ai sistemi di generazioni convenzionali, rendendo questa tecnologia poco sostenibile attualmente.

Un vantaggio delle MCFC rispetto ai sistemi tradizionali, è la minore dipendenza del prezzo dell'energia prodotta dal costo del combustibile, grazie all'elevata efficienza di generazione complessiva.

4.6. Applicazioni alternative: separazione della CO₂

Per affrontare le criticità e le preoccupazioni indotte dai cambiamenti climatici derivanti dall'emissione industriale di CO₂, si è visto come nel breve termine, la cattura e lo stoccaggio dell'anidride carbonica siano uno dei mezzi più efficace per limitare e mitigare gli effetti di questo inquinante.

In questo scenario, le MCFC possono essere utilizzate, come visto precedentemente, come concentratori di CO₂, ossia come dispositivi capaci di separare l'anidride carbonica dal una miscela gassosa. Tale funzionalità è resa possibile grazie alle reazioni che avvengono all'interno della cella: il trasporto di ingenti quantità di CO₂ dal catodo all'anodo della cella avviene grazie al passaggio di ioni CO₃²⁻.

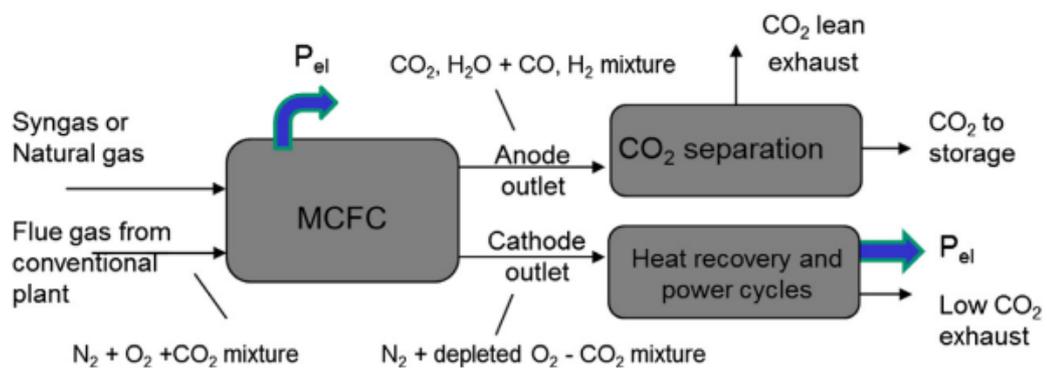


Figure 5.2 | Rappresentazione schematica di una MCFC operante come separatore di CO₂

Nella figura 5.2, viene rappresentata schematicamente una MCFC operante come separatore di CO₂.

Alimentando il catodo della MCFC con dei gas di combustione (derivanti dal ciclo di produzione di una centrale tradizionale a gas naturale ad esempio), la CO₂ viene

selettivamente estratta e concentrata nel lato anodico, in una miscela di acqua e piccole quantità di reagenti incombusti come idrogeno e metano.

Equipaggiando un impianto tradizionale con una MCFC ai fini della separazione dell'anidride carbonica, consente di ridurre le emissioni di tale inquinanti fino al 70%, rilasciando in atmosfera dei gas più pulito e dunque meno dannosi per l'ambiente. La CO₂ estratta, viene trasferita all'anodo, dove grazie all'elevata concentrazione potrà essere separato in modo più semplice ed efficiente, generando un flusso gassoso di CO₂ ad elevata purezza.

A fronte di quanto visto, risultano chiare le potenzialità e le prospettive che le MCFC offrono nell'ambito della riduzione delle emissioni di anidride carbonica emessa da impianti di produzione di energia elettrica.

È dunque importante andare a valutarne le reali potenzialità, considerando un parco energetico reale, col fine di illustrare l'impatto sulle emissioni nazionali che avrebbe l'uso sistematico di sistemi di cattura della CO₂ basati sulle MCFC.

Nei seguenti capitoli, verranno sviluppati ed analizzati modelli realistici che emulano impianti di produzioni esistenti, equipaggiati mediante MCFC per la cattura selettiva della CO₂, al fine di valutarne gli effetti in termini energetico-economici.

Prima iniziare lo sviluppo dei modelli, è necessario avere ben chiaro il reale contesto energetico italiano. Nella sezione seguente, verrà analizzato nel dettaglio l'intero parco energetico italiano, per uno sviluppo più fedele e preciso dei modelli.

5. Parco energetico italiano

I seguenti dati relativi al sistema elettrico italiano (produzione, potenza installata, consumi, ecc.) sono stati ottenuti mediante un'analisi dei report pubblicati da TERNA. Di seguito, sono illustrati i risultati relativi ai consuntivi fino al 2015 e le stime preliminari per il 2016 elaborate da ISPRA in base ai dati del Rapporto mensile sul sistema elettrico pubblicato da Terna a dicembre 2016.

I combustibili utilizzati per la produzione termoelettrica sono stati raggruppati in cinque macro categorie in relazione alle loro rispettive caratteristiche fisiche e chimiche: combustibili solidi, gas naturale, gas derivati, prodotti petroliferi, altri combustibili.

La produzione lorda di energia elettrica durante il periodo 1990-2015 è cresciuta da 216,6 TWh a 283 TWh, con un incremento percentuale del 30,7%. Allo stesso tempo, i consumi elettrici totali sono anch'essi cresciuti passando da 218,8 TWh a 297,2 TWh, con un incremento del 35,8%. Successivamente a questo periodo durante il quale si è registrata una costante crescita della produzione lorda e dei consumi elettrici, dal 2007 è stato osservato un andamento caratterizzato da ampie oscillazioni con tendenze al ribasso dovuta ai perduranti effetti della crisi economica. Il saldo import/export rispetto ai consumi elettrici mostra un andamento oscillante intorno alla media del 15,4 % con un andamento in ripresa negli ultimi anni. I dati preliminari del 2016 mostrano tuttavia una repentina diminuzione del saldo import/export che passa da 46,4 TWh nel 2015 a 37 TWh nel 2016.

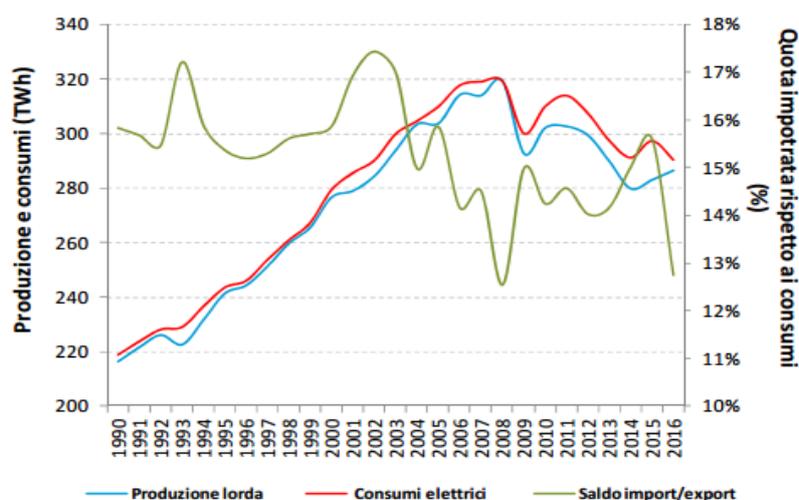


Figura 6.1 | Andamento della produzione e del consumo di energia elettrica durante il periodo 1990-2016.
Fonte: Stime Ispra su dati preliminari Terna

Nella tabella X è riportata la produzione elettrica lorda dalle diverse fonti per il periodo dal 1990 al 2015.

Fonte	1990	1995	2000	2005	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
	TWh										
Idroelettrica	35,1	41,9	50,9	42,9	54,4	47,8	43,9	54,7	60,3	47,0	42,8
Termoelettrica	178,3	196,5	221,2	254,2	232,0	229,3	218,3	193,7	176,8	192,6	196,9
Geotermica	3,2	3,4	4,7	5,3	5,4	5,7	5,6	5,7	5,9	6,2	6,2
Eolica e fotovoltaica	0,0	0,0	0,6	2,4	11,0	20,7	32,3	36,5	37,5	37,8	40,5
TOTALE	216,6	241,9	277,4	304,8	302,8	303,4	300,0	290,6	280,5	283,6	286,4

Tabella 2 | Produzione elettrica lorda per fonte durante il periodo 1990-2016. Fonte: Per il 2016 dati preliminari Terna e stime Ispra

Come si può osservare, la produzione totale di energia elettrica da fonti fossili rappresenta ben il 68,7% della generazione elettrica nazionale nel 2016, per un totale di 286,4 TWh. Sebbene l'incidenza della produzione da fonte termoelettrica costituisca gran parte del fabbisogno nazionale, si può notare la presenza di un declino dopo aver toccato un picco del 82,6% nel 2007.

La natura di tale declino può essere collegata alla crisi economica e all'aumento dell'incidenza della produzione da fonte rinnovabile.

Poiché il nostro interesse è legato alle emissioni di origine termoelettrica, nella tabella 3 è riportata la suddivisione della produzione elettrica lorda di origine termica per le diverse tipologie di combustibili dal 1990 al 2015.

Fonte	1990	1995	2000	2005	2010	2011	2012	2013	2014	2015
	TWh									
Solidi	32,0	24,1	26,3	43,6	39,7	44,7	49,1	45,1	43,5	43,2
Gas naturale	39,7	47,0	101,4	149,3	152,7	144,5	129,1	108,9	93,6	110,9
Gas derivati	3,7	3,4	4,3	5,8	4,7	5,4	5,0	3,4	3,1	2,2
Prodotti petroliferi	102,7	120,8	85,9	47,1	21,7	19,9	18,9	15,5	14,2	13,4
Altri combustibili	0,1	0,4	1,9	6,2	11,6	13,1	14,8	19,4	21,2	21,8
Totale da combustibili	178,3	195,8	219,7	252,0	230,5	227,7	216,8	192,2	175,5	191,5

Tabella 3 | Produzione elettrica lorda per combustibile durante il periodo 1990-2015.

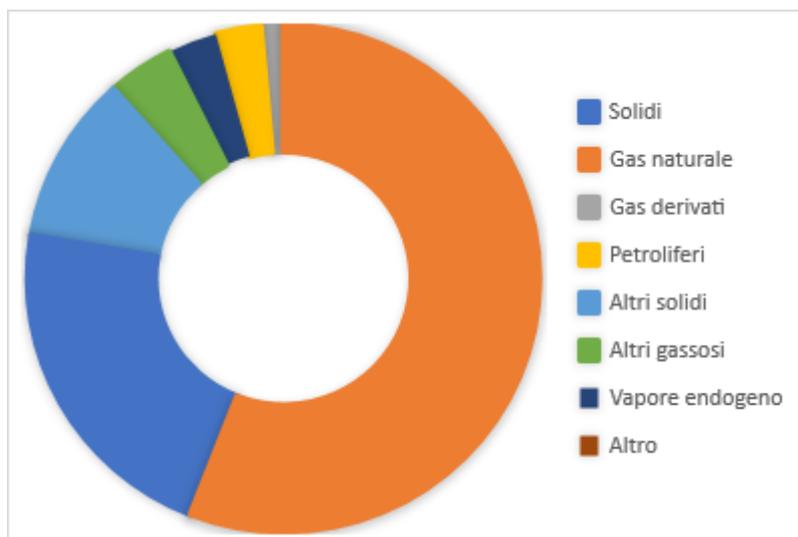


Figura 5.2 | Peso percentuale per combustibile ai fini della produzione di elettrica

Gli 'altri combustibili' costituiscono un gruppo eterogeneo di combustibili composti principalmente dalle diverse tipologie di bioenergie, ossia biogas e bioliquidi di diversa origine, biomasse solide e da rifiuti. È possibile notare come la quota di produzione elettrica relativa al gas naturale ricompra un ruolo primario. Tale risultato è dovuto all'effetto combinato di politiche ambientali mirate alla riduzione delle emissioni inquinanti, l'aumento del prezzo del petrolio e la maggiore efficienza dei cicli combinati rispetto alle caldaie tradizionali.

Nel mix di combustibili fossili un ruolo non irrilevante è ricoperto dal carbone, con un contributo pari al 22,5% dell'energia elettrica di origine termica al 2015.

Dopo aver analizzato la composizione per fonte e per combustibile dell'energia generata dal parco elettrico italiano, è necessario analizzare le unità produttive catalogandole in base alla tecnologia utilizzata ai fini della generazione, in base alla taglia e al numero di unità.

Nelle seguenti tabelle e grafici sono riassunti i dati ottenuti dal report "IMPIANTI DI GENERAZIONE" redatto da TERNA nel 2015.

Secondo classe di impianto e classe di potenza					
Solo energia elettrica					
Tipologia di impianto		Potenza nominale		Potenza efficiente	
		Motori primi	Generatori	Lorda	Netta
	n.	MW	MWA	MW	MW
a combustione intera (CIC)	163				
	5	1271,1	1569,8	1237	1187,9
fino a 25	4	1236,1	1527,1	1202,8	1154,1
oltre 25 fino a 50	1	35	42,7	34,2	33,8
a turbina a gas (TGC)	65	2268,5	2570,4	2124,3	2102,9
fino a 25	47	175,7	200	167,6	165,5
oltre 25 fino a 50	2	76,4	100	76,3	74,3
oltre 50 fino a 100	7	607,2	730,4	607,2	602
oltre 100 fino a 200	7	849,2	980	823,2	815,1
oltre 200 fino a 500	2	560	560	450	446
oltre 500	0				
a vapore a condensazione (C)	117	13612,5	15732,6	13479	12286,7
fino a 25	69	519,5	627,2	491,5	438,9
oltre 25 fino a 50	6	226	325,8	226	201,8
oltre 50 fino a 100	6	430	540,7	430	394
oltre 100 fino a 200	11	1747	1999	1734,5	1597,7
oltre 200 fino a 500	17	5470	6250	5377	4814,5
oltre 500	8	5220	5990	5220	4839,8

a ciclo combinato (CC)	62	23089,5	30185,7	22610,2	22145,2
fino a 25	7	39,7	48,5	38	36,1
oltre 25 fino a 50	7	289,3	371,7	288,7	281,4
oltre 50 fino a 100	3	178	231,2	178	172,3
oltre 100 fino a 200	1	115,5	144,6	115,5	113
oltre 200 fino a 500	32	12803,7	17735,9	12449,5	12186,2
oltre 500	12	9663,3	11653,8	9540,4	9356,2
a turbo espansione (TE)	69	173,8	225,2	164,1	69,8
fino a 25	69	173,8	225,2	164,1	69,8
ripotenziato (RP)	3	2244,4	2570	2244,4	2154,6
oltre 200 fino a 500	1	434,4	510	434,4	398,6
oltre 500	2	1810	2060	1810	1756
altro genere (V)	11	171,4	209,1	169	161,8
fino a 25	9	57,4	69,1	55	53,5
oltre 25 fino a 50	1	42	50	42	39,9
oltre 50 fino a 100	1	72	90	72	48,4
	196				
Totale	2	42831,2	53062,8	42028	40108,9

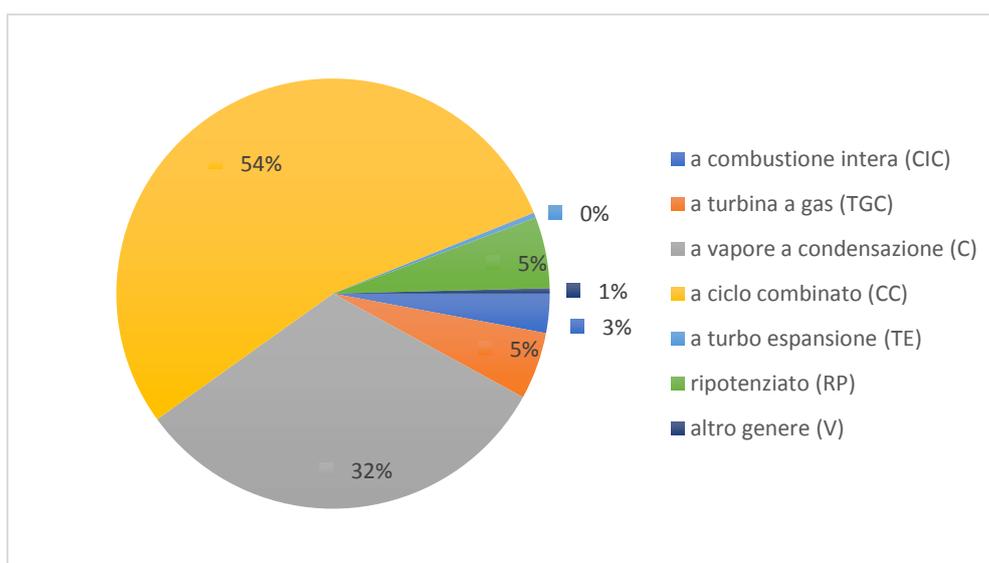


Figura 5.3 | Peso percentuale per tipologia di impianto ai fini della produzione di elettrica lorda

Ai fini della produzione di energia elettrica, la tipologia di impianto principalmente utilizzata risulta essere il ciclo combinato (CC). La scelta di impianti a ciclo combinato, rispetto alle altre tecnologie, è data principalmente per via delle alte efficienze ottenibili, convertibili in minori costi operativi e minor costo di produzione dell'energia. Analizzeremo ora nel dettaglio la distribuzione per taglia degli impianti a ciclo combinato, per valutarne i valori più comuni.

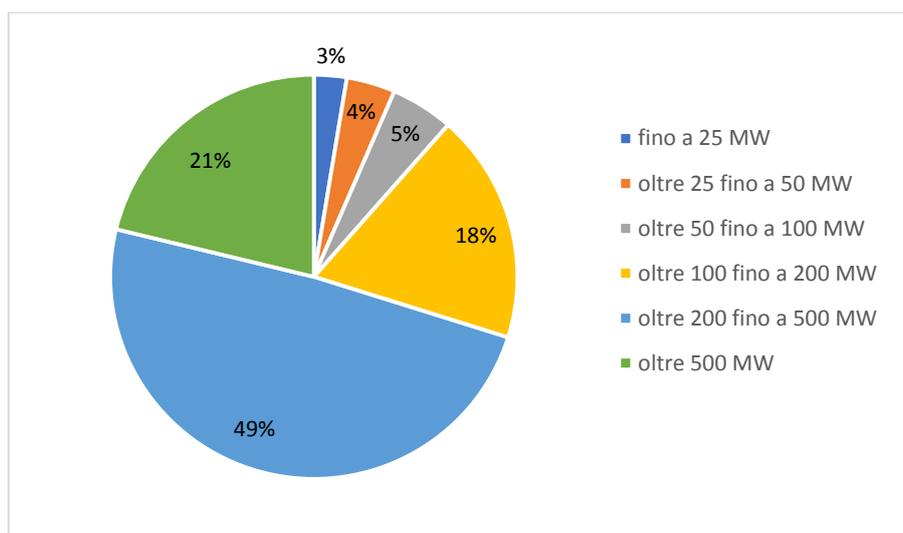


Figura 5.4 | Peso percentuale per taglia degli impianti a ciclo combinato per la produzione di energia elettrica

Come si evince dalla figura 5.4, gli impianti a ciclo combinato per la produzione di sola energia elettrica presentano principalmente taglie superiori ai 200 MW, con un valor medio di taglia di circa 350 MW per gli impianti di dimensione media, di circa 800 MW per quelli di grandi dimensioni.

Per quanto riguarda invece gli impianti di generazione che operano in cogenerazione, sono stati raccolti i seguenti dati:

Secondo classe di impianto e classe di potenza					
Impianti con produzione combinata di energia elettrica e calore					
Tipologia di impianto		Potenza nominale		Potenza efficiente	
		Motori primi	Generatori	Lorda	Netta
	n.	MW	MWA	MW	MW
a combustione intera (CIC)	3795	3177,9	3893,4	3089,5	2968,7
fino a 25	3793	3107,1	3807,2	3019,7	2902
oltre 25 fino a 50	2	70,8	86,1	69,8	66,8
a turbina a gas (TGC)	190	1094	1355,7	1060,6	1037,1
fino a 25	183	727,3	899,7	708,7	692,4
oltre 25 fino a 50	6	239,7	303,4	224,9	219,7
oltre 100 fino a 200	1	127	152,5	127	125
a ciclo combinato (CC)	160	19476,2	23511	19208,4	18734,7
fino a 25	74	505,8	629	491,3	476
oltre 25 fino a 50	18	752,4	954,2	717,36	697,8
oltre 50 fino a 100	14	970,1	1245,8	935,4	936,9
oltre 100 fino a 200	22	3576,5	4153,4	3497,32	3401,7
oltre 200 fino a 500	27	9516,8	11609,6	9518,5	9293,3
oltre 500	5	4124,6	4919	4048,6	3958,9
a vapore a contropressione (CPC)	107	1032,4	1281,9	1013,2	957,6
fino a 25	98	491,9	611,1	479,2	455,3
oltre 25 fino a 50	3	128,9	156,3	125,8	118,7
oltre 50 fino a 100	6	411,7	541,5	408,3	383,6
a condensazione e spillamento (CSC)	111	2257	2741,4	2197,1	2041,6
fino a 25	88	732	905,8	703,2	645,4
oltre 25 fino a 50	10	393,5	459	362,4	332,6
oltre 50 fino a 100	10	651,5	814,2	651,5	601,6
	3	480	562,5	480	462
Totale	4363	27037,5	32783,4	26568,8	25739,7

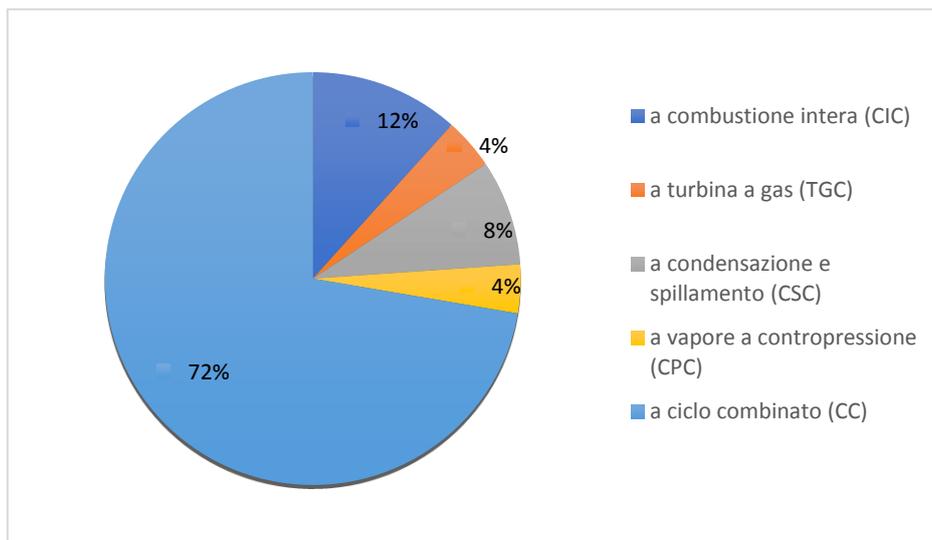


Figura 6.5 | Peso percentuale per tipologia di impianto ai fini della produzione di elettrica lorda

Anche nel caso di impianti che operano in cogenerazione, la tipologia di generazione principalmente utilizzata risulta il ciclo combinato, con una incidenza sul totale di circa il 72% (maggiore degli impianti per la sola produzione elettrica, dove l'incidenza risulta pari al 53.8%). Analogamente a quanto fatto in precedenza, valuteremo la taglia media degli impianti ai fini delle nostre analisi. Nella figura 5.6, sono rappresentati i contributi per taglie delle centrali operanti in cogenerazione.

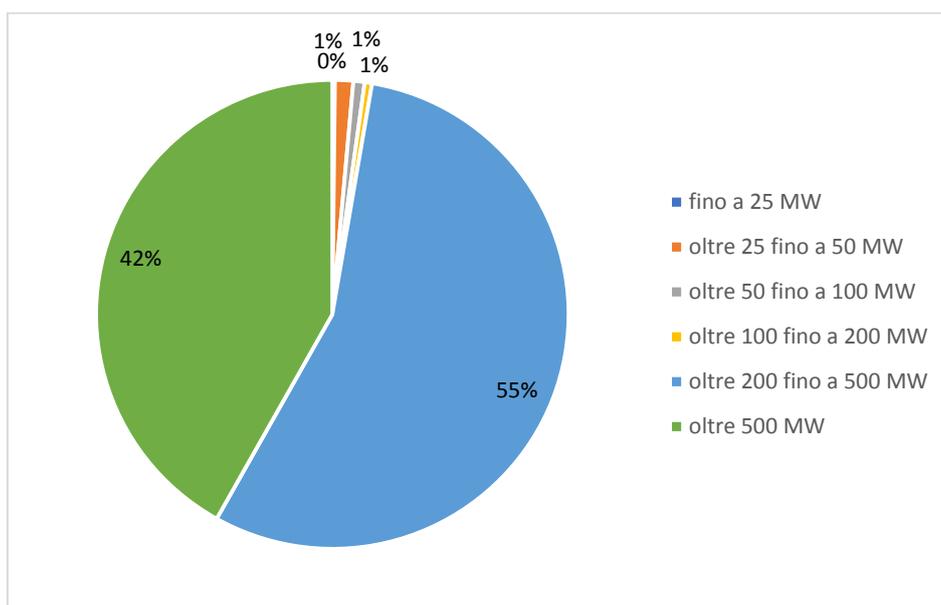


Figura 6.6 | Peso percentuale per taglia degli impianti a ciclo combinato per la produzione di energia elettrica

Anche in questo caso, la taglia prevalentemente utilizzata risulta essere maggiore di 200 MW. Il contributo degli impianti di potenza maggiore di 200 MW risulta essere quasi la totalità degli impianti attualmente esistenti, ossia il 97.4 %. La potenza media per gli impianti di media dimensione è 400 MW, mentre per gli impianti di grandi dimensioni la potenza media installata risulta essere circa 800 MW.

Nel capitolo seguente verrà sviluppato un modello mediante l'uso di software Aspen Plus con l'obiettivo di emulare degli impianti di produzione reali, equipaggiandoli di MCFC ai fini della riduzione delle emissioni, comparandoli con gli impianti privi di sistema CCS. Durante questa modellazione, verrà considerato un impianto generico di taglia media, in quanto la loro incidenza sulla produzione dell'energia, e dunque sulle emissioni di anidride carbonica, risulta essere predominante all'interno del parco elettrico nazionale.

6. Simulazione

In questa sezione viene discussa la modellizzazione sviluppata e le assunzioni considerate al fine di simulare il processo di separazione della CO₂ mediante l'utilizzo di MCFC. I bilanci di massa ed energia presenti all'interno del processo sono stati elaborati interamente mediante il software Aspen Plus. Di seguito, verranno illustrate le tipologie di componenti scelti al fine di simulare l'impianto in esame. Per quanto riguarda la cella a combustibile, non essendo presente all'interno software come componente predefinito, è stata modellata mediante l'uso di un sistema formato da molteplici componenti, al fine di emularne nel modo più fedele possibile il reale funzionamento.

Le equazioni di stato utilizzate in questo lavoro, scelte in base alla tipologia di componenti utilizzati ed alle relative condizioni operative, sono le conosciute Peng-Robinson.

L'interno sistema è articolato in due sezioni distinte. La prima (arancione nella figura sottostante), è costituita da una modellazione semplificata di un impianto TG composto rispettivamente da:

- n°1 reattore di conversione, di tipo RStoic, atto a simulare una camera di combustione,
- n°1 turbina in cui espandere i gas combusti,
- n°1 compressore per l'aria in ingresso alla camera di combustione.

La seconda sezione (verde nella figura sottostante), atta a modellizzare una cella a combustibile a carbonati solidi, presenta un livello di complessità maggiore, in quanto l'intento è quello di simulare la MCFC nel modo più realistico possibile.

Nello specifico, i componenti presenti in tale sezione sono i seguenti:

- n°1 componente, Separator, atto a simulare il lato catodico della cella a combustibile (CATHODE),
- n°1 reattore di conversione, di tipo RGiggs, atto a simulare il lato anodico della cella a combustibile (ANODE),
- n°1 reattore di conversione di tipo, di tipo RGiggs, atto a simulare il processo di reforming interno scelto per questo tipo di applicazione (REFORMER),
- n°1 componente SPLITTER atto al ricircolo di una quota predefinita di gas uscenti dalla sezione anodica,
- n°1 componente MIXER atto alla miscelazione del combustibile in ingresso al reformer e della quota di gas ricircolato,
- n°2 componente HEATER per aumentare la temperatura del flusso in oggetto fino alla temperatura operativa del processo,
- n°1 reattore di conversione, di tipo RStoic, atto a simulare l'after-burner dei gas in uscita dal lato anodico.

L'intero sistema considerato è rappresentato schematicamente nella seguente figura:

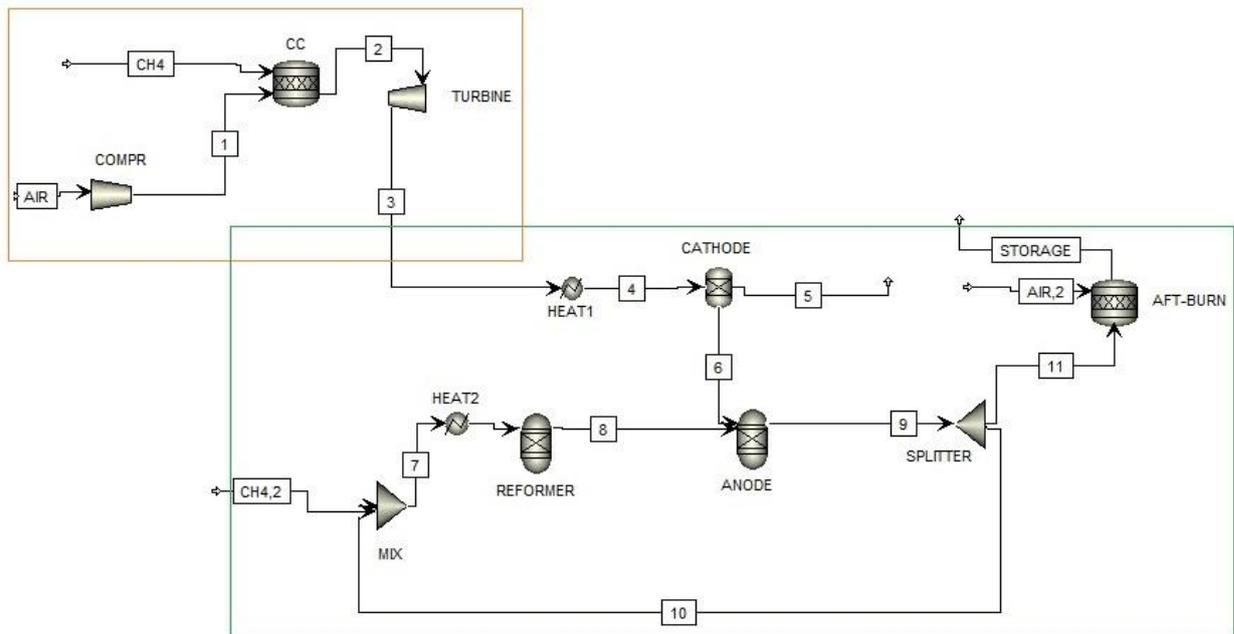


Figura 7.1 | Schema di processo utilizzato nella modellazione mediante il software Aspen Plus. La sezione arancione rappresenta un impianto semplificato TG, la sezione verde, invece, rappresenta il modello utilizzato per simulare il funzionamento di una MCFC.

Le principali assunzioni considerate nella presente simulazione sono riassunte nella seguente tabella:

Composizione combustibile	CH ₄ 100%
Composizione aria	N ₂ 79%, O ₂ 21%
Condizioni ambiente	15 °C, 1,01 atm
LHV combustibile	50,0 MJ/kg
Portata aria	360 kg/s
Portata combustibile	8 kg/s
Efficienza meccanica compressore	0,97
Efficienza isentropica compressore	0,89
Efficienza meccanica turbina	0,98
Efficienza isentropica turbina	0,9
Temperatura ingresso turbina	1200 °C
Temperatura uscita turbina	435°C
Temperatura reazione MCFC	650 °C
Temperatura reazione reformer	750°C
Portata combustibile reformer	2 kg/s

Tabella 3 | Tabella riassuntiva dei principali parametri utilizzati durante la simulazione su software Aspen Plus

I dati relativi alla sezione TG prese in esame, fanno riferimento allo stato dell'arte attuale, dai cui ne derivano le portate in ingresso, le temperature di ingresso in turbina, le efficienze meccaniche ed isentropiche della turbina e del compressore.

Allo stesso modo, i parametri di funzionamento scelti per la MCFC fanno riferimento alle più recenti tecnologie sviluppate. Nel presente lavoro inoltre, verranno considerate due differenti pressioni operative: nel primo caso, la MCFC opererà a pressione ambiente, nel secondo caso invece, la MCFC verrà fatta lavorare a pressioni superiore a quella atmosferica. La pressione scelta è pari a 3 atm. L'uso di differenti pressioni è stato scelto al fine di valutare l'effetto della pressione sulle prestazioni della cella a

combustibile. Necessariamente, si avrà una riduzione della potenza netta prodotta dalla turbina in quanto la variazione di pressione che subiranno i gas esausti sarà inferiore, e dunque inferiore anche la potenza generata.

Prima di esaminare i risultati ottenuti dalla simulazione, è necessario definire le equazioni che regolano il modello elettrochimico della cella a combustibile, in quanto necessarie per definirne le condizioni di funzionamento e per valutare l'effetto della pressione di funzionamento sulle stesse.

La prima quantità presa in esame è il potenziale (detto anche polarizzazione) della cella a combustibile, calcolabile a partire da una relazione che è funzione della densità di corrente. Nel caso in esame, la densità di corrente verrà posta pari a 1500 A/m², in quanto rappresenta il valore standard per le più moderne MCFC.

Il potenziale della cella, può essere ottenuto mediante la seguente relazione:

$$V_{cell} = E_{nerst} - (R_{an} + R_{ca} + R_{ohm}) \times i_c$$

dove V_{cell} è il potenziale reale della cella, E_{nerst} o potenziale di Nerst, ossia il potenziale ideale che la cella avrebbe nel caso fosse posta nella condizione di "circuito aperto". Il termine sottrattivo è costituito dalle perdite di polarizzazione che sono rispettivamente all'anodo, al catodo e di tipo ohmico moltiplicato per la densità di corrente della cella.

Tali quantità possono essere definite mediante le seguenti equazioni:

$$E_{nerst} = \frac{\Delta G}{n_e F} + \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{P_{H_2,an} \times (P_{O_2,ca})^{0.5} \times P_{CO_2,ca}}{P_{H_2O,an} \times P_{CO_2,an}} \right) \quad (V)$$

$$R_{an} = 2.27 \times 10^{-9} \times \exp \left(\frac{E_{act,an}}{RT} \right) \times (P_{H_2,an})^{-0.42} \times (P_{CO_2,an})^{-0.17} \times (P_{H_2O,an})^{-1.0}$$

(Ω/m^2)

$$R_{ca} = 7.505 \times 10^{-9} \times \exp\left(\frac{E_{act,ca}}{RT}\right) \times (P_{O_2,ca})^{-0.43} \times (P_{CO_2,ca})^{-0.09} \quad (\Omega/m^2)$$

$$R_{ohm} = 0.5 \times 10^{-4} \times \exp\left[3016 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{923}\right)\right] \quad (\Omega/m^2)$$

$$\Delta G = 242000 - 45.8 \times T \quad (\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1})$$

$$i_c = \frac{zn_e F}{NA} \quad (\text{A/m}^2)$$

dove

- T – è la temperatura della cella, definita come il valor medio tra la condizione di ingresso e di uscita del catodo, in Kelvin,
- $E_{act,an}$ – energia di attivazione lato anodo, pari a 53500 kJ/kmol,
- $E_{act,ca}$ – energia di attivazione lato catodo, pari a 77229 kJ/kmol
- P_i – pressione parziale della specie i-esima,
- n_e – numero di elettroni rilasciati durante la dissociazione di una molecola di idrogeno, pari a 2,
- F – costante di Faraday, pari a 96487 C/mol,
- R – costante dei gas perfetti, pari a 8.314 J/(mol.K),
- z – flusso molare di elettroni,
- N – numero di celle,
- A – area attiva della cella.

Una volta note le quantità elencate, è possibile definire la curva di polarizzazione risultante della cella a combustibile, ossia il valore del potenziale in funzione della densità di corrente.

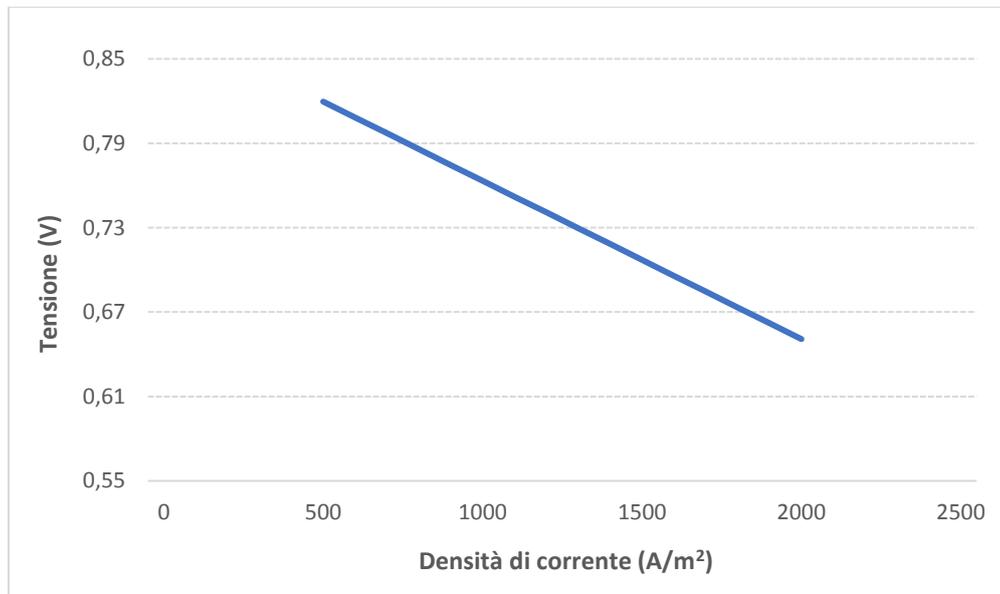


Figura 7.2 | Curva di polarizzazione della MCFC in esame, nelle condizioni operative considerate.

Nella seguente sezione, verranno presi in esame i risultati ottenuti dalla simulazione su software, ponendo particolare attenzione alla composizione di gas di scarico ottenuti nelle differenti configurazioni.

7. Risultati e considerazioni

La tabella 4 riassume i risultati ottenuti dalla simulazione dell'impianto descritto precedentemente. La prima colonna riportata, rappresenta gli output della simulazione senza l'integrazione della cella a combustibile, ossia di un convenzionale impianto. La seconda colonna invece, rappresenta l'impianto combinato in esame.

Concentrazione molare	caso NO cattura CO ₂	caso con cattura CO ₂
CO ₂	3,84%	0,61%
CO	-	-
CH ₄	-	-
H ₂	-	-
H ₂ O	7,69%	8,08%
N ₂	75,96%	79,87%
O ₂	12,51%	11,44%

Tabella 4 | Risultati in termini di composizione dei gas di scarico ottenuti nel caso di: 1) no cattura della CO₂, 2) cattura della CO₂ mediante MCFC

La tabella 5 illustra le condizioni di funzionamento dei singoli flussi, ossia la temperatura, la pressione, la portata e la relativa composizione.

Units	T (°C)	P (bar)	ṁ (kg/s)	Ṁ (kmol/s)	Concentrazione molare (%)									
					CH4	CO2	H2O	O2	N2	H2	CO	NO	NO2	
1	322,51	11,00	360,00	12,48	0	0	0	0,21	0,79	0	0	0	0	0
2	1200,00	110,00	368,00	12,98	0	0,038428	0,076855	0,125075	0,759642	0	0	0	0	0
3	435,35	3,04	368,00	12,98	0	0,038428	0,076855	0,125075	0,759642	0	0	0	0	0
4	650,00	1,02	368,00	12,98	0	0,038428	0,076855	0,125075	0,759642	0	0	0	0	0
5	650,00	1,02	340,62	12,23	0	0,006115	0,072565	0,115439	0,805882	0	0	0	0	0
6	650,00	1,02	27,38	0,74	0	0,569274	0,147342	0,283384	0	0	0	0	0	0
7	605,03	1,02	63,03	2,01	0,062038	0,531837	0,326909	2,67E-21	0	0,044164	0,035052	0	0	0
8	700,00	1,02	63,03	2,26	0,000142	0,421391	0,287719	5,08E-21	0	0,152616	0,138131	0	0	0
9	650,00	1,02	90,41	2,79	4,18E-06	0,567011	0,348530	2,85E-21	0	0,047085	0,037370	0	0	0
10	650,00	1,02	61,03	1,88	4,18E-06	0,567011	0,348530	2,85E-21	0	0,047085	0,037370	0	0	0
11	650,00	1,02	29,38	0,91	4,18E-06	0,567011	0,348530	2,85E-21	0	0,047085	0,037370	0	0	0
CH4	15,00	70,00	8,00	0,50	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4,2	15,00	70,00	2,00	0,12	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AIR	15,00	1,02	360,00	12,48	0	0	0	0,21	0,79	0	0	0	0	0
AIR,2	15,00	1,02	5,50	0,19	0	0	0	0,21	0,79	0	0	0	0	0
STORAGE	1200,00	1,02	34,88	1,06	0	0,517532	0,338770	0,001605	0,142093	0	0	0	0	0

È importante notare l'elevata differenza in termini di emissioni di CO₂ tra i due casi analizzati. Nel primo caso, le emissioni di CO₂ legate al processo produttivo ammontano a 21.34 kg/s, mentre nel secondo caso, grazie all'utilizzo della MCFC la quantità di CO₂ emessa è ridotta drasticamente (fino al 80%). L'effetto indotto dalla cella a combustibile impatta fortemente sulle emissioni complessive dell'impianto di generazione, consentendo una produzione di energia di gran lunga migliore in termini di impatto ambientale.

Sebbene l'installazione di una MCFC opportunamente dimensionata ad impianti di tale taglia causi un aumento non trascurabile sia dei costi di installazione sia dei costi operativi e di manutenzione (la cella a combustibile, oltre ad utilizzare gas naturale come combustibile, presenta un elevato costo di manutenzione in quanto ogni 5 anni è necessaria una sostituzione completa delle celle presenti), va osservato un aumento importante della potenza prodotta, in quanto la MCFC contribuisce in modo notevole al bilancio netto di potenza prodotta. Generalmente, in applicazioni di questo genere, il contributo in termini di potenza prodotta della MCFC è pari al 15-20% della potenza totale dell'impianto termico considerato.

Infine, la separazione della CO₂ da essa indotta, consente la produzione di un flusso concentrato di anidride carbonica che può essere stoccato o utilizzato per la produzione di materiali di uso comune in ambito industriale, come ad esempio l'urea, utilizzabile nell'ambito di produzione del poliuretano, o di polimeri a base CO₂.

Risulta dunque ovvio considerare l'uso di celle a combustibile come una valida alternativa alle tecnologie comunemente in uso per la riduzione della CO₂ di origine antropica. La capacità di riduzione delle emissioni di CO₂ allo stato dell'arte attuale si aggira intorno al 80%, a causa di limiti tecnologici. Sebbene le performance di tale tecnologia possano essere confrontate, come ordine di grandezza, con i sistemi convenzionali, la sua applicabilità su larga scala nel breve/medio termine risulta alquanto difficile.

La natura di tale complessità applicativa è di carattere prettamente economico. Confrontando tra le MCFC ed i sistemi MEA (mono-ethanol ammine base CO₂ capture system) è presentato nella seguente tabella.

	MCFC	MEA
Riduzione CO₂	fino al 85-90%	oltre 90%
Effetto sulla potenza prodotta	fino +20%	-30%
Costo specifico	da 2800 €/ kW _{el}	1500 €/kW _{el}
Costo CO₂ evitata (CCA)	più di 100 €/ton _{CO2}	meno di 50 €/ton _{CO2}

Tabella 5 | Tabella riassuntiva delle principali differenze tra una delle principali tecnologie di riduzione delle emissioni post combustione, la MEA, e le celle a combustibile a carbonati fusi, le MCFC.

Osservando la tabella riassuntiva proposta, è facile osservare di come le MCFC, sebbene contribuiscano in modo significativo nella produzione di potenza, diversamente dal MEA che come tutti i processi di cattura basati sull'assorbimento chimico penalizza la potenza netta per una quota pari a circa il 30%, allo stato dell'arte attuale non risultano ancora economicamente competitivi. Il primo limite che rende le MCFC non competitive rispetto alla MEA è il grado di cattura della CO₂, che normalmente si attesta intorno al 70-75%. Nel caso in cui venga effettuato un ricircolo del gas in uscita, come nel caso trattato, la quantità di CO₂ catturabile sale fino al 85-90%, inducendo una lieve (ed ulteriore) riduzione del rendimento complessivo di circa l'1-2%. Tale limite è di carattere prettamente tecnologico, in quanto il fattore di utilizzazione della CO₂, U_{CO2} presenta un valore massimo. Di natura prettamente economica sono invece, sono gli altri vincoli. Il costo specifico del componente, attualmente è il doppio (considerando che fino a pochi anni fa si attestava intorno ai 4000 €/kW_{el}) rispetto a quello del MEA. L'elevato costo del componente e l'inferiore tasso di cattura, portano ad un maggiore costo di CO₂ evitata, che come si può osservare, risulta essere maggiore del doppio.

Ulteriori miglioramenti tecnologici sono dunque necessari affinché questa tecnologia possa vivere una diffusione su larga scala. A ciò, dovrà aggiungersi un'importante riduzione dei costi, affinché ci possa essere competitività economica. È stato stimato, affinché le due tecnologie possano essere equivalenti, che il costo specifico dovrà ridursi fino alla quota di 1300-1400 €/kWel. Una sensibile riduzione del CCA è indotta da una diminuzione importante del costo del componente, tale cui considerevoli vantaggi si avrebbero dall'utilizzo di MCFC solamente se tali costi specifici raggiungeranno il valore di circa 700 €/kWel.

In questa sezione, si è preso in esame solamente i flussi di gas di scarico che verrebbero rilasciati in ambiente (ossia a basso contenuto di CO₂), trascurando quelli che presentano elevate quantità di anidride carbonica. Comunemente, i processi di separazione della CO₂ in ambito industriale sono abbinati a sistemi di stoccaggio, generalmente di tipo geologico, dell'anidride carbonica assorbita. In questo lavoro, tuttavia, considereremo una serie di processi alternativi che consentono il ri-utilizzo, in qualità di reagente chimico, della CO₂ disponibile.

Nelle seguenti sezioni, verrà dunque effettuata una analisi delle principali tecnologie attualmente disponibili capaci di utilizzare l'anidride carbonica all'interno del ciclo di produzione di materiali di suo comune, ponendo particolare attenzione ai materiali polimeri, tra cui i policarbonati.

7. Utilizzo della CO₂ come reagente

Una riduzione significativa delle emissioni di anidride carbonica, come si è visto nelle sezioni precedenti, è necessaria sia limitare al meglio i danni indotti dal suo progressivo accumulo in atmosfera sia per evitare gli enormi danni ambientali ed economici futuri. Sebbene il sequestro in siti geologici stabili della CO₂ ottenuta mediante CCS sia attualmente proposto per l'immagazzinamento di tali gas, tale sistema di stoccaggio non permette di sfruttare la CO₂ come fonte di carbonio. Pertanto risulta ragionevole domandarsi se esistano tecnologie che possano sfruttare queste enormi quantità di carbonio come reagente per la produzione di materiali di uso comune. La CO₂, potrebbe infatti diventare una fonte quasi inesauribile di carbonio, utilizzabile per la sintesi di composti organici e inorganici sintetici. Le tecnologie che sfruttano il carbonio derivante da sistemi di cattura, vengono denominati CCU, e rappresentano una alternativa ai sistemi CCS tradizionali. Questi sistemi, potrebbero modificare la natura dell'anidride carbonica, oggi intesa come sostanza inquinante, convertendola a risorsa rinnovabile.

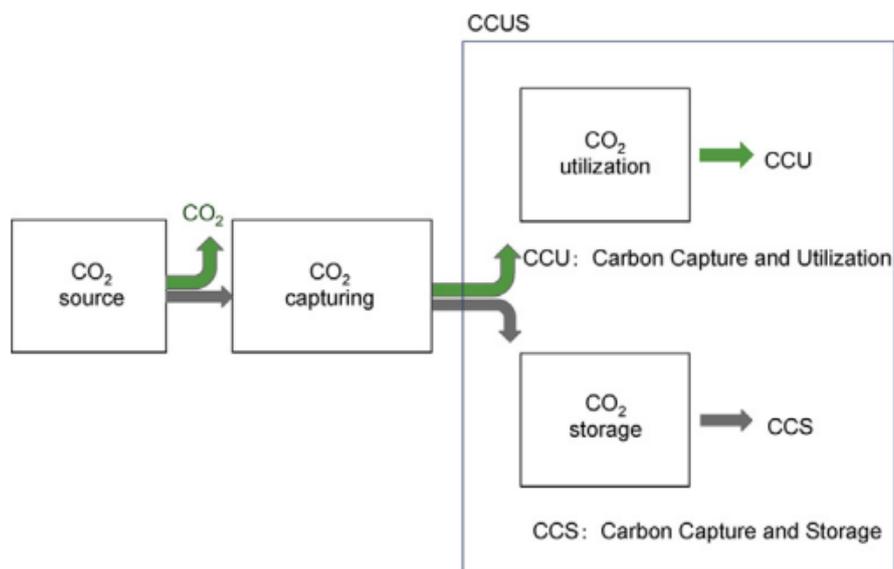


Figura 8.2 | Rappresentazione schematica della carbon capture, utilization and storage (CCUS)
Fonte: CO₂ utilization: Developments in conversion processes Erdogan Alper*, Ozge Yuksel Orhan

La CO₂ è il prodotto finale dell'attività naturale ed umana, una sostanza possedente il più elevato stato di ossidazione del carbonio, tale da renderla chimicamente stabile e

difficile da attivare. Risulta chiaro che le trasformazioni che coinvolgono la CO₂ possiedono un'elevata barriera di tipo energetica da superare. Sebbene possieda questo limite, la natura è capace di convertire mediante fotosintesi circa 200 miliardi di tonnellate di CO₂ ogni anno. L'utilizzo industriale della CO₂ risulta tuttavia limitato, rispetto a quello naturale, sebbene siano state sviluppate più di 20 reazioni di conversione dell'anidride carbonica in prodotti utili. Nella tabella 6, vengono mostrati alcuni prodotti chimici prodotti da CO₂.

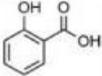
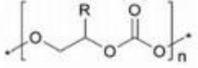
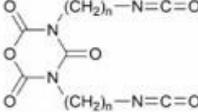
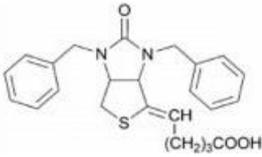
Composto	Formula molecolare	Produzione annuale	CO ₂ utilizzata come reagente
Urea		150 milioni di tonnellate	112 milioni di tonnellate
Metanolo	CH ₃ OH	100 milioni di tonnellate	2 milioni di tonnellate
Acido salicilico		70 mila tonnellate	30 mila tonnellate
Formaldeide		9.7 milioni di tonnellate	
Acido formico		700 mila tonnellate	
Carbonati ciclici		80 mila tonnellate	40 mila tonnellate
Carbonato di etilene			
Di-metil carbonato		10 milioni di tonnellate	
Copolimeri			
Polimeri a blocchi			
Prodotti chimici raffinati (es. biotina)			

Tabella 6 | Alcuni prodotti chimici che possono essere prodotti utilizzando la CO₂ come reagente. (Fonte: CO₂ utilization: Developments in conversion processes - Erdogan Alper*, Ozge Yuksel Orhan).

Un'applicazione attualmente in fase evolutiva, è la produzione su scala industriale di copolimeri CO₂-based completamente biodegradabili, inclusi policarbonati ed i suoi derivati terpolimeri. Uno studio effettuato nella prima metà del 2016 da GCI, evidenzia come l'industria basata sull'utilizzo della CO₂ possa contribuire alla riduzione delle emissioni di anidride carbonica di oltre il 10% al 2030. Questa sezione ha come obiettivo quello di descrivere le principali tecnologie per la CO₂U su scala industriale e di creare una maggiore consapevolezza riguardo alle loro potenzialità, ponendo una maggiore attenzione ai processi di produzione di polimeri.

Attualmente le tecnologie che vivono un momentum significativo possono essere raggruppate in quattro differenti macro categorie:

- **Materiali da costruzione** – calcestruzzo o aggregati di carbonati,
- **Intermedi chimici** – metanolo, acido formico e syngas,
- **Combustibili** – combustibili liquidi e metano,
- **Polimeri** – polioli e policarbonati.

Attualmente, gran parte di queste tecnologie sono ancora in fase di sviluppo ed ingenti sono necessari affinché possano conoscere una rapida crescita, tale da permettere una commercializzazione a piena capacità. Nelle seguenti sezioni analizzeremo con maggiore dettaglio le singole tecnologie proposte.

7.1. Materiali da costruzione

Oggi, il materiale più importante e maggiormente utilizzato a livello globale per le costruzioni è senza alcun dubbio il calcestruzzo, con una produzione stimata di circa 10 miliardi di tonnellate all'anno. Il calcestruzzo è un materiale composito che presenta generalmente una composizione in massa di: 10-20% cemento Portland, 70-80% aggregati (sabbia o ghiaia) e 5-10% di acqua.

Il ciclo di produzione del cemento è responsabile per circa il 5.6% delle emissioni globali da fonti fossili ed in ambito industriale. L'utilizzo di anidride carbonica durante le fasi di produzione del calcestruzzo offre nuove ed innovative prospettive verso un utilizzo più massivo della CO₂ catturata. Si è visto, che l'iniezione di una quantità sufficiente di anidride carbonica all'interno del calcestruzzo durante la sua produzione migliora le proprietà del materiale stesso, tra cui la resistenza alla compressione, con un impatto minimo sul processo di produzione stesso. Allo stesso tempo, è possibile ridurre la quantità di legante all'interno del cemento di una quantità pari al 7-8 %; la riduzione della resistenza a compressione indotta da tale riduzione viene compensata dall'aumento indotto dall'anidride carbonica.

Il calcestruzzo viene prodotto attraverso con l'iniezione di anidride carbonica durante il dosaggio. Durante il processo di produzione, un flusso liquido controllato di CO₂ pressurizzata viene iniettato, ad intervalli specifici, all'interno del mixer centrale ove è presente il cemento fresco mediante un apposito sistema che ne regola il flusso. Si genera così una miscela di liquido e solido finemente miscelato (generalmente denominato come "neve" di CO₂). Una volta raggiunta la condizione di temperatura e pressione atmosferica, essendo la fase liquida del gas instabile, si ha una transizione di fase spontanea dovuta alla depressurizzazione del liquido stesso. L'anidride carbonica reagisce rapidamente con gli ioni calcio presenti all'interno del solido, formati dal cemento idratato, formando carbonato di calcio. Una volta terminata la reazione, l'anidride carbonica è legata chimicamente al cemento in un'unica fase solida; non si ha infatti CO₂ in fase gassosa.

L'utilizzo di una ridotta quantità di legante, grazie all'uso di anidride carbonica, consente una produzione di cemento con un ridotto impatto ambientale. E' stato stimato, che una riduzione delle emissioni pari al 4.6% è un target possibile. Le modifiche impiantistiche necessarie per implementare tale metodologia di produzione, e l'aumento del consumo di energia ai fini della produzione, influirebbero in modo ridotto rispetto alla quantità di CO₂ che verrebbe assorbita durante il processo.

Le industrie del cemento quindi, potrebbero destinare le loro emissioni di CO₂ ad un uso vantaggioso nella loro produzione di calcestruzzo, convertendo una parte del loro prodotto di scarto in un reagente al fine di un migliore e più coerente utilizzo delle risorse.

Si stima che entro il 2030 la CO₂U nell'industria del cemento possa crescere, in base alle previsioni, fino a 16.5 miliardi di tonnellate.

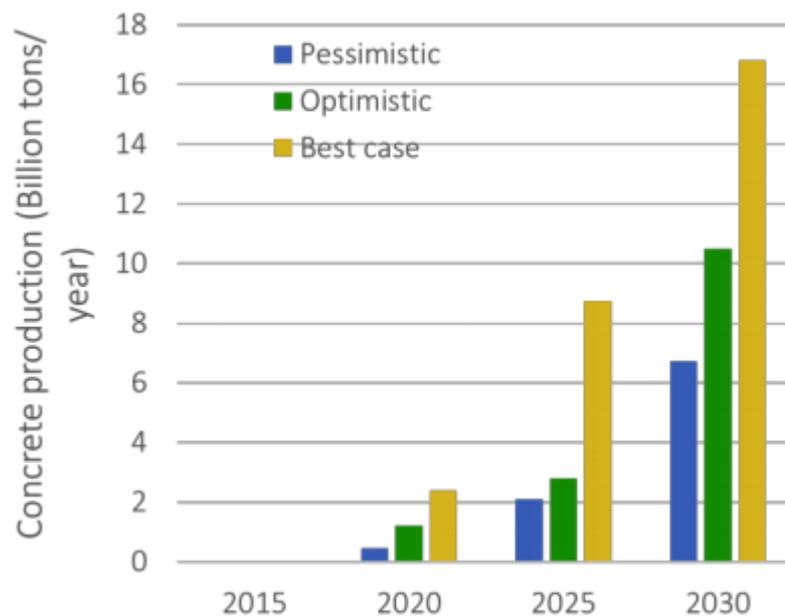


Figura 9.1 | Stime al 2030, in base alle previsioni, della crescita prevista del mercato della CO₂U nell'industria del cemento. (Fonte: Global Roadmap for Implementing CO₂ Utilization, 2016).

7.2. Aggregati di carbonati

La seguente sezione illustra una tecnologia attualmente disponibile per la produzione di aggregati carbonati artificiali mediante l'utilizzo, come reagente, di anidride carbonica.

Il processo prevede la produzione di un materiale impregnato di CO₂ ed opportunamente indurito. Tale materiale verrà utilizzato come sostituto degli aggreganti naturali presenti all'interno del calcestruzzo. Poiché gran parte del volume del calcestruzzo è costituito da aggreganti, l'uso di prodotti alternativi di origine matriciale può incidere fortemente sulla riduzione dello sfruttamento delle risorse naturali.

Questa tecnologia si basa su un processo chimico detto carbonatazione, nel quale una sostanza, in presenza di anidride carbonica, reagisce formando carbonati. La sostanza utilizzata come reagente sono i residui derivanti dal processo di produzione dell'acciaio.

La produzione mondiale di acciaio è stimata attualmente in 1,3 miliardi di tonnellate all'anno, con una produzione di scorie di ferro e acciaio di circa 400 milioni di tonnellate.

Le scorie d'acciaio, particolarmente ricche di silicati di calcio (C₂S), reagiscono in presenza di anidride carbonato, formando calcio-silicato-idrato (C-S-H) e carbonato di calcio (CaCO₃). Il C-S-H si trova abbondantemente all'interno del cemento indurito e si viene a formare durante il processo di idratazione del cemento. La sua presenza, contribuisce in modo significativo ai valori delle proprietà fisicomeccaniche del calcestruzzo.

La reazione di carbonatazione delle scorie di acciaio è riassunta nella seguente equazione:



Considerando che il calcestruzzo è il materiale da costruzione maggiormente utilizzato nel mondo, questa tecnologia offre una alternativa valida che lega il recupero dei rifiuti derivanti dall'industria dell'acciaio, l'utilizzo della CO₂ come reagente e la riduzione dei consumi delle risorse di origine naturale. Un singolo blocco in calcestruzzo può da solo sequestrare fino a 2.93 kg di anidride carbonica. Immaginando che ogni impianto di produzione di calcestruzzo (di Stati

Uniti e Canada) utilizzi carbonati artificiali, è stato stimato che circa 12 milioni di tonnellate di CO₂ potrebbe essere utilizzate in questo processo ogni anno, dando un contributo importante alla riduzione delle emissioni di anidride carbonica.

7.3. Produzione di metanolo

La produzione di metanolo è spesso associata al concetto di power-to-liquid, in quanto oggi la ricerca di nuove metodologie per l'accumulo energetico è divenuta via via sempre più importante. I power-to-liquid rappresentano una valida soluzione per i futuri scenari energetici. Tale tecnologia si basa su processi capaci di assorbire e convertire l'energia da sovrapproduzione (generalmente da fonte rinnovabile, RES), immagazzinandola in forma chimica.

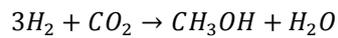
Il metanolo, CH_3OH , si presenta in condizioni normali come una sostanza liquida, proprietà che ne agevola il trasporto e lo stoccaggio, similmente ad altri combustibili quali benzina e gasolio. È uno dei componenti chimici più diffusi ed utilizzati nell'industria, nel 2015 è stato stimato un utilizzo su larga scala pari a circa 60-70 milioni di tonnellate all'anno. Il mercato del metanolo, tuttavia, dovrebbe crescere fino ad oltre 190 milioni di tonnellate al 2030. Viene generalmente utilizzato come reagente nei processi di produzioni di derivati chimici quali la formaldeide, l'acido acetico e il metil-t-butil etere o MTBE e materiali polimerici.

Il metanolo, è inoltre largamente utilizzato per la produzione di energia, grazie alla sua buona densità energetica. Viene utilizzato come combustibile per autotrazione, puro o miscelato con la benzina per incrementarne il numero di ottani. È inoltre un componente chiave nella produzione del biodiesel, un combustibile rinnovabile alternativo che può essere usato come sostituto del gasolio tradizionale.

A livello industriale viene prodotto principalmente mediante reforming di metano, SMR o da gassificazione del carbone. La produzione mediante sistemi tradizionali, tuttavia, è responsabile di un elevato utilizzo di combustibili fossili, producendo di conseguenza ingenti quantità di anidride carbonica (i processi tradizionali producono circa 0.7-1.5 tonnellate di anidride carbonica per ogni tonnellata di metanolo prodotta).

Un approccio alternativo è quello di ottenere metanolo sfruttando il riciclaggio della CO_2 , un processo più innovativo e sostenibile. Il metanolo, in questo caso, è prodotto a partire da una miscela di idrogeno e anidride carbonica. L'idrogeno, può essere prodotto

da processi tradizionali quali l'elettrolisi dell'acqua, utilizzando ove possibile risorse rinnovabili. L'anidride carbonica invece, è ottenuto a partire da i processi di separazione e sequestro analizzati nei capitoli precedenti. Si ha dunque un processo di produzione "eco-compatibile", ed una conseguente riduzione delle emissioni di CO₂ dovuta ad una riduzione nell'uso di combustibili fossili. La reazione propria del processo di conversione della CO₂ e dell'idrogeno in metanolo è la seguente:



Tale reazione avviene all'interno di un reattore catalitico alla temperatura di circa 300°C, nell'intervallo di pressioni di 50-100 bar. Ulteriori processi non convenzionali utilizzabili per la produzione di metanolo sono:

- Conversione mediante reazione stechiometriche
- Conversione per via termo-chimica
- Conversione mediante riduzione elettrochimica
- Conversione mediante riduzione fotoelettrochimica

Indistintamente dal processo utilizzabile, produrre metanolo sfruttando la CO₂ recuperata come reagente, genererebbe un effetto positivo in termini di: riduzione della CO₂ associata al problema del surriscaldamento globale, riduzione del consumo di combustibili fossili, riduzione delle problematiche legate allo stoccaggio dell'energia che verrebbe immagazzinata sotto forma di combustibile liquido con elevata densità di energia.

7.4. Produzione di syngas

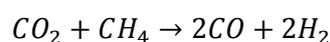
Il syngas, detto anche gas di sintesi, è essenzialmente una miscela gassosa, composta principalmente da monossido di carbonio ed idrogeno, oltre che metano e anidride carbonica in quantità più ridotte.

Oggigiorno, il consumo di syngas è in costante aumento, specialmente in ambito industriale per via della sua potenziale utilizzo in molteplici applicazione, tra cui il Fischer-Tropsch, in cui il syngas è convertito in una serie di combustibili liquidi o come intermedio per la produzione di DME o metanolo nelle industrie petrolchimiche.

Viene utilizzato anche nell'ambito della generazione di potenza, sebbene tale utilizzo non è considerato a fini della CO₂U a causa dei costi e delle efficienze inferiori rispetto ad altri processi. Il mercato globale del syngas, sebbene difficile da quantificare poiché generalmente viene utilizzato come intermedio chimici e quindi convertito in altre sostanze o utilizzato ai fini della produzione dell'energia, si può quantificare in circa 150 gigawatt annui. Le stime indicano che tale mercato dovrebbe crescere fino a toccare i 500 gigawatt annui al 2030.

Il syngas viene generalmente prodotto in ambito industriale mediante il reforming del metano (SR, reazione nella quale il metano è fatto reagire con vapore. Recentemente, è stato sviluppato un processo alternativo, il reforming il reforming secco di metano con anidride carbonica (DRM). Questa reazione, proposta per la prima volta da Fischer and Tropsch nel 1928, offre vantaggi significativi rispetto alle altre tecnologie, sia in ambito ambientale che energetico. Produce infatti gas di sintesi con un ridotto rapporto tra H₂/CO e con maggiore efficienza di conversione, oltre ad utilizzare uno dei più diffusi gas ad effetto.

La reazione di reforming della CO₂ viene descritta come:



Questa reazione essendo altamente endotermica, generalmente avviene a basse pressioni ed elevate temperature. A causa di ciò, è necessario l'uso di catalizzatori. Uno dei maggiori svantaggi di questa tecnologia, è la deposizione del carbonio sulla superficie dei catalizzatori.

7.5. Produzione di metano

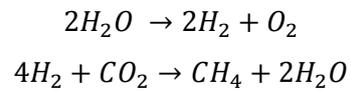
L'uso sempre crescente dei combustibili fossili ha generato un sempre più crescente interesse verso tecnologie capaci di produrre combustili, sia convenzionali che alternativi. Analogamente al metanolo, anche nel caso del metano ci si connette al concetto di power-to-fuel e stoccaggio dell'energia. La possibilità di interconnettere inoltre gli impianti di produzione con la rete di distribuzione ne consente l'utilizzo sia nell'ambito industriale sia per la mobilità. Recentemente, in questo contesto, sono state sviluppate alcune tecnologie capaci di sfruttare l'anidride carbonica come fonte di C per la sintesi di combustibili. Nella seguente sezione, l'interesse verrà posto sul processo di conversione della CO₂ in metano, mediante riduzione con idrogeno.

Affinché l'uso della CO₂ come materia prima realmente un effetto positivo sull'ambiente, è necessario che l'intero processo di produzione, compresa la fonte degli altri reagenti, abbia un bilancio netto positivo di CO₂ (o almeno neutro). Ai fini di ciò, verrà ipotizzato che l'idrogeno, reagente fondamentale in questo processo, prodotto mediante elettrolisi dell'acqua utilizzi esclusivamente energia derivante da fonti rinnovabili, come l'energia elettrica ed eolica. Nel caso fosse utilizzato gas naturale come fonte di idrogeno (ottenibile mediante reforming dello stesso), il processo dovrà avere un bilancio neutro di CO₂.

Il processo di idrogenazione dell'anidride carbonica, non è semplicemente un mezzo utile a ridurre le emissioni di CO₂, ma è anche un sistema per immagazzinare e trasportare l'idrogeno opportunatamente convertito (nel caso proposto, è possibile sfruttare l'infrastruttura già esistente, riducendo drasticamente i costi di distribuzione). Lo sviluppo crescente di impianti di cattura e stoccaggio (CCS) renderanno possibile la produzione di ingenti quantità di CO₂, che potrà essere utilizzata nei processi di conversione di energia rinnovabile in carburanti.

La reazione diretta di CO₂ e H₂, catalizzata da un sistema a base nickel, produce principalmente metano gassoso. La produzione di acqua come co-prodotto è inevitabile, ed è governata dal bilancio dell'ossigeno.

La reazione complessiva del processo di metanazione chimica della CO₂ è espressa di seguito:



Durante il processo di sintesi, il vettore energetico H₂ è convertito in CH₄, sostanza ad elevata densità di energia. Generalmente il processo di conversione presenta efficienze superiori all'90% (la quota restante è rilasciata in forma di energia termica). Le stime indicano che al 2030, la produzione di metano derivante da metanazione della CO₂ potrebbe raggiungere i 50 miliardi di metri cubi annui.

7.6. Produzione di polimeri

Giorno dopo giorno, i polimeri sono divenuti sempre più insostituibili grazie alle loro proprietà ed alla loro versatilità. Costituiscono la base della vita moderna, e contribuiscono fortemente a migliorare la qualità della vita stessa. Sono parte integrante di quasi tutti gli oggetti e le tecnologie esistenti: dai materiali usati per fare vestiti, case, auto, aeroplani, alle applicazioni più sofisticate in ambito medico, elettronico e per la diagnostica. Vengono anche utilizzati come materiali per la purificazione delle acque o come composti polimeri al fine di ridurre il consumo di carburante nelle applicazioni aerospaziali.

Secondo le ultime stime elaborate dalla società di consulenza AMI (Applied Market Information), nel 2015 il consumo mondiale di polimeri ha raggiunto il record di 300 milioni di tonnellate (trent'anni fa erano appena 45 milioni di tonnellate). Attualmente, la maggior parte delle plastiche di origine sintetica, come il polipropilene (PP), polietilene (PE), polistirene (PS) e polivinil cloruro (PVC), sono 100% derivate dal petrolio, con un impatto carbonioso di 4,50-6,75 tonnellate di CO₂ per tonnellata di plastica. È dunque imperativo sostituire prima possibile le plastiche convenzionali con quelle a base CO₂ al fine di limitare il consumo di risorse petrolchimiche. Circa il 6% del petrolio prodotto in tutto il mondo è utilizzato nella produzione di polimeri, suscitando forti preoccupazioni, in particolare di carattere ambientale.

A tutto questo va aggiunto che i policarbonati convenzionali sono prodotti mediante condensazione di bisfenolo-A (BPA) e fosgene in un polimero amorfo, che sebbene abbia elevate proprietà meccaniche e termiche tale da renderlo utilizzabile in campo medico, ottico, elettronico ed automotive, utilizza monomeri che oltre ad essere ovviamente di derivazione petrolchimica, sono anche molti tossici (fosfina) e dannosi per la salute (BPA). Una strada alternativa per la sintesi di PC's consente di sostituire la tossica fosfina con la CO₂, molto meno dannosa e tossica.

Produrre 1 tonnellata di polipropilencarbonato (PPC) da CO₂ e ossido di propilene (PO) consente un risparmio di oltre il 40% in massa di risorsa petrolchimica.

In questo contesto, i pionieri Inoue et al., pubblicarono uno studio nel 1969 in cui illustravano la sintesi di policarbonati alifatici mediante l'accoppiamento di CO₂ ed epossidi con un catalizzatore a base zinco. Da allora, numerosi ricercatori hanno posto la loro attenzione alla co-polimerizzazione della CO₂ e ossido propilenico (PO) al fine di produrre carbonati di polipropilene (PPC), termoplastica amorfa con bassa temperatura di vetro, T_g=40 °C.

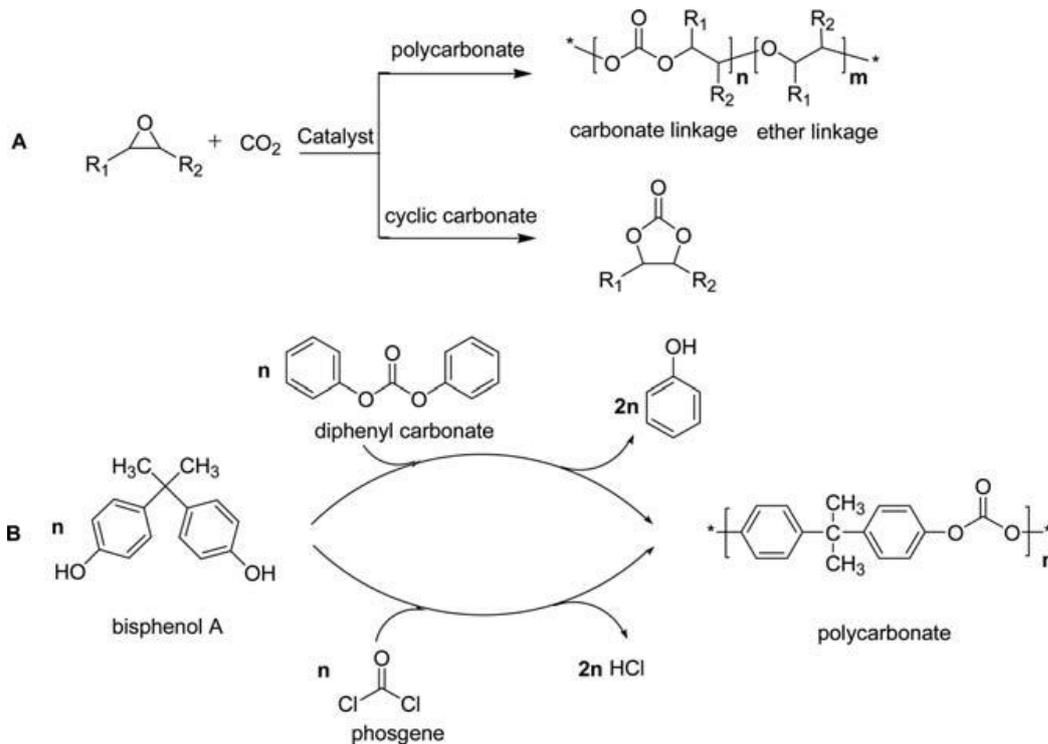


Figura 3: (A) Reazione di copolimerizzazione della CO₂, con carbonati ciclici e policarbonati come possibili prodotti. (B) Policarbonati sintetizzati mediante bisfenolo A. Fonte: Green Polycarbonates Prepared by the Copolymerization of CO₂ with Epoxides - Masoumeh Taherimehr, Paolo P. Pescarmona.

Oggi, lo sviluppo di polimeri "sostenibili" è fortemente incentivato in ambito politico e dagli accordi internazionali, compresi i negoziati avvenuti alla Conferenza delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici 2015 (COP21) a Parigi sulla riduzione delle emissioni di CO₂.

La prima grande sfida che i polimeri ecosostenibili devono affrontare, è quella della trasformazione delle risorse rinnovabili e della produzione che devono essere altamente efficienti al fine di ridurre i costi. L'altra grande sfida riguarda le proprietà dei polimeri ecosostenibili, proprietà che devono essere complementari o migliori rispetto ai polimeri

tradizionali disponibili. Applicazioni con mercati di alto valore, come ad esempio elastomeri termoplastici, plastiche rigide o polioli, potrebbero offrire campi molto più favorevoli rispetto ad altre applicazioni, come il packaging.

Sebbene l'applicazione commerciale dei polimeri bioderivati offra grandi benefici e potenziali, la loro diffusione su larga scala richiede ancora miglioramenti, specialmente dal punto di vista prestazionale, in quanto solamente alcuni polimeri sostenibili possiedono attualmente proprietà, incluse quelle meccaniche e termiche, equivalenti ai polimeri convenzionali.

Nella seguente sezione, verrà preso in esame dettagliatamente il processo di produzione di polimeri, mediante la copolimerizzazione di epossidi e CO₂.

7.6.1. CO₂ come reagente nella produzione di carbonati organici

Una delle reazioni più rilevanti circa l'incorporazione di CO₂ è la produzione di carbonati organici. Questi carbonati sono prodotti utili nell'industria chimica, poiché possono essere utilizzati in un ampio range di applicazioni, tra cui: solventi, elettroliti, intermedi chimici, polimeri e monomeri.

Copolimerizzazione di CO₂ ed epossidi

La reazione che utilizza CO₂ per produrre carbonati organici che ha suscitato il maggior interesse è sicuramente quella coinvolge la reazione di CO₂ ed epossidi ad alta energia, anche conosciuti come ossirani, come l'ossido di etilene (EO) e l'ossido di propilene (PO). In presenza di un catalizzatore, che attiva la reazione di polimerizzazione, induce un iniziale coordinamento tra l'eossido ed il complesso metallico stesso, che attiva l'eossido verso l'attacco nucleofilo a cui consegue l'apertura dell'anello della base di Lewis. Di conseguenza, la CO₂ può inserirsi nel legame metallo-ossigeno e formare un carbonato, che potrà richiudersi ad anello per formare un carbonato ciclico o propagarsi ulteriori inserimenti alternati di eossido e CO₂ formando policarbonato.

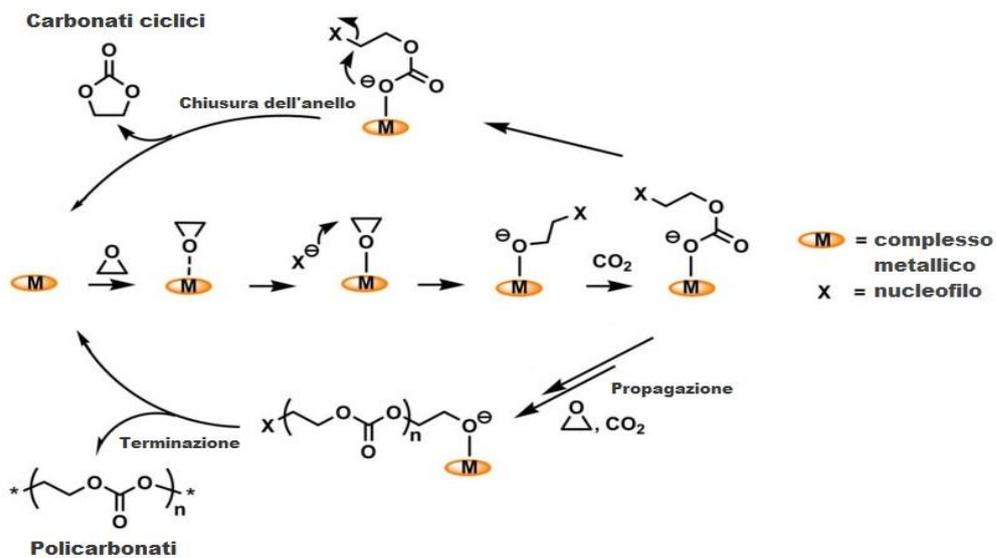


Tabella 3 | Illustrazione della reazione di polimerizzazione della CO₂ ed epossidi. Fonte: Green Polycarbonates Prepared by the Copolymerization of CO₂ with Epoxides - Masoumeh Taherimehr, Paolo P. Pescarmona.

Idealmente, la co-polimerizzazione induce l'alternato inserimento di CO₂ ed epossido nella crescente catena polimerica. Allo stato dell'arte attuale, tuttavia, non vi è ancora una padronanza del processo tale da permettere la produzione di polimeri in cui sia presente una perfetta alternanza dei monomeri. È possibile dunque, osservare l'inserimento consecutivo di due epossidi nella catena del polimero, generando così legami eterei, generalmente una proprietà indesiderata in quanto induce un abbassamento della temperatura di transizione vetrosa, T_g.

La presenza di legami eterei nella catena polimerica, associata ad una non perfetta padronanza della stereo- e regio-selettività della reazione fanno sì che le proprietà fondamentali quali il comportamento meccanico, la stabilità termica e la processabilità pongano tuttora forti limiti applicativi.

Attualmente, i policarbonati a base CO₂ più studiati e diffusi sono il PPC ed il PCHC, polimeri completamente amorfi con un elevato grado di trasparenza. Il PPC, ad esempio, presenta una temperatura di transizione vetrosa (T_g) nel range 30-46°C ed una bassa resistenza a trazione ponendo limiti pratici al suo utilizzo. Il PCHC, viceversa, possiede un valore di T_g maggiore, nel range 110-120°C, rendendolo utilizzabile come plastica in un range di applicazioni più ampio.

Nella seguente tabella, sono illustrate le proprietà dei principali policarbonati CO₂-based.

Polimero	T _g /°C	T _{5%} /°C	Young/MPa	Durezza/MPa	Resistenza a trazione/MPa	Elongazione/%
PEO	-68 to -27		206 482			
PEC	0 5		2.1		5.9	
PPO	-73 to -61		20.7 34.5			
PPC	30 46	254	974 ~1470	155	32.6 30.6	23
PBO	4				38.2 41.2	
PBC	~60		2147		36.3	
PCHC	125	284	2707		29.4	1.3
PPCHC			4028	221		
PPC-b-PCHC	41/66/113	260	4379	235	37.1	10.2
PLA	60, 171	249	6872	392	40 50	
PCL	-60, 59	282	1262	87		

Tabella 3 | Proprietà termiche e meccaniche dei principali polimeri. Fonte: *Synthesis and properties of CO₂-based plastics: Environmentally friendly, energy-saving and biomedical polymeric materials* - Yonghang Xu a, b, c,1, Limiao Lin a,1, Min Xiao a, Shuanjin Wang a, Andrew T. Smith c, Luyi Sun c, Yuezhong Meng

Rendere i policarbonati CO₂-based il più possibile simili ai loro equivalenti derivati dal petrolio sarà dunque condizione necessaria per porre le basi verso un utilizzo più ampio.

7.6.2. Proprietà fisico-chimiche dei policarbonati a base CO₂

Proprietà termiche: Il comportamento di un poli-carbonato all'aumento di temperatura è fortemente condizionato dalla sua struttura chimica, dalla loro configurazione stereochimica (e dal relativo grado di cristallinità), dalla presenza di legami eterei, dal peso molecolare, dal gruppo terminale, dalle interazioni intermolecolari e dalla presenza di impurità. Una prima distinzione può essere fatta in base alla struttura chimica ottenuta, i polimeri che presentano una elevata stereo-regolarità tendono a formare strutture cristalline (o contengono regioni con tale comportamento), viceversa la struttura ottenuta sarà di carattere amorfo. Nel primo caso, sarà possibile osservare una temperatura di fusione (T_{mp}) ben definita, viceversa si osserverà un range di temperature di transizione (partendo dalla temperatura di transizione vetrosa, T_g).

La temperatura di transizione vetrosa aumenta all'aumentare del peso molecolare del policarbonato fino ad un valore critico, oltre al quale l'andamento diviene circa costante. La T_g , come si è già detto, è condizionata dalla quantità di legami eterei presenti all'interno della struttura, e sarà tanto minore tanto maggiori saranno gli legami eterei. Infine, vi è inoltre una dipendenza della temperatura di transizione dalla natura dell'epossido utilizzato come substrato.

Proprietà meccaniche: Le proprietà meccaniche di rilievo, valutabili mediante stress test, sono generalmente: il modulo elastico o modulo di Young (E), la durezza, la resistenza a trazione (T_s) e l'elongazione a rottura

7.6.3. Principali parametri che influenzano le proprietà fisico-chimiche

Le proprietà fisico-chimiche, oltre alla resa e la selettività dei polimeri, sono determinate da una combinazione di parametri fondamentali:

- il catalizzatore
- la natura dell'epossido
- la temperatura di reazione
- la pressione della CO₂
- il solvente
- il tempo di reazione
- la presenza di impurità

Una adeguata ottimizzazione di tali parametri consente di controllare e variare le proprietà fisico-chimiche dei policarbonati prodotti, e di conseguenza, ampliare i campi di applicazione di tali prodotti.

Vedremo ora nel dettaglio, come i sopracitati parametri sia correlati con le proprietà termo-meccaniche.

Catalizzatori

I catalizzatori sono un elemento chiave in quanto attivano la reazione di polimerizzazione. L'attività e la selettività del sistema catalitico è il risultato della combinazione della capacità di coordinazione del sito di acido di Lewis (se presente) e dall'equilibrio tra nucleofilia e abilità di rilascio della base di Lewis. Una specie nucleofila con bassa capacità di rilascio favorirà la formazione di catene polimeriche più lunghe, mentre un nucleofilo con una buona capacità di rilascio promuoverà la chiusura dell'anello con conseguente formazione di un carbonato ciclico.

La scelta del catalizzatore influirà inoltre sull'efficienza del processo. E' possibile distinguere i catalizzatori in due macro-categorie, ossia omogenei ed eterogenei.

- Catalizzatori omogenei – Generalmente, consentono un assorbimento maggiore di CO_2 all'interno del polimero, inducendo un concatenamento bilanciato di epossidi- CO_2 e producendo policarbonati alifatici. È anche possibile combinare in modo selettivo la copolimerizzazione alternata di epossidi e anidride carbonica mediante il processo di polimerizzazione di altri monomeri bio-derivati per produrre copolimeri a blocchi che sono composti da estere, etere e blocchi carbonato.
- Catalizzatori eterogenei – La maggior parte dei processi produttivi attualmente sfruttano catalizzatori eterogenei, sebbene le strutture non siano ben definite e la frequenza di turnover dei monomeri non sia molto competitiva. Diversamente dai catalizzatori omogenei, questi presentano un minor assorbimento di anidride carbonica a causa delle elevate pressioni richieste, producendo carbonati di polietere.

La figura 10.1 seguente riassume alcuni dei principali catalizzatori utilizzati nel processo di copolimerizzazione.

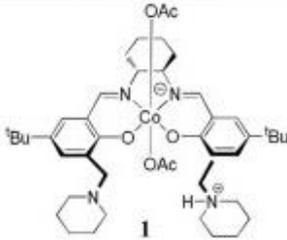
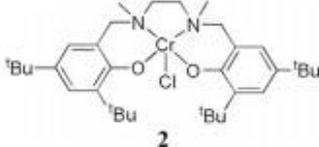
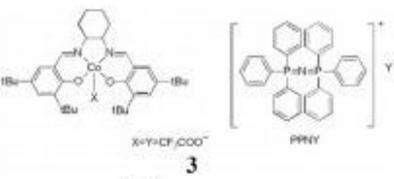
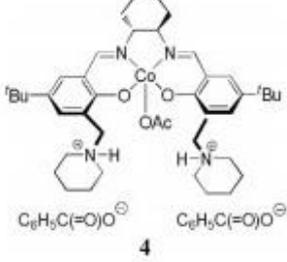
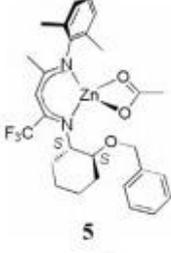
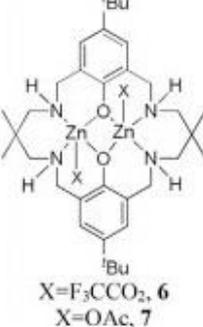
Catalizzatore	Monomeri
 <p>1</p>	PO, HO
 <p>2</p>	PO, CHO, VCHO
 <p>3</p> <p>X=Y=CF₃COO⁻</p> <p>PR₃</p>	1. PO, AGE 2. PO, LA
 <p>4</p> <p>C₆H₅C(=O)O⁻ C₆H₅C(=O)O⁻</p>	(S)-PO, (R)-PO
 <p>5</p>	CHO, CPO
 <p>6, 7</p> <p>X=F₃CCO₂, 6 X=OAc, 7</p>	6 , CHO, LA 7 , CHO, ε-CL 6 , CHO, ε-CL 7 , CHO, PA

Figura 10.1 | Catalizzatori utilizzati durante il processo di sintesi di polimeri a base CO₂ in base ai differenti monomeri utilizzati. Fonte: Li Y, et al. Carbon dioxide-based copolymers with various architectures. Prog Polym Sci (2018), <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.02.001>

Natura dell'eossido utilizzato

La scelta dell'eossido, ricopre un importante ruolo poiché influisce sul tipo di polimero che si andrà a formare. Ad esempio, utilizzando come substrato l'ossido di cicloexene, ad esempio, si potrà osservare una formazione favorevole di carbonati ciclici rispetto all'uso di eossidi alifatici. Allo stesso modo, sarà osservabile una maggiore selettività verso i poli-carbonati mediante l'utilizzo di ossido di cicloexene rispetto all'ossido di propilene.

Condizioni di reazione

È stato osservato, che parametri come la temperatura e la pressione della CO₂ influenzano sia la resa dei prodotti sia la selettività degli stessi. Elevate temperature consentono una maggiore produttività, promuovendo tuttavia la formazione di carbonati ciclici (termodinamicamente favoriti). Nel caso di prediliga la sintesi di policarbonati, è conveniente mantenere la reazione a temperature inferiori a 100°C. Per quanto riguarda la pressione della CO₂, l'aumento della pressione aumenta la selettività verso i policarbonati, in quanto favorisce la crescita della catena polimerica. Inoltre, una maggiore pressione favorirebbe l'alternata copolimerizzazione, minimizzando la formazione di legami eterei.

7.6.4. Principali processi per l'ottimizzazione delle proprietà dei polimeri a base CO₂

Lo sviluppo di tecnologie capaci di produrre materiali di uso comune, come i polimeri, utilizzando risorse rinnovabile (o meglio, come nel nostro caso, utilizzando sostanze considerate per i più come inquinanti) ha reso possibile ampliare una prospettiva fino ad allora limitata al mero utilizzo di sostanze di origine fossile, e dunque non rinnovabile.

Sin dal primo momento, fu infatti chiaro di come un processo capace di convertire un inquinante come la CO₂ in un prodotto di uso comune, avrebbe contribuito allo sviluppo di un'industria sempre più rispettosa verso l'ambiente. Come si è visto nelle sezioni precedenti, la produzione di polimeri mediante la copolimerizzazione di CO₂ ed epossidi, in un prossimo futuro contribuirà in modo sempre più significativo alla riduzione delle emissioni di CO₂. È necessario tuttavia, che i polimeri così prodotti abbiano proprietà tali da sostituire in modo esaustivo i polimeri di natura fossile attualmente in uso. Un'ulteriore sviluppo di tale tecnologia è dunque necessario, ed è già in atto. In questa sezione, verranno introdotte brevemente, le metodologie attualmente in uso, ottimizzare e migliorare le proprietà fisiche di alcune classi di polimeri, tra cui i policarbonati.

Copolimerizzazione a blocchi – Fino ad ora, si è sempre fatto riferimento, parlando di co-polimerizzazione, ad una sequenza alternata di monomeri (CO₂ ed epossidi, ad esempio). Nel caso in cui i monomeri presenti, siano raggruppati in blocchi distinti uniti agli estremi, si parla di copolimeri a blocchi. La copolimerizzazione a blocchi, è una metodologia utilizzabile per regolare e migliorare le proprietà dei polimeri, come la T_g, la biodegradabilità e l'idrofilia. In tale processo, inizialmente vengono prodotti diversi blocchi di copolimeri CO₂-epossido nella catena di policarbonato, successivamente, una volta completata la copolimerizzazione del biossido di carbonio con il primo epossido, è introdotto in situ il secondo epossido, utilizzando lo stesso catalizzatore.

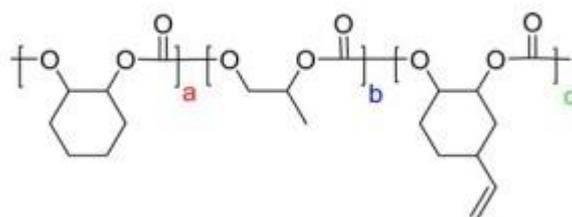


Figure 1 | Copolimero formato da differenti blocchi. In questo caso, sono presenti blocchi di CO₂, ossido di propilene, ossido di cicloesene e ossido di 4-vinil-1,2-cicloesene. Fonte: Green Polycarbonates Prepared by the Copolymerization of CO₂ with Epoxides, Masoumeh Taherimehr, Paolo P. Pescarmona.

Terpolimerizzazione – Una semplice alternativa alla copolimerizzazione a blocchi per ottenere policarbonati costituiti dall’alternanza controllata di differenti epossidi è la terpolimerizzazione.

La terpolimerizzazione è una procedura recentemente sviluppata che consente di migliorare le proprietà fisiche dei policarbonati, e consiste nell’utilizzo di differenti epossidi durante il processo di formazione della catena polimerica. Bisogna tuttavia tener conto che tali reazioni risultano complesse da ottenere, a causa delle differenti reattività e velocità di copolimerizzazione dei differenti epossidi e la CO₂.

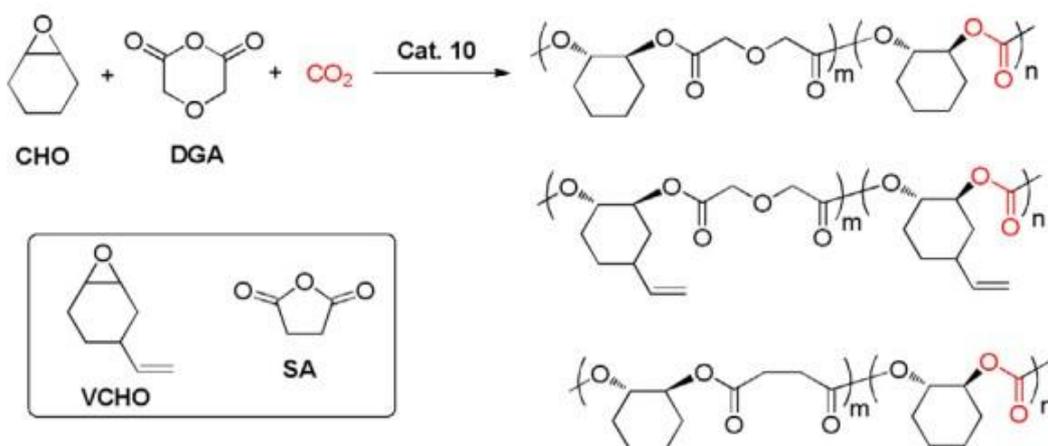


Figure 1 | Terpolimerizzazione di CHO, DGA e CO₂ a formare un copolimero a blocchi. Fonte: Jeske RC, Rowley JM, Coates GW. Pre-rate-determining selectivity in the terpolymerization of epoxides, cyclic anhydrides, and CO₂: a one-step route to diblock copolymers. *Angew Chem Int Ed* 2008;47:6041–4.

8. Considerazioni finali

L'uso della CO₂ come reagente in processi di sintesi di prodotti di uso comune va velocemente verso uno sviluppo su scala industriale. La sintesi di polimeri, ha vissuto uno sviluppo massivo negli ultimi decenni, tale da rendere questa tecnologia valida e sostenibile nell'ambito della riduzione delle emissioni di anidride carbonica in atmosfera.

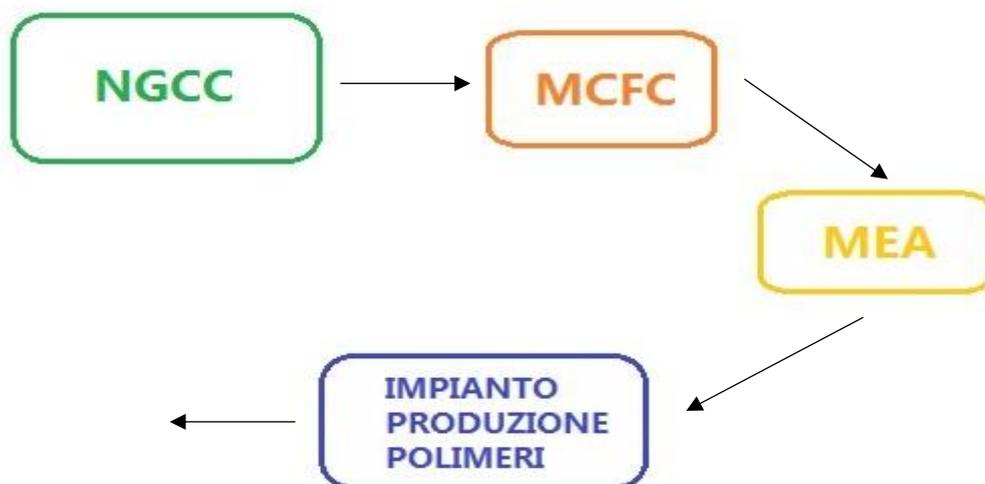
I policarbonati, ottenuti mediante l'alternata copolimerizzazione CO₂ ed epossidi, sono una classe di polimeri che giorno dopo giorno diviene sempre più attraente in ambito scientifico ed industriale. Il grande interesse verso questi materiali deriva dalla loro biodegradabilità e dalla loro ecocompatibilità, abbinata all'uso di un prodotto di scarto inquinante come la CO₂, come reagente (Masoumeh Taherimehr). Allo stato dell'arte attuale, sebbene i vantaggi siano molteplici (si consideri inoltre che è possibile produrre polimeri che possiedano fino al 47% in peso di CO₂, generando una riduzione di emissioni pari a 0.173 tonnellate per ogni tonnellata prodotta), la diffusione su scala industriale tarda ad avvenire. Le motivazioni principali sono riconducibili a limitazione di ambito tecnico. Dal punto di vista tecnologico, questi materiali non possiedono ancora proprietà termo-meccaniche comparabili a quelle possedute da polimeri derivati da bisfenolo A e fosgene.

Alla luce di ciò, è evidente che sebbene queste tecnologie consentano di ridurre l'impatto ambientale (grazie all'uso della CO₂ come reagente e riducendo l'uso di prodotto petrolchimici come il BPA), attualmente non sono abbastanza mature da poter sostituire efficacemente i polimeri convenzionali. Ci sarà sicuramente ampio spazio nel prossimo futuro. Risulta dunque chiaro, che la loro diffusione sarà fortemente condizionata dai miglioramenti tecnologici, che dovranno essere principalmente rivolti allo sviluppo di processi di produzione più efficaci e selettivi, di catalizzatori più efficienti e durevoli e da prodotti più performanti (ottenuti mediante processi di terpolimerizzazione, ad esempio) tali da renderli utilizzabili in un range più ampio di applicazioni.

9. Possibili scenari

Nel presente lavoro di tesi, è stata sviluppata una analisi del panorama tecnologico odierno riguardante le celle a combustibile, e in particolare delle MCFC, focalizzandosi sull'uso di queste come separatore ai fini della cattura selettiva della CO₂ generata da impianti di grossa taglia. Si è inoltre parlato di come questa CO₂, possa essere utilizzata, trasformando la sua denominazione da "scarto" a "risorsa". Sebbene tali processi risultino ancora in fase sperimentale, in un futuro prossimo potrebbero divenire reali, avvicinando sempre più l'industria al concetto di economia circolare, scostandosi sempre più dal modello lineare: estrazione, produzione, consumo e smaltimento. Nella seguente sezioni, verranno sviluppati alcuni scenari applicativi delle tecnologie precedentemente discusse, considerando casi realistici fornendo un bilancio energetico complessivo in accordo con i dati da letteratura.

Nella seguente analisi considereremo un impianto di generazione di potenza di media dimensione, equipaggiato di MCFC al fine di separare la CO₂ generata dall'impianto. Il flusso gassoso ricco di CO₂, verrà poi ulteriormente concentrato mediante MEA. Infine, il flusso di CO₂ ad alta concentrazione verrà utilizzato come reagente all'interno di un impianto ipoteticamente adiacente al sito di produzione. La seguente figura riassume schematicamente il sistema complessivo di cui verranno sviluppati alcuni possibili scenari.



Ai fini dello sviluppo dei possibili scenari, verranno considerati i seguenti dati ottenuti da letteratura: consumo specifico MEA = 3.6 MJ/kg_{CO2}, consumo di energia specifica per la produzione di plastiche a base CO₂ = 39 MWh/ton_{CO2}. La MCFC verrà dimensionata in modo da fornire rispettivamente dal 10% al 70% della potenza complessiva dell'impianto di produzione. Infine, considereremo policarbonati derivanti da copolimerizzazione di epossidi e CO₂ costituiti per il 50% in massa da anidride carbonica ottenuta mediante CCS. La seguente tabella riassume i risultati dei principali scenari possibili ipotizzati, considerando:

- Centrale di potenza pari a 342 MW
- MEA con consumo pari a 71.10 MW
- MCFC da 10% a 70% della potenza totale.
- Utilizzo della CO₂ ottenuta dal 2% al 20%

		MCFC						
Totale		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%
Quota CO ₂ utilizzata	2%	203,53	251,03	312,10	393,53	507,53	678,53	963,53
	5%	45,47	92,97	154,04	235,47	349,47	520,47	805,47
	10%	-217,97	-170,47	-109,39	-27,97	86,03	257,03	542,03
	20%	-744,83	-697,33	-636,26	-554,83	-440,83	-269,83	15,17

Tabella 1 | Risultati ottenuti dalla simulazione di scenari possibili considerando valori da letteratura aggiornati al 2014.

Essendo il processo di produzione di policarbonati a base CO₂ fortemente energivoro, questo risulta avere un forte impatto sul bilancio complessivo del sito produttivo. In particolare, nel caso in cui la MCFC sia dimensionata al fine di fornire solamente il 10% della potenza totale ed il 5% della CO₂ recuperata venga utilizzata per produrre policarbonati, il sistema avrebbe genererebbe solamente 45.47 MW di potenza utile. Aumentando progressivamente la potenza fornita dalla MCFC, lo scenario si modifica drasticamente, andando progressivamente a migliorare. Bisogna tuttavia considerare

l'effetto dell'installazione di MCFC di grandi potenza sul costo di produzione dell'energia elettrica, in quanto il costo specifico del componente è tuttora elevato rispetto al costo di un impianto NGCC. È necessario quindi effettuare delle scelte di tipo economico. Dare maggiore importanza all'energia prodotta ed al suo costo o focalizzarsi sulla produzione di policarbonati e trascurare in parte il costo dell'energia elettrica generata, che nel caso di MCFC di grande dimensioni diverrebbe elevato rispetto ai prezzi convenzionali. Sicuramente, una riduzione dei costi specifici di produzione di polimeri a base CO₂ inciderebbe significativamente sul bilancio complessivo, si stima infatti che questi possano ridursi di oltre il 25% al 2040 grazie a miglioramenti tecnologici e processuali. Supponendo realistica la proiezione dei costi specifico di produzione dei polimeri, lo scenario introdotto precedente verrebbe radicalmente modificato, mantenendo inalterate le performance tecnologiche degli altri componenti.

		MCFC						
Totale		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%
Quota CO ₂ utilizzata	2%	230,54	278,04	339,12	420,54	534,54	705,54	990,54
	5%	113,01	160,51	221,58	303,01	417,01	588,01	873,01
	10%	-82,87	-35,37	25,70	107,13	221,13	392,13	677,13
	20%	-474,64	-427,14	-366,07	-284,64	-170,64	0,36	285,36

Tabella 2 | Risultati ottenuti dalla simulazione di scenari possibili considerando valori da letteratura aggiornati al 2040.

Alla luce di quanto osservato nel presente lavoro, è evidente come queste tecnologie, sebbene ancora non mature in termini di sviluppo, offrano scenari incoraggianti. Futuri sviluppi delle MCFC in termini di densità di potenza, performance, costi e durata contribuiranno fortemente alla loro diffusione su larga scala. Allo stesso modo, miglioramenti dei processi di produzione tali da rendere i polimeri a base CO₂ equivalenti a quelli convenzionali, incideranno fortemente sulla loro diffusione a livello industriale. Le basi per grandi cambiamenti sono già state poste da anni, MCFC e polimeri da CO₂ sono sull'orlo della commercializzazione, sarà necessario attendere

ancora un po' affinché i risultati possano venir apprezzati in modo sensibile, e il loro effetti induca significativi cambiamenti in ambito industriale ed ambientale.

9. Bibliografia

- <https://www.terna.it/it-it/sistemaelettrico/statisticheeprevisionsi/datistatistici.aspx>
- <http://www.autorita.energia.it/allegati/docs/13/129-13executive.pdf>
- <http://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/rapporti/fattori-di-emissione-atmosferica-di-co2-e-sviluppo-delle-fonti-rinnovabili-nel-settore-elettrico>
- http://www.enea.it/it/pubblicazioni/pdf-dossier/2015_MCFCinternationalstatus.pdf
- <http://www.fuelcellenergy.com>
- <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-dataIPCC>
- http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full_wcover.pdf
- <https://hub.globalccsinstitute.com/publications/strategic-analysis-global-status-carbon-capture-storage-report-2/3-oxygen-combustion>
- https://nachhaltigwirtschaften.at/resources/iea_pdf/css_put_carbon_back.pdf
- An example of innovative application in fuel cell system development: CO₂ segregation using Molten Carbonate Fuel Cells M. Lusardi, B. Bosio, E. Arato*
- <http://www.enea.it/it/seguici/documenti/quaderni-energia/catturaco2.pdf>
- https://www.icef-forum.org/platform/upload/CO2U_Roadmap_ICEF2016.pdf
- Economic analysis of CO₂ capture from natural gas combined cycles using Molten Carbonate Fuel Cells S. Campanari a,, P. Chiesa a, G. Manzolini a, S. Bedogni b
- Synthesis and properties of CO₂-based plastics: Environmentally friendly, energy-saving and biomedical polymeric materials Yonghang Xu a,b,c,1, Limiao Lin a,1, Min Xiao a, Shuanjin Wang a, Andrew T. Smith c, Luyi Sun c,*, Yuezhong Meng a,*
- CO₂ utilization: Developments in conversion processes Erdogan Alper*, Ozge Yuksel Orhan
- Energy related CO₂ conversion and utilization: Advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies Yun Zhenga, Wenqiang Zhanga, Yifeng Lia, Jing Chena, Bo Yua,®, Jianchen Wanga,®, Lei Zhangb,c, Jiujun Zhang
- CO₂ as carbon source for fuel synthesis Vincenzo Barbarossa*, Giuseppina Vanga, Rosanna Viscardi and Daniele Mirabile Gattia
- A review of copolymerization of green house gas carbon dioxide and oxiranes to produce polycarbonate Rui-Ren Ang a, Lee Tin Sin a, *, Soo-Tueen Bee a, *, Tiam-Ting Tee a, A.A.H. Kadhum b, A.R. Rahmat c, Bilal A. Wasmi
- CO₂ capture from combined cycles integrated with Molten Carbonate Fuel Cells Stefano Campanari *, Paolo Chiesa, Giampaolo Manzolini
- Carbon dioxide utilization—Electrochemical reduction to fuels and synthesis of polycarbonates Ana S. Reis Machado, Ana V.M. Nunes, Manuel Nunes da Ponte®
- Techno-economic prospects for CO₂ capture from distributed energy systems Takeshi

Kuramochi a,n, Andrea Ramu´ rez b, Wim Turkenburg b, Andre´ Faaij b

- Application of MCFCs for active CO₂ capture within natural gas combined cycles S. Campanaria, P. Chiesaa, G. Manzolinia*, A. Giannottib, F. Federicib, P. Bedontb, F. Parodi
- Study Of A Basic Mcfc Unit For Modular Multi-Mw Systems Danilo Marra, Barbara Bosio
- Fuel Cell Power Model: Startup Guide, System Designs, and Case Studies Modeling Electricity, Heat, and Hydrogen Generation from Fuel Cell–Based Distributed Energy Systems D. Steward, M. Penev, G. Saur
- Grid connection of MCFC applied to power plant with CO₂ capture Morris Brenna, Federica Foiadelli, Giampaolo Manzolini †
- MCFC-based CO₂ capture system for small scale CHP plants Umberto Desideri 1, Stefania Proietti 1, Paolo Sdringola 2, Giovanni Cinti 3, Filippo Curbis*
- Study on a gas-steam combined cycle system with CO₂ capture by integrating molten carbonate fuel cell Liqiang Duan*, Jingnan Zhu, Long Yue, Yongping Yang
- Pre-combustion, Post-combustion and Oxy-combustion in thermal power plant for CO capture Mohamed Kanniche, René Gros-Bonnivard, Philippe Jaud, Jose Valle-Marcos, Jean-Marc Amann, Chakib Bouallou
- Carbon capture: Energy wasting technologies or the MCFCs challenge? L. Caprile*, B. Passalacqua, A. Torazza
- Using MCFC for high efficiency CO₂ capture from natural gas combined cycles: Comparison of internal and external reforming Stefano Campanari †, Giampaolo Manzolini, Paolo Chiesa
- Synthesis and process optimization of soybean oil-based terminal epoxides for the production of new biodegradable polycarbonates via the intergration of CO₂ Chun Chang a,b, Yusheng Qin a,c, Xiaolan Luo a, Yebo Li a,*
- Study on a new IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) system with CO₂ capture by integrating MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) Liqiang Duan*, Siyu Sun, Long Yue, Wanjun Qu, Yongping Yang
- Performance assessment of natural gas and biogas fueled molten carbonate fuel cells in carbon capture configuration Linda Barelli a, Gianni Bidini a, Stefano Campanari b, Gabriele Discepoli a, *, Maurizio Spinelli b
- Off-design operation of coal power plant integrated with natural gas fueled molten carbonate fuel cell as CO₂ reducer Gabriele Discepoli a,*, Jarosław Milewski b, Umberto Desideri
- Molten carbonate fuel cells 3 M. Cassir, A. Mele´ ndez-Ceballos, A. Ringuede´, V. Lai
- Study on CO₂ capture from molten carbonate fuel cell hybrid system integrated with oxygen ion transfer membrane Liqiang Duan*, Long Yue, Wanjun Qu, Yongping Yang
- Molten carbonate fuel cells for CO₂ separation and segregation by retrofitting existing plants: An analysis of feasible operating windows and first experimental findings I. Rexed a,*, M. della Pietra b,c, S. McPhail b, G. Lindbergh a, C. Lagergren a
- CO₂ capture from combined cycles integrated with Molten Carbonate Fuel Cells Stefano Campanari *, Paolo Chiesa, Giampaolo Manzolini

- Study on a new IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) system with CO₂ capture by integrating MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)

Liqiang Duan*, Siyu Sun, Long Yue, Wanjun Qu, Yongping Yang

- Study of gas-steam combined cycle power plants integrated with MCFC for carbon dioxide capture Roberto Carapellucci*, Roberto Saia, Lorena Giordano

- Carbon dioxide emission reduction using molten carbonate fuel cell systems
Jung-Ho Wee n

- Study of CO₂ recovery in a carbonate fuel cell tri-generation plant
Giorgio Rinaldi a, b, Dustin McLarty a, Jack Brouwer a, *, Andrea Lanzini b, Massimo Santarelli b

- Study on coal-fired power plant with CO₂ capture by integrating molten carbonate fuel cell system
Liqiang Duan*, Kun Xia, Tao Feng, Shilun Jia, Jing Bian

- CO₂ cryogenic separation from combined cycles integrated with molten carbonate fuel cells
Paolo Chiesa*, Stefano Campanari, Giampaolo Manzolini

- CO₂ cryogenic separation from combined cycles integrated with molten carbonate fuel cells
Paolo Chiesa*, Stefano Campanari, Giampaolo Manzolini

- Preparation of thermoplastic polyurethanes using in situ generated poly(propylene carbonate)-diols
Sang Hwan Lee , Anish Cyriac , Jong Yeob Jeon and Bun Yeoul Lee

- Adding Value to Power Station Captured CO₂: Tolerant Zn and Mg Homogeneous Catalysts for Polycarbonate Polyol Production
A. M. Chapman,† C. Keyworth,† M. R. Kember,† A. J. J. Lennox,† and C. K. Williams*,‡

- Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO₂ with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency†
O. Hauenstein,a M. Reiter,b S. Agarwal,a B. Riegerb and A. Greiner*a

- Direct Copolymerization of CO₂ and Diols
Masazumi Tamura^{1,2}, Kazuki Ito¹, Masayoshi Honda¹, Yoshinao Nakagawa¹, Hiroshi Sugimoto³ & Keiichi Tomishige¹

- Direct Reaction of Carbon dioxide to Polycarbonate
Farah Bani Affan

- Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Eco-friendly Poly(propylene carbonate)/Poly(1,2-propylene succinate) Blends*
Dan-dan Wua, b, Wu Lia, b, Hong-yu Lianga, b, San-rong Liub, Jian-yong Fangb, Hui-liang Zhangb**, Hui-xuan Zhanga and Li-song Dong

- Copolymerization and terpolymerization of carbon dioxide/ propylene oxide/phthalic anhydride using a (salen)Co(III) complex tethering four quaternary ammonium salts
Jong Yeob Jeon, Seong Chan Eo, Jobi Kodiyan Varghese and Bun Yeoul Lee*

- Copolymerization and terpolymerization of carbon dioxide/ propylene oxide/phthalic

anhydride using a (salen)Co(III) complex tethering four quaternary ammonium salts
Jong Yeob Jeon, Seong Chan Eo, Jobi Kodyan Varghese and Bun Yeoul Lee*

- Terpolymerization of Carbon Dioxide with Propylene Oxide and ϵ -Caprolactone: Synthesis, Characterization and Biodegradability

Suqin Liu¹, Han Xiao¹, Kelong Huang¹ (), Lingbin Lu², Qiyu Huang

- Alternating copolymerization of CO₂ with propylene oxide and terpolymerization with aliphatic epoxides by bifunctional cobalt Salen complex

Hongchun Li and Yongsheng Niu

- CO₂ Utilisation Today Report 2017

- Green Polycarbonates Prepared by the Copolymerization of CO₂ with Epoxides

Masoumeh Taherimehr, Paolo P. Pescarmona

- A review of copolymerization of green house gas carbon dioxide and oxiranes to produce polycarbonate

Rui-Ren Ang^a, Lee Tin Sin^{a, *}, Soo-Tueen Bee^{a, *}, Tiam-Ting Tee^a, A.A.H. Kadhum^b, A.R. Rahmat^c, Bilal A. Wasmi^b

- Carbon dioxide-based copolymers with various architectures

Yang Li, Ying-Ying Zhang, Lan-Fang Hu, Xing-Hong Zhang^{*}, Bin-Yang Du, Jun-Ting Xu

- Production of synthesis gas by carbon dioxide reforming of methane over nickel based and perovskite catalysts

Sandeep K. Chawla, Milka George, Femina Patel^{*}, Sanjay Patel

- Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art

Shaobin Wang and G. Q. (Max) Lu

- Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide
D. Bellotti[®], M. Rivarolo, L. Magistri, A.F. Massardo

- Production of carbonate aggregates using steel slag and carbon dioxide for carbon-negative concrete

Zaid Ghouleha, Roderick I.L. Guthrie, Yixin Shaoa^{*}

- Chemical fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage

Ron Zevenhoven^{a,b,*}, Sanni Eloneva^b, Sebastian Teir^b

- Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities

Warda Ashraf

- On carbon dioxide utilization as a means to improve the sustainability of ready-mixed concrete

Sean Monkman^{*}, Mark MacDonald

- CO₂ utilization: Developments in conversion processes

Erdogan Alper^{*}, Ozge Yuksel Orhan

- CO₂ Utilization Pathways: Techno-Economic Assessment and Market Opportunities

Mar Pérez-Fortes^{*}, Andrei Bocin-Dumitriu, Evangelos Tzimas

- Global Roadmap for Implementing CO₂ Utilization November, 2016

- CO₂ hydrogenation from a process synthesis perspective: Setting up process targets
Baraka Celestin Sempuga[®], Yali Yao
- CO₂ as carbon source for fuel synthesis
Vincenzo Barbarossa*, Giuseppina Vanga, Rosanna Viscardi and Daniele Mirabile Gattia
- Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide
HIROSHI SUGIMOTO, SHOHEI INOUE
- Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide
Donald J. Darensbourg *, Matthew W. Holtcamp
- Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides over betaine-based catalysts
Yinxu Zhou, Suqin Hu, Xiumin Ma, Shuguang Liang, Tao Jiang *, Buxing Han *
- Polymers from carbon dioxide: Polycarbonates, polyurethanes
Shunjie Liu, Xianhong Wang*
- Facile synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides with cobalt(II)/onium salt based catalysts
Ahlam Sibaouih a, Paul Ryan a, Markku Leskela^{''} a, Bernhard Rieger b, Timo Repo a,*
- INTERNATIONAL STATUS OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS TECHNOLOGY 2015
- Analysis and optimization of hybrid MCFC gas turbines plants
Piero Lunghi*, Roberto Bove, Umberto Desideri
- Fattori di emissioni atmosferica di CO₂ e altri gas ad effetto serra nel settore elettrico Rapporti ISPRA 257/2017
- RAPPORTO STATISTICO SULLA COGENERAZIONE 2013 GSE
- Rapporto IMPIANTI DI GENERAZIONE TERNA
- Analisi trimestrale SISTEMA ENERGETICO ITALIANO, anno 2016 ENEA
- Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO₂ capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements
Kangkang Li a,b,†, Wardhaugh Leigh a, Paul Feron a, Hai Yu a, Moses Tade
- Cryogenic CO₂ Capture to Control Climate Change Emissions Stephanie Burt¹, Andrew Baxter^{1,2}, Larry Baxter^{1,2}
- Cryogenic CO₂ Capture in Natural Gas, Allan Hart and Nimalan Gnanendran
- Electricity-based plastics and their potential demand for electricity and carbon dioxide - EllenPalm, Lars J.Nilsson, MaxÅhman