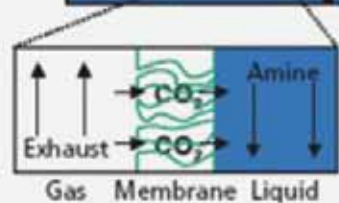
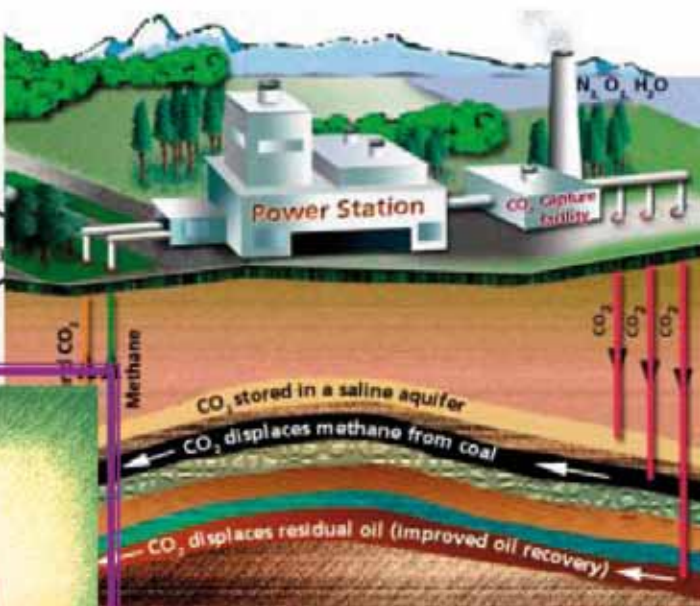
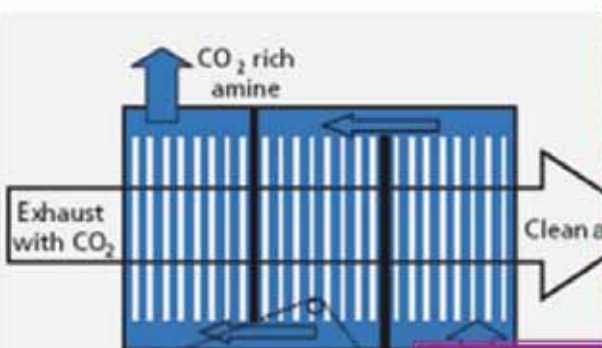


CO₂: RIFIUTO O RISORSA?



Suppl. 2

vol. 52
2011

GIORNALE DI FISICA

della
Società Italiana di Fisica

Serie Speciale L'ENERGIA NELLA SCUOLA
numero 3

CO₂: RIFIUTO O RISORSA? RECUPERO, CONFINAMENTO ED UTILIZZAZIONE DEL CO₂

A cura di Michele Aresta



Copyright © 2011, Società Italiana di Fisica

Tutti i diritti sono riservati. Nessuna parte di questo volume può essere riprodotta in qualsiasi forma o con qualsiasi mezzo, elettronico, meccanico, per fotocopia o con altri procedimenti senza previa autorizzazione scritta dell'editore.

DOI 10.1393/gdf/i2011-10148-4

Produzione a cura dello Staff Editoriale della SIF

In copertina: produzione, recupero, eliminazione o utilizzazione del CO₂, elaborazione grafica di Simona Oleandri

Pubblicato da
Società Italiana di Fisica
Via Saragozza 12, 40123 Bologna-Italy
<http://www.sif.it>

Proprietà Letteraria Riservata
Printed in Italy

SOMMARIO

PREFAZIONE	5
INTRODUZIONE	6
1. PRODUZIONE DI ENERGIA DA FOSSILI A BASE DI CARBONIO: EFFETTI DELLA EMISSIONE DI CO ₂	7
1.1 Il ciclo del carbonio	12
1.2 La fissazione naturale del CO ₂	13
1.3 Dissoluzione del CO ₂ nelle acque	15
1.4 Accumulo del CO ₂ in atmosfera	16
2. TECNOLOGIE DI RIDUZIONE DELLE EMISSIONI DI CO ₂ E DELLA SUA IMMISSIONE IN ATMOSFERA	17
2.1 Sostituzione di combustibili	
2.2 Aumento della efficienza nella produzione di energia	17
2.3 Aumento della efficienza nell'utilizzo di energia	21
2.4 Utilizzo di energie naturali perenni	22
2.5 Utilizzo di energie rinnovabili	23
2.6 Utilizzo di fonti energetiche alternative: la fissione nucleare	24
2.7 Integrazione di fonti energetiche	25
3. LA TECNOLOGIA CCS DI CATTURA ED ELIMINAZIONE DI CO ₂	27
3.1 Separazione del CO ₂ dai gas di combustione	28
3.1.1 Utilizzo di ammine liquide: monoetanolammina (MEA)	29
3.1.2 La tecnologia "oxy-fuel"	31
3.2 Destino del CO ₂ separato	32
3.3 Trasporto del CO ₂ separato	33
3.4 Confinamento del CO ₂ separato	34
3.4.1 Confinamento in pozzi esausti di gas naturale, coal-beds e acquiferi	34
3.4.2 Eliminazione negli oceani	36
3.4.3 Fissazione del CO ₂ in carbonati inorganici	38
3.4.4 Stabilità del CO ₂ confinato e condizioni per il confinamento	40
3.4.5 Stato dell'arte delle varie tecnologie di sconfinamento	41

4. I DIVERSI ASPETTI DELLA UTILIZZAZIONE DEL CO ₂	43
4.1 Le condizioni di utilizzo del CO ₂	44
4.2 Le fonti del CO ₂ ed il suo valore	46
4.3 Utilizzo tecnologico del CO ₂	47
4.4 Utilizzo del CO ₂ supercritico	50
4.5 Fissazione industriale in biomassa acquatica	51
4.6 Conversione del CO ₂ per la sintesi di prodotti chimici utilizzati come “stoccaggio” di energia elettrica in eccesso o di energie intermittenti	56
4.7 Processi termici per la riduzione del CO ₂	57
4.8 Riduzione foto-catalitica del CO ₂	58
4.9 Produzione di prodotti chimici	59
4.9.1 Sintesi di intermedi e prodotti di chimica fine	60
4.9.2 Sintesi di prodotti energetici	63
 CONCLUSIONI	 64
 APPENDICE	
Il Carbonio, dall’ultimo capitolo de “Il sistema periodico” di Primo Levi (presente solo nella versione a stampa)	65
 Glossario	 71

PREFAZIONE

“Il Carbonio” è il titolo del ventunesimo ed ultimo capitolo del libro di Primo Levi “Il sistema periodico”. Un’opera intensa, autobiografica, ma allo stesso tempo collettiva, un’opera che, attraverso la dimensione invisibile di ventuno atomi, narra la complessità delle vicende umane, rese più drammatiche da un clima di guerra. Una metafora dell’esistenza che intreccia eventi inattesi e ovvietà, successi imprevedibili e situazioni cariche di negatività: un’altalena di drammaticità e speranza.

Sembra quasi che questo fascicolo riassuma in se tutta la drammaticità che la nostra Società sta vivendo riguardo al problema dell’energia: necessità assoluta di un bene la cui crescente produzione, secondo canoni esistenti, può provocare catastrofiche trasformazioni del Pianeta Terra! L’Uomo che, per vivere meglio, si dà la morte!

Ma l’Uomo, che ha appreso il “mestiere del vivere”, sa trovare soluzioni che possono rendere vivibile questo Pianeta Terra per se stesso e per l’intera Umanità.

Una storia di speranza, una storia di una attesa vittoria della conoscenza che ripari i danni provocati da effetti nocivi di azioni “disattente”, non accuratamente valutate.

È stato un atto molto generoso quello della Giulio Einaudi Editore che ha consentito di corredare questo fascicolo sulla problematica degli effetti possibili causati dalle emissioni di CO₂ e dei possibili rimedi (nella sua forma a stampa) del capitolo “Il Carbonio” di Primo Levi: un premio imprevisto per i lettori della storia contemporanea degli effetti nascosti di quel derivato del carbonio che dà origine alla vita e la soffoca! (*)

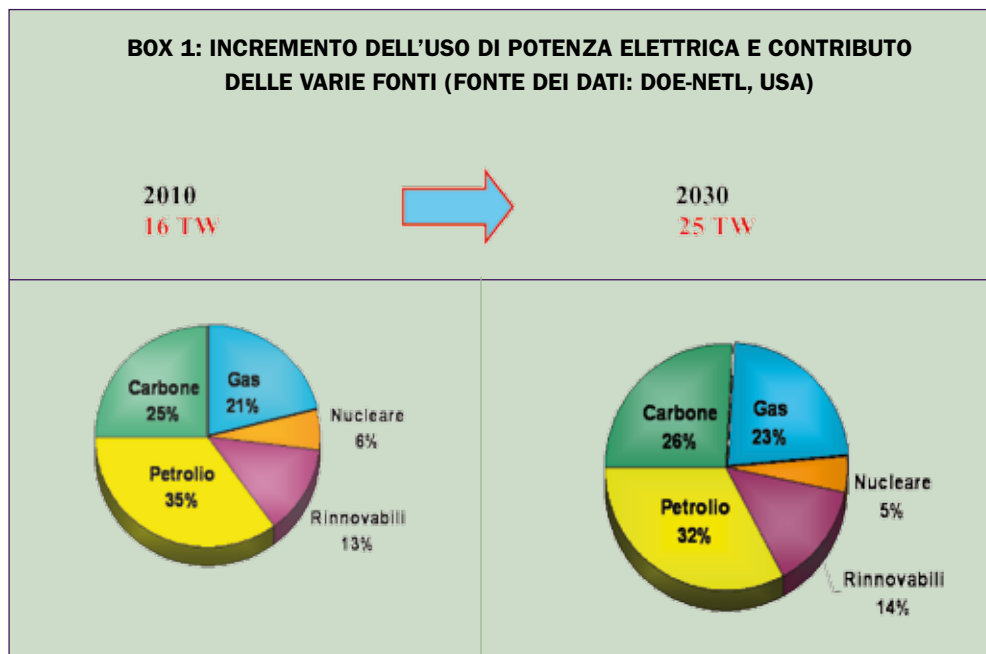
Michele Aresta

(*) Il testo del capitolo “Il Carbonio” è disponibile in rete al seguente link:
www.minerva.unito.it/Storia/Levi/LeviCarbonio.htm

INTRODUZIONE

Questo fascicolo analizza il problema della emissione di CO₂ in atmosfera, legato all'utilizzo sia di combustibili fossili a base di carbonio che di biomassa, per usi energetici e industriali. Oggi, a livello mondiale si consuma una quantità di energia elettrica pari a una potenza installata di 16 TW ed in previsione nel 2030 la potenza installata sarà di 25 TW, secondo uno scenario di previsione moderato.

Altri scenari portano a valori che raggiungono 30–35 TW di potenza al 2030 con picchi pari a 50 TW nel 2050. In questi scenari i combustibili a base di carbonio, fossili o rinnovabili, contribuiranno sempre in maniera preponderante (Box 1) con una percentuale che si stabilizza intorno a valori dell'ordine di 82–86 % del totale fino al 2030.



1. PRODUZIONE DI ENERGIA DA FOSSILI A BASE DI CARBONIO: EFFETTI DELLA EMISSIONE DI CO₂

L'incremento di uso dell'energia è legato sia all'aumento della popolazione mondiale che allo sviluppo dello standard di vita delle popolazioni di aree quali Africa, Asia, America del Sud che rappresentano oltre i due terzi della popolazione mondiale. Se è possibile pensare ad un controllo delle nascite per contenere la popolazione entro livelli sostenibili, non è certo immaginabile l'arresto dello sviluppo nelle aree summenzionate le cui popolazioni hanno ogni diritto di vivere secondo standard di molto superiori all'attuale. In conseguenza, si prevede un aumento della emissione di CO₂ che potrebbe raggiungere livelli fino a due-tre volte superiori all'attuale.

La figura 1 A presenta il contributo dei singoli combustibili fossili alla emissione di CO₂ dall'inizio dell'era industriale⁽¹⁾ e la figura 1 B mostra l'andamento della concentrazione di CO₂ in atmosfera negli ultimi 50 anni⁽²⁾.

Le figure 2 e 3 danno un'immagine di quello che sarà il contributo alle emissioni per aree e per Paese sino al 2030 secondo uno scenario di sviluppo moderato⁽³⁾.

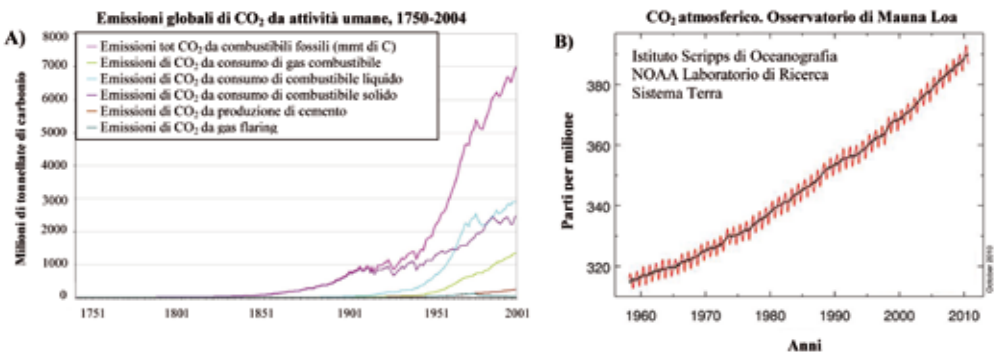


Fig. 1. – A) Emissioni antropogeniche di CO₂ dall'inizio dell'era industriale e suddivisione tra i combustibili fossili. B) Andamento della concentrazione di CO₂ in atmosfera negli ultimi 50 anni.

⁽¹⁾ Marland, G., T. A. Boden, e R. J. Andres. *Global, Regional, and National CO₂ Emissions*, in *Trends: A Compendium of Data on Global Change* (Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, TN., USA) 2005.

⁽²⁾ Carbon Dioxide Emissions Charts, 2005, Fonte EIA 2007.

⁽³⁾ EIA International Energy Outlook 2010 July 2010.

[http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2010\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2010).pdf).

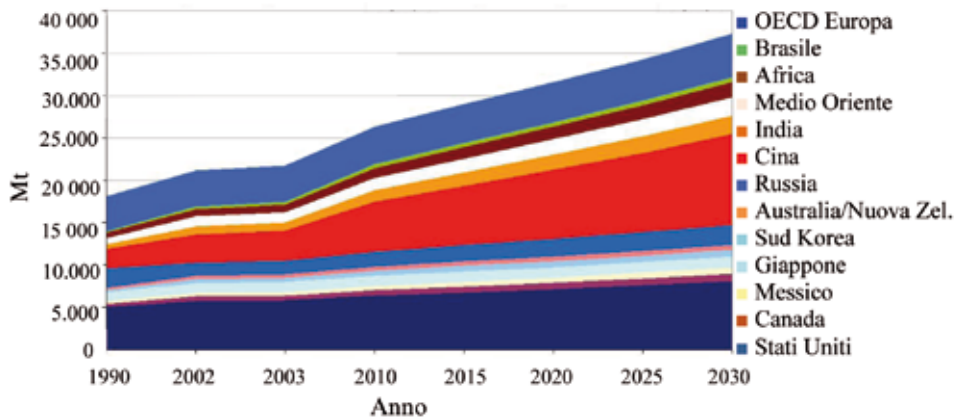


Fig. 2. – Emissioni di CO₂ per aree geografiche. (Fonte EIA 2007.)

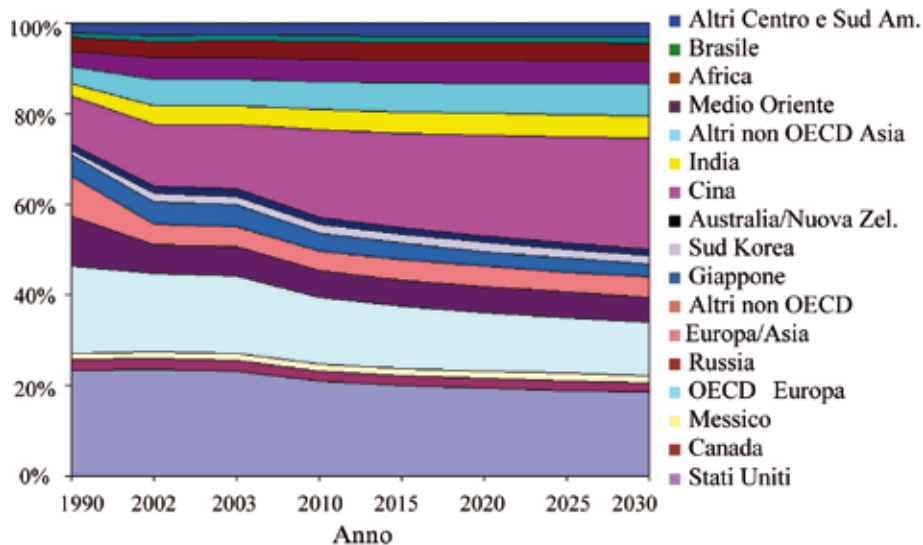


Fig. 3. – Percentuale di emissioni di CO₂ per Paese (EIA 2007).

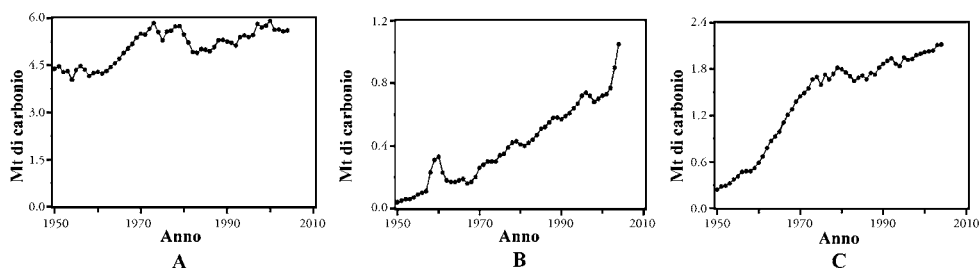


Fig. 4. – Emissione pro-capite (in milioni di tonnellate di C) per: A) cittadini USA, B) cittadini cinesi, C) cittadini Italiani.

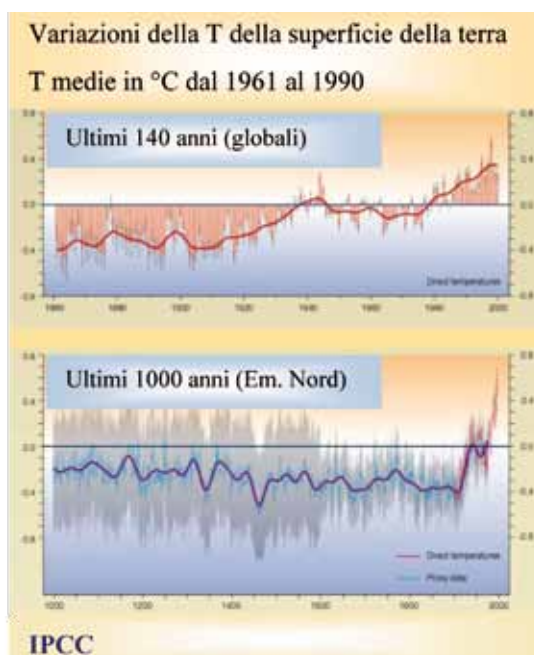


Fig. 5. – Andamento della temperatura della atmosfera. Parte superiore: misura diretta della temperatura. Parte inferiore, temperatura stimata.

Appare chiaro che mentre Paesi già industrializzati (USA, Giappone, Europa occidentale) manterranno costante o diminuiranno le emissioni, Cina, India, Paesi dell’Africa le aumenteranno. Lo sviluppo di una Società è in modo diretto legato al consumo energetico pro-capite degli abitanti. Le figure 4 A-C mostrano il consumo pro-capite degli abitanti di USA, Cina ed Italia (compreso San Marino), rispettivamente. Benché la emissione totale per la Cina abbia superato quella degli USA nel 2010 (figure 2 e 3), la emissione pro-capite è ancora circa un decimo. L’Italia si posiziona ad un livello che è circa un terzo rispetto a quello degli USA.

L’aumento di produzione di energia (in tutti i settori operativi) comporta una emissione in atmosfera sia di CO₂ che di calore. Infatti, l’efficienza nella produzione di energia da combustibili fossili sia nel settore della produzione di energia elettrica che nei trasporti è circa pari al 30%: questo significa che il 70% del contenuto energetico dei combustibili fossili è scaricato in atmosfera come calore (spesso ad alta temperatura), perturbando la struttura termica dell’atmosfera.

La conseguenza è un aumento della temperatura media del pianeta Terra (figura 5) come conseguenza dell’incremento dell’effetto serra naturale⁽⁴⁾. Vale la pena ricordare che l’effetto serra⁽⁵⁾ è dovuto al fatto che durante il periodo di non irradiazione solare (luce bianca), la superficie terrestre emette radiazioni nell’infrarosso (IR) (figura 6).

⁽⁴⁾ www.ener2g.com/?t=page&m=documento&a=list&cat=7.

⁽⁵⁾ Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, a cura di S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller (Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA) 2007. http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html.

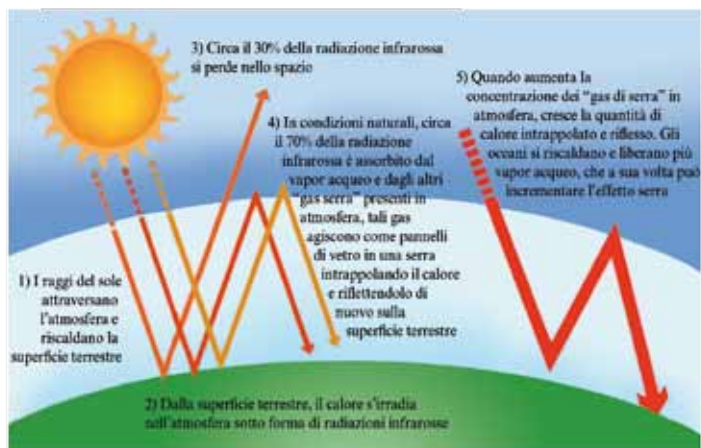
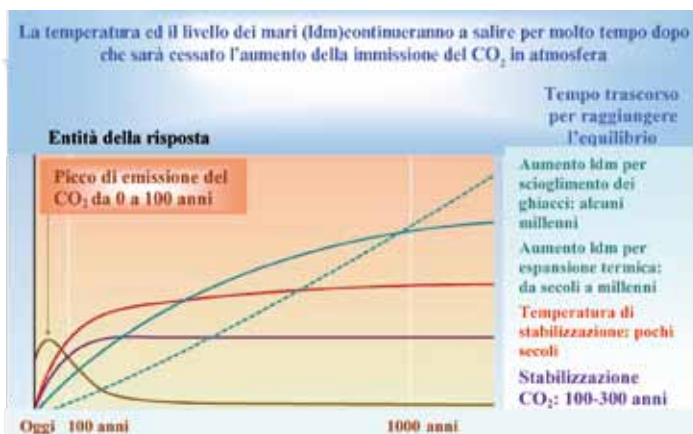


Fig. 6. – Effetto serra naturale.

Fig. 7. – Tempi di reazione del sistema naturale all'incremento di concentrazione di CO₂ in atmosfera. (Fonte: Intergovernmental Panel on Climate Change-IPCC.)

Queste sono assorbite da diverse specie naturalmente presenti in atmosfera (vapor acqueo, CO₂, CH₄, N₂O, particolato atmosferico) il che impedisce alle radiazioni di disperdersi, causando un assorbimento da parte della atmosfera con conseguente innalzamento della temperatura della stessa e di quella del pianeta condensato (terra solida ed acque) generando l'effetto serra (figura 6).

In effetti, il pianeta avverte lo stesso effetto che si sente quando si è chiusi in una serra o in un'auto: in una giornata soleggiata, anche se la temperatura esterna è bassa, si avverte nella serra o in un'auto con i finestrini chiusi o stando seduti vicino ad una finestra chiusa in casa, un piacevole tepore in quanto le radiazioni IR non riescono a "scappare" attraverso la superficie di vetro che confina l'ambiente. L'incremento della concentrazione di specie IR-assorbenti nell'atmosfera, sia che esse siano di natura endogena (specie sopra menzionate) o esogena (specie non naturali quali i clorofluorocarboni-CFC), aumenta l'effetto serra, causando anche eventi estremi, quali precipitazioni violente, abbassamenti o innalzamenti di temperatura non usuali, che non possono essere controllati dall'uomo.

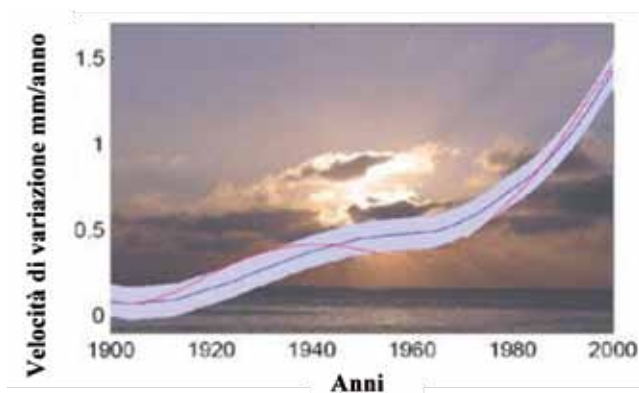


Fig. 8. – Aumento del livello dei mari misurato negli ultimi 100 anni.

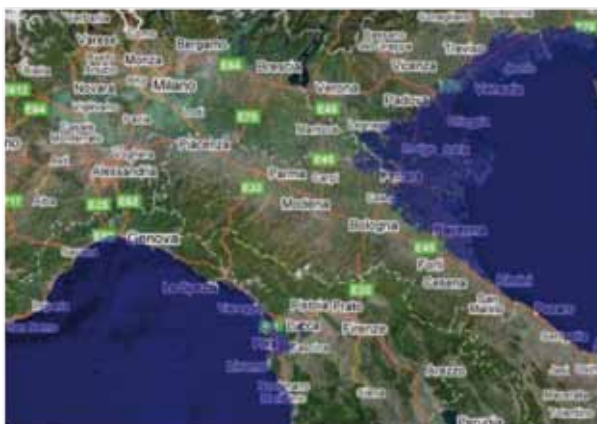


Fig. 9. – Aree costiere italiane la cui scomparsa potrebbe essere causata da un innalzamento dei livelli dei mari. Dati NASA.

Così, cresce il timore circa gli effetti che l'impatto della crescita della concentrazione del CO_2 e di altre specie climalteranti in atmosfera⁽⁶⁾ può avere sui cambiamenti climatici anche perché, mentre la emissione di CO_2 e l'accumulo sono fenomeni molto veloci, la reazione del sistema naturale alla perturbazione è molto lenta (figura 7). Uno degli effetti più temuti è l'innalzamento dei livelli dei mari e oceani (figura 8) che si teme possa portare alla scomparsa di terre emerse dove insistono notevoli attività antropiche (figura 9).

Benché non esista una prova diretta e certa di tali effetti, le analogie e gli andamenti paralleli di diversi parametri sembrano giustificare le preoccupazioni e, pertanto, si stanno valutando possibili tecnologie di contenimento dell'emissione di CO_2 in atmosfera. In questo fascicolo saranno presentate le varie opzioni che, quando possibile, saranno discusse valutando anche i costi energetici ed economici legati alla loro applicazione.

⁽⁶⁾ Climate Change 2007: Synthesis Report.

http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_spm.pdf

1.1 Il ciclo del carbonio(7)

È opportuno prendere in considerazione il ciclo del carbonio in Natura per comprendere dove sono naufragate le attese degli scienziati che a lungo hanno ritenuto che il CO₂ antropogenico potesse essere ricompreso nel ciclo naturale.

Il carbonio (Box 2) è presente in tutti i comparti della Terra in forma aeriforme (CO₂), in soluzione acquosa (CO₂ libero, HCO₃⁻, CO₃²⁻), in liquidi occlusi nella superficie terrestre (idrocarburi), in forma solida (carbone fossile, come rocce carbonatiche, etc). Esso, quindi, è anche presente nel mondo vegetale ed animale in forme diverse. La Natura ha

sviluppato in milioni di anni un ciclo che ha fatto sì che le varie forme del carbonio interconvertissero mantenendo costante la quantità presente in atmosfera. Questo fino all'inizio dell'era industriale, quando l'apporto di CO₂ antropogenico ha cominciato ad assumere un peso tale da non consentire al ciclo naturale di assorbire le quantità emesse nelle attività antropiche, causandone un accumulo in atmosfera. La figura 10 mostra tale ciclo e le quantità stimate di C che sono coinvolte nello stesso. I numeri nei cerchi indicano le quantità in Gt di C (gigatonnellate di C, ossia miliardi di tonnellate di carbonio) per anno che vengono scambiate tra comparti diversi, mentre i numeri nei rettangoli indicano le quantità in Gt di C che risiedono in un comparto.

BOX 2: C

Il carbonio è un elemento naturale. Esso ha numero atomico pari a 6 (sei protoni in nucleo) e presenta 6 diversi isotopi a causa del diverso numero di neutroni che può variare da 4 a 9. Gli isotopi più comuni sono quelli con numero di neutroni pari a 6 (C-12), 7 (C-13), 8 (C-14).

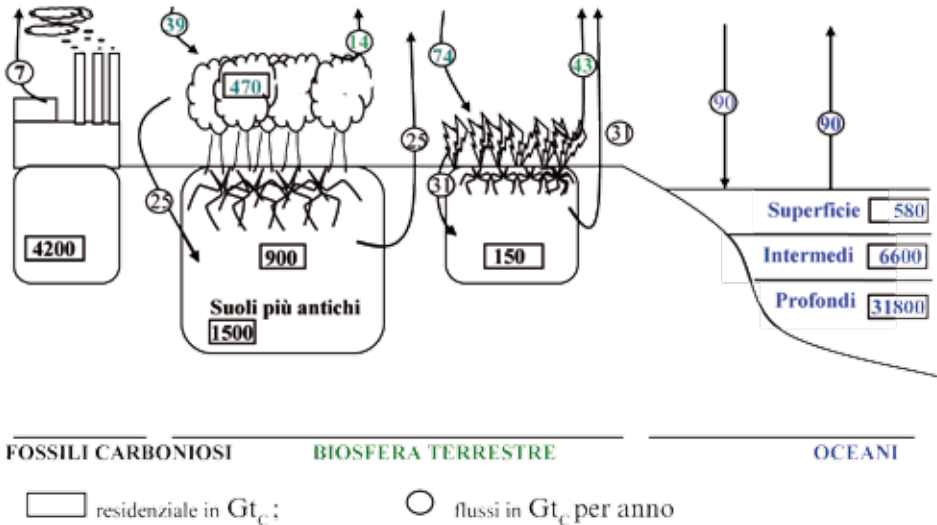


Fig. 10. - Ciclo naturale del carbonio.

(7) <http://www.carboncyclescience.gov/carbonplanning.php>.

Per avere le quantità in massa di CO₂ basta moltiplicare per 3,67 (Box 3) i valori dati per il carbonio. La figura dice che ogni anno le piante superiori (alberi) assorbono mediante la fotosintesi clorofilliana dalla atmosfera circa 39 Gt_C di cui 25 vengono fissate nel suolo; ogni anno il suolo e le piante rilasciano alla atmosfera 39 Gt_C. Similmente, le piante inferiori (arbusti, erba etc.) fissano 74 Gt_C/anno che vengono quasi interamente rilasciate. Le acque assorbono 90 Gt_C/a che vengono, parimenti, quasi interamente rilasciate. Questo sistema in equilibrio ha mantenuto costante la quantità di diossido di carbonio in atmosfera, stimata in 750 Gt_C ovvero 2752,5 Gt_{CO₂}. Il “ciclo del carbonio” fa girare, quindi, ogni anno una quantità di carbonio pari a 203 Gt_C (39 + 74 + 90) che vengono quasi interamente rilasciate: una piccola percentuale viene fissata in riserve solide biotiche e abiotiche. Le attività antropiche (combustione di fossili per produzione di energia, disboscamenti, combustione di biomassa) producono ogni anno circa 7 Gt_C che corrisponde circa al 3,5 % del totale: il ciclo naturale non riesce ad assorbire questa quantità che finisce per accumularsi in buona parte in atmosfera.

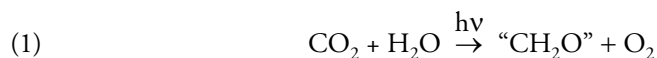
BOX 3: Il fattore 3,67

Una mole di CO₂ (44 g) contiene una mole di C (12 g) ed una di O₂ (32 g). Il rapporto tra le masse molari di CO₂ e C è pari a 44/12 = 3,67. Pertanto, nota la quantità di C, la corrispondente quantità di CO₂ è ottenuta moltiplicando la massa del C per 3,67.

1.2 La fissazione naturale del CO₂

La fissazione del CO₂ nelle piante terrestri avviene attraverso la “fotosintesi clorofilliana”⁽⁸⁾, un processo abbastanza complesso che si differenzia per due tipologie di piante: le piante così dette a “ciclo C3” (piante arboree e piante coltivate originarie di climi temperati) e le piante dette a “ciclo C4” (piante erbacee e piante coltivate originarie di climi caldi).

Nella fissazione del CO₂ un ruolo chiave è giocato dall'enzima **RuBisCO-Ribulosio Bisfosfato Carbossilasi-Ossidasi**. Il RuBisCO è l'enzima più abbondante esistente in Natura: esso è presente nelle foglie delle piante a ciclo C3. Questo enzima promuove la carbossilazione (50%) e l'ossidazione (50%) del substrato ribulosio, zucchero a 5 atomi, che viene convertito nel processo di fissazione del CO₂ in glucosio, uno zucchero a 6 atomi di C (figura 11). Nel processo fotosintetico una unità CO₂ viene formalmente convertita in una unità H-C-OH incorporata nello zucchero C6 per cui il processo nel suo intero viene spesso indicato dalla equazione riassuntiva:



che non rappresenta la fissazione del CO₂.

⁽⁸⁾ E. Tarsitano, F. Ciccone, Principi di ecologia e sviluppo sostenibile del territorio definizione di inquinamento cicli biogeochimici degli elementi, A.B.A.P. Associazione Biologi Ambientalisti Pugliesi <http://www.dipartimentodizooologia.it/public/admin/did/dis125/mat/Principi%20di%20ecologia.rtf.pdf>.

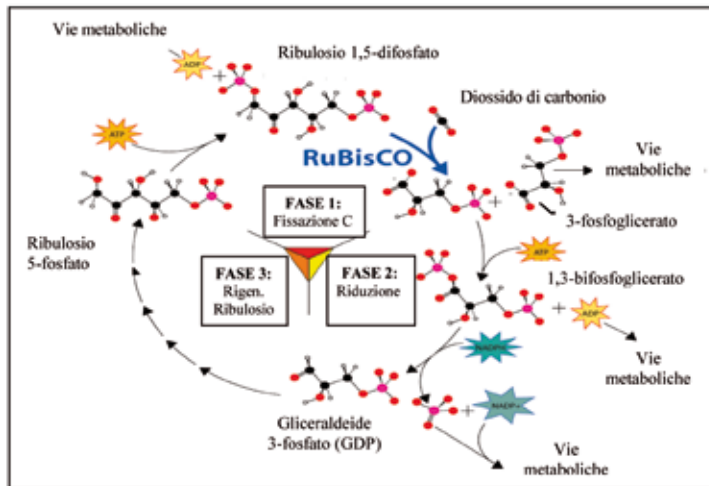


Fig. 11. – Rappresentazione completa del ciclo C₃ o di Calvin.

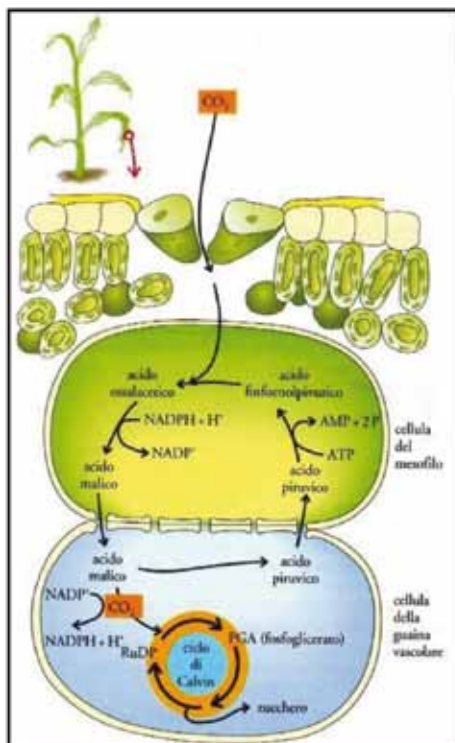


Fig. 12. – Schema del ciclo C₄.

Nelle piante C₄ il primo stadio della fissazione del diossido di carbonio consiste nel legare il CO₂ all'acido fosfoenolpiruvico (PEP), con formazione di un composto a quattro atomi di carbonio, l'acido ossalacetico dove il nome "ciclo C₄" (figura 12).

1.3 Dissoluzione del CO₂ nelle acque

Il processo di dissoluzione-assorbimento del CO₂ nelle acque è complesso⁽⁹⁾.

Esso è prima disciolto nell'acqua attraverso un meccanismo governato dalla pressione del CO₂ in atmosfera. La Legge di Henry definisce che la quantità (*C*) di gas che può disciogliersi in un liquido ad una determinata temperatura è proporzionale alla pressione parziale del gas (*P_g*):

$$(2) \quad C = kP_g.$$

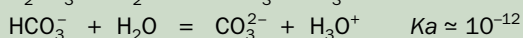
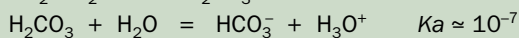
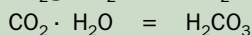
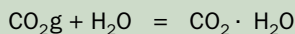
Questa relazione è valida solo per la quantità di gas che esiste in soluzione nella sua forma originaria.

Per il sistema CO₂-acqua la situazione è resa complessa dal fatto che tra le due specie si stabilisce un equilibrio multiplo (Box 4).

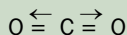
L'unica forma che segue la legge di Henry è il CO₂g. Gli equilibri dissociativi che seguono l'idratazione del CO₂ fanno aumentare la solubilizzazione del CO₂ in acqua ben oltre la quantità definita dalla Legge di Henry. In realtà l'acqua non è un buon solvente per il CO₂ che presenta una solubilità molto più elevata in solventi organici (Box 5). Ciò in conseguenza del fatto che la molecola del CO₂ è apolare, pur essendo costituita da due dipoli i cui vettori hanno moduli uguali, stessa direzione e versi opposti.

Gli equilibri in acqua fanno sì che la forma più abbondante presente nelle acque marine sia lo ione idrogenocarbonato, HCO₃⁻. Le varie forme del CO₂ sono implicate sia nei processi di fotosintesi con produzione di vegetali marini (alghe, piante) che nei processi di formazione dei carbonati. Lo scambio di CO₂ tra le acque e l'atmosfera è reso molto complesso dai fenomeni di dissoluzione, reazione con acqua, diffusione delle varie specie, fissazione nei vegetali, interazione con carbonati. L'insieme di tali processi è bilanciato dal desorbimento, respirazione e morte dei vegetali, precipitazione dei carbonati che causano il rilascio del CO₂. L'aumento della concentrazione del CO₂ in atmosfera non ha causato un aumento netto della dissoluzione, sicché le acque non sono un effettivo sistema tampone.

BOX 4: EQUILIBRI DEL CO₂ IN FASE ACQUOSA



BOX 5: SOLUBILITÀ DEL CO₂ (mL/mL)



ACQUA 0.89 ETANOLO 2.87

METANOLO 4.20 BENZENE 2.54

TOLUENE 2.42 DMF 5.10

⁽⁹⁾ W. Stumm, J. J. Morgan, Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3^a edizione (Wiley-Interscience Pubbl.) 1996, pp. 148-204.

1.4 Accumulo del CO₂ in atmosfera

Per lungo tempo si è ritenuto che l'aumento della concentrazione atmosferica del CO₂ avrebbe causato da una parte un aumento della fissazione fotosintetica e dall'altra un aumento della sua solubilizzazione nelle acque. In realtà, ciò non si è verificato a causa non solo della diversa velocità di produzione del CO₂ nei processi di combustione e di fissazione naturale, ma anche dei complessi meccanismi che regolano la fissazione del CO₂.

Il sistema naturale avrebbe bisogno di circa 100 anni⁽¹⁰⁾ per poter neutralizzare la quantità di CO₂ prodotta in un anno nelle attività antropiche (figura 13). Questa diversa velocità causa l'accumulo in atmosfera del CO₂ con i conseguenti effetti descritti nel Capitolo 1. Da qui nasce la necessità di un intervento umano che mitighi le emissioni di CO₂ e la sua immissione in atmosfera.

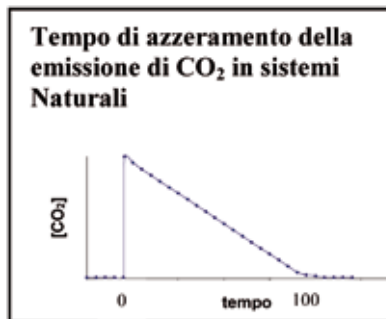


Fig. 13. – Tempo di azzeramento del CO₂.

⁽¹⁰⁾ http://www.oar.noaa.gov/climate/t_greenhouse.html.

2. TECNOLOGIE DI RIDUZIONE DELLE EMISSIONI DI CO₂ E DELLA SUA IMMISSIONE IN ATMOSFERA

Le tecnologie di riduzione delle emissioni⁽¹¹⁾ possono essere classificate come:

- i) Tecnologie di riduzione della produzione di CO₂, ossia:
 - sostituzione di combustibili,
 - aumento della efficienza nella produzione di energia,
 - aumento della efficienza nella utilizzazione dell'energia,
 - utilizzo di energie naturali perenni,
 - utilizzo di energie rinnovabili,
 - utilizzo di fonti energetiche alternative: la fissione nucleare (vedi fascicolo n. 1 di questa collana).
- ii) Tecnologie di riduzione della immissione del CO₂ in atmosfera a parità di emissione, che si realizza attraverso la
 - cattura del CO₂ dai gas di combustione.

Una volta che il CO₂ sia stato catturato dai gas emessi nella combustione di fossili a base di carbonio è possibile adottare due diversi approcci: a) eliminazione del CO₂ in campi naturali ovvero b) utilizzazione. Questa ultima tecnologia può trovare un'applicazione industriale in campo: b1) chimico, b2) biologico, b3) tecnologico.

Tutti questi aspetti saranno analizzati nei capitoli che seguono.

2.1 Sostituzione di combustibili

La riduzione della emissione di CO₂ si può ottenere attraverso la sostituzione di carbone con petrolio o con metano. Questo approccio viene definito fuel shift ed è una tecnologia basata sulla constatazione che per la produzione di un kWh di energia elettrica il carbone emette circa un kg di CO₂, il petrolio emette circa 750 g di CO₂ ed il metano emette circa 500 g di CO₂.

Pertanto, se tutti gli impianti esistenti che bruciano carbone fossero convertiti in impianti che utilizzino metano, si avrebbe la riduzione a metà della quota di CO₂ emessa a parità di potenza prodotta. In molti Paesi questo fuel shift è stato realizzato per cui il margine di ulteriore miglioramento è molto basso. Altri Paesi non sono disponibili a cambiare combustibile per questioni economiche: sono produttori di carbone e non di gas e l'acquisto di metano rappresenterebbe un passivo per la bilancia dei pagamenti. In sintesi, il margine di miglioramento connesso a tale tecnologia è abbastanza esiguo per diverse ragioni.

⁽¹¹⁾ M. Aresta, A. Dibenedetto, "Industrial uses of carbon dioxide" in Development and Innovation in CCS technology, a cura di M. Maroto-Valer (Woodhead Publishing Ltd.) 2010, cap. 24.

2.2 Aumento della efficienza nella produzione di energia

BOX 6: ENERGIA E OSSIDAZIONE

Nei combustibili fossili il carbonio è presente in uno stato di ossidazione basso, pari a -4 nel metano, -2 mediamente negli idrocarburi e zero nel carbone. Nei processi di combustione dei fossili il carbonio è rilasciato come CO_2 in cui il carbonio presenta uno stato di ossidazione pari a $+4$.

BOX 7: EFFICIENZA ENERGETICA

Il rendimento η in un ciclo termodinamico può essere calcolato utilizzando l'equazione: $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1$, ove Q_1 è la quantità di calore scambiato con la sorgente calda e Q_2 è la quantità di calore scambiata con il serbatoio freddo. Alternativamente e più immediatamente si può usare l'equazione

$$\eta = ((\theta_c - \theta_f)/\theta_c) 100,$$

ove θ_c è la temperatura in kelvin della sorgente calda (camera di combustione, circa 900 K) e θ_f è la temperatura in kelvin del sistema ricevente i gas di combustione (ambiente, circa 300 K). Solo se la temperatura θ_f del serbatoio ricevente è 0 K, η sarà 100%.

Come accennato sopra, oggi la conversione di energia chimica in altre forme di energia (elettrica, meccanica, cinetica, termica) avviene con un'efficienza molto bassa che nei primi due casi è prossima al 30%.

Questo valore è molto più basso del rendimento termodinamico atteso. Nella combustione (Box 6) di benzine nel motore di una auto, l'efficienza termodinamica potrebbe essere pari a circa 50% come si ricava dalla applicazione dell'equazione del ciclo di Carnot, mentre l'efficienza reale è del 30% (Box 7).

Nella produzione di energia elettrica l'efficienza reale si attesta mediamente intorno al 28–32% per impianti convenzionali.

Questo significa che circa il 70% della energia chimica viene persa sotto forma di calore disperso in atmosfera attraverso il calore sensibile dei fumi di scarico. Recentemente, si stanno sviluppando nuove tecnologie che possono aumentare l'efficienza nella conversione di energia. Questi miglioramenti sono visibili in diversi campi di applicazione. I processi di conversione di energia chimica in energia elettrica che adottano la tecnologia del recupero di calore dei gas di combustione per generare vapore acqueo per un secondo ciclo di produzione di energia elettrica (turbine combined cycle) innalzano il rendimento di conversione dell'energia chimica da circa il 30% sino a circa il 45–48%.

Questo miglioramento produce una netta riduzione dell'emissione di CO_2 per unità di energia elettrica prodotta. Questa tecnologia può essere applicata solo agli impianti alimentati a gas naturale per limiti imposti dalla qualità dei fumi e, pertanto, può portare benefici ridotti per quanto attiene l'aumento di efficienza per applicazione del ciclo combinato. Questi effetti saranno più approfonditamente trattati in un fascicolo dedicato alla tecnologia di produzione di energia elettrica.

I tre combustibili fossili presentano una diversa disponibilità futura⁽¹²⁾ (Tabella I). Il carbone rappresenta certamente la riserva più abbondante (ca. 200–400 anni), mentre il petrolio ed il metano potranno essere utilizzati per circa 40–60 anni con le attuali tecnologie.

⁽¹²⁾ BP, Statistical Review of World Energy 2007, <http://www.bp.com/productlanding.do?categoryId=6848&contentId=7033471>.

Uno scenario che contempra l'applicazione di nuove tecnologie estrattive fa allungare considerevolmente i tempi a 95-100 anni.

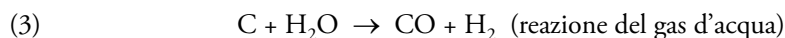
Tabella I. – Disponibilità di combustibili fossili.

Fonte	Tempo di esaurimento in anni	
	Tecnologie estrattive esistenti	Nuove tecnologie estrattive
Petrolio	40	95
Gas naturale	60	100
Carbone	200-250	300-400

In realtà è molto difficile fare previsioni esatte poiché queste possono essere facilmente smentite da nuovi ritrovamenti o dallo sfruttamento di giacimenti considerati come non fruibili, cosa che puntualmente si verifica, fortunatamente, da oltre 50 anni.

Pertanto, sostituire tutti gli impianti alimentati a carbone (Box 8) con impianti alimentati a olio combustibile o a metano non è un'operazione sensata, visto che le due ultime fonti sono quelle che hanno una più breve disponibilità. Bisogna, invece, sviluppare ed applicare tecnologie pulite basate sul carbone, cosa assolutamente possibile.

L'Integrated Gasification Combined Cycle–“IGCC”⁽¹³⁾ è una tecnologia innovativa di recente sviluppo basata sulla decarbonizzazione dei combustibili fossili che vengono convertiti in idrogeno e CO₂. Le reazioni fondamentali note da oltre un secolo sono rappresentate nelle equazioni

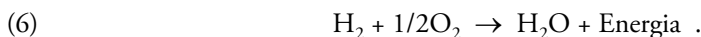


QUADRO 8: PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA

La produzione di energia elettrica da combustibili fossili ha visto alla sua origine la utilizzazione del carbone che è restato sino agli anni '50 del secolo scorso il combustibile per eccellenza. Per ridurre le emissioni di particolato e di ossidi di zolfo, nella seconda metà del '900 il petrolio è stato utilizzato su scala sempre più larga e, solo più tardi, il gas naturale ha cominciato a trovare largo impiego. Recenti stime dimostrano che, negli Stati Uniti, il 44,9% degli impianti di produzione di energia elettrica è alimentato a carbone, l'1% a combustibili liquidi (petrolio) ed il 23,4% a gas naturale (anno 2009, dati EIA).

⁽¹³⁾ M. M. Joshi, S. Lee, “Integrated Gasification Combined Cycle – A Review of IGCC Technology” in Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 1556-7230, Volume 18, Issue 5, pp. 537-568, (1996).

Le reazioni sono fortemente endoergoniche ed avvengono ad elevata temperatura (800–900 K). Le equazioni (3) e (4) indicano che il carbone, mediante reazione con acqua, può essere convertito prima in una miscela di CO ed H₂ (miscela detta Syngas⁽¹⁴⁾ o gas di sintesi) che per successiva reazione con acqua, sempre ad elevata temperatura, può dare altro idrogeno e CO₂. In totale, (equazione (5)) una mole di carbonio reagisce con due di acqua per dare una mole di CO₂ e due di idrogeno che può essere riposto e utilizzato come combustibile pulito. Infatti, esso per combustione con ossigeno produce H₂O come unico prodotto:



Quanto riportato sopra chiarisce che questa tecnologia concentra la produzione di CO₂ nella fase di decarbonizzazione dei combustibili, ma, ovviamente, non elimina la produzione di CO₂. Il CO₂ prodotto non deve essere scaricato in atmosfera, altrimenti non si avrebbe alcun vantaggio. La tecnologia IGCC si sposa bene con lo storage del CO₂: il flusso concentrato di CO₂ può essere avviato alla eliminazione in idonei ambienti naturali o può essere inviato all'utilizzazione (vedi di seguito).

La tecnologia descritta sopra va bene anche se applicata a gas metano (wet-reforming del metano) che può essere decarbonizzato secondo l'equazione



Il CO ottenuto può essere ulteriormente convertito in CO₂ secondo l'equazione (4). È interessante il processo del dry-reforming del metano in cui il CO₂ sostituisce l'acqua:



Questa tecnologia può trovare un'applicazione molto interessante nella conversione di gas naturale (che è una miscela di CO₂ e CH₄, uniti ad altri componenti minoritari tra cui l'acqua) in Syngas che può essere convertito in metanolo o altri combustibili liquidi a "bocca di pozzo", e cioè sul sito di estrazione. In questo modo si potrebbe trasformare il gas in liquido (tecnologia Gas to Liquid–GTL) e distribuire, quindi, combustibili liquidi anziché gassosi, con risparmio di energia e minori costi. Ovviamente, se interessa la produzione di idrogeno da usare come combustibile, il CO presente nel Syngas può essere convertito in CO₂ utilizzando la (4) sì da massimizzare la produzione di idrogeno. Tutti i processi descritti sopra sono endoergonici ed avvengono ad alta temperatura con sottrazione di parte del combustibile ai processi di utilizzazione finale.

Per compensare molto parzialmente questa perdita energetica si utilizza la reazione di ossidazione parziale del metano che è un processo esoergonico:



⁽¹⁴⁾ D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp and R. L. Dickenson "Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook", *Fuel Processing Technology*, 71 (2001) 139-148.

In ogni caso, il beneficio delle tecniche di decarbonizzazione sta nella possibilità di generare flussi concentrati di CO_2 , che può essere eventualmente ulteriormente purificato e quindi utilizzato o eliminato.

Da quanto visto sopra deriva che la frazione di carbonio estratto convertito in energia utilizzabile è minore di 1 (parte di esso viene utilizzato per l'estrazione, il pompaggio, la raffinazione, la distribuzione, etc.) e la frazione non fruibile dipende dalla qualità del fossile estratto, dal processo di conversione nei combustibili usati, dalla distribuzione di questi.

La tecnologia IGCC riesce ad aumentare l'efficienza di conversione sino al 52% (dall'attuale 28-32 %) con un assorbimento di energia per lo smaltimento del CO_2 che dipende dalle condizioni particolari che concernono il posizionamento reciproco della fonte di CO_2 e del serbatoio di smaltimento. Nella migliore delle condizioni si può stimare una perdita di efficienza del 18-22 % (DOE-USA) per la separazione, pompaggio e confinamento del CO_2 fino ad una distanza di circa 70 km dall'impianto di produzione di energia-separazione di CO_2 . In sintesi, nelle migliori condizioni operative, si arriverebbe ad un'efficienza quasi pari a quella attuale ($52 - 20 = 32\%$), ma avendo eliminato il CO_2 , con notevole miglioramento delle condizioni ambientali. Altre stime, però, danno molto maggiore l'ammontare di energia necessario per lo smaltimento e sollevano il problema che in ogni modo questa tecnologia richiederebbe un'espansione dell'estrazione di combustibili per ricavare l'energia necessaria per la separazione del CO_2 , il pompaggio e il confinamento. Come sarà discusso in seguito, la disponibilità dei siti di confinamento e la distanza tra fonte e serbatoio di accettazione è un limite di questa tecnologia.

In Europa un impianto IGCC è stato costruito in Spagna a Purtellano, impianto capace di trattare 2400 t/giorno di carbone. In seguito viene illustrato un esempio di utilizzo del CO_2 separato in un impianto IGCC negli USA.

Un punto chiave è che l'attuale localizzazione degli impianti di produzione di energia elettrica da fonti di carbonio non è tale da far prevedere bassi costi energetici ed economici di smaltimento.

2.3 Aumento della efficienza nell'utilizzo di energia

Accanto a procedure efficienti di produzione dell'energia esistono anche procedure efficienti di utilizzazione di energia. L'uso efficiente dell'energia comprende tutte quelle strategie, tecnologiche e di comportamento, atte a ottenere lo stesso livello quantitativo e qualitativo di utilizzo di energia riducendo il consumo della stessa. Per esempio, l'isolamento termico di case o di edifici industriali consente un notevole risparmio di energia nel condizionamento (riscaldamento-raffreddamento). Un altro esempio è dato dalla sostituzione di lampade ad incandescenza con lampade a fluorescenza: queste ultime consumano molto meno energia elettrica a parità di illuminazione (Box 9).

BOX 9: RESA LUMINOSA DELLE LAMPADINE

Equivalenza in condizione di parità di illuminazione di lampade ad incandescenza e a fluorescenza

incandescenza	fluorescenza
100 W	15 W
75 W	13 W
60 W	11 W
40 W	9 W
25 W	6 W

L'efficienza energetica si può anche perseguire favorendo cambiamenti nei comportamenti individuali e collettivi: questi, però devono essere sempre supportati da innovazioni tecnologiche e comunque possono essere indice di consapevolezza del problema energetico.

L'utilizzazione moderata del condizionamento di ambienti civili ed industriali (raffreddamento o riscaldamento) può portare a notevoli benefici in termini di riduzione dell'emissione di fluidi refrigeranti e di CO₂. Questo punto sarà ulteriormente discusso in seguito.

L'uso di un'automobile da parte di più persone che si spostano su uno stesso percorso consente di risparmiare molto sull'uso di combustibili rispetto all'uso di un'auto per persona. Dal punto di vista dell'innovazione tecnologica, i moderni motori delle auto o di mezzi pesanti sono in grado di sviluppare potenze maggiori e più lunghe percorrenze con minori consumi rispetto alle auto di venti o trenta anni orsono. In realtà in questi ultimi 50 anni si è assistito a una variazione divergente di tecnologie e comportamenti. Mentre le moderne tecnologie producevano motori sempre meno inquinanti e più efficienti nell'uso di combustibili, il comportamento umano ha portato verso l'uso personale di un'auto il che non ha reso apprezzabile il miglioramento tecnologico. Ora bisogna convergere su un uso collettivo del mezzo di trasporto che consentirà di diminuire consumi ed emissioni. Negli USA, un incentivo in tal senso è dato anche dalla disponibilità di corsie preferenziali in autostrada per auto con più di un passeggero a bordo o alimentate da biocarburanti.

Pertanto, l'uso efficiente dell'energia è realizzato in maniera eccellente quando si realizza un'integrazione di tecnologie più avanzate o processi innovativi con cambiamenti nel comportamento individuale: questo deve essere l'obiettivo a breve termine.

2.4 Utilizzo di energie naturali perenni⁽¹⁵⁾

L'uso di energie naturali perenni (solare, eolica, (figura 14) idro, come le maree e corsi d'acqua, geotermica) può contribuire a diminuire l'uso di fossili in particolari applicazioni. Il punto fondamentale è che queste forme di energia, pur essendo pulite, non sono ubiquitarie né continue e non consentono di produrre potenze molto elevate. Per esempio, una torre eolica raggiunge potenze di 2 MW: per avere una potenza paragonabile a quella di una unità termica (600 MW) è necessario impiantare 300 torri eoliche, utilizzando un territorio molto grande.

La figura 14A presenta un campo eolico e la 14B un campo fotovoltaico.

La stessa considerazione vale per il solare termico o per il fotovoltaico. Il costo di queste tecnologie oggi è ancora abbastanza elevato rispetto all'uso di fossili. In ogni modo, queste fonti energetiche risultano molto appropriate per un utilizzo non molto intensivo (alimentazioni di reti di bassa potenza) e possono utilmente produrre energia elettrica da immettere in rete. Esse si stanno diffondendo ognuna in ambiti regionali adatti per disponibilità e per vocazione. Oggi le energie perenni rappresentano a livello mondiale una percentuale abbastanza limitata (6-8%). In Italia, esse si stanno sviluppando a seconda delle Regioni

⁽¹⁵⁾ In questo fascicolo si fa distinzione tra energie naturali non esauribili (su scala temporale umana) quali sole, vento, acqua, geotermia dette "energie perenni" e le fonti ad unico ciclo di uso (biomasse) ma recuperabili dall'uomo o spontaneamente (energie rinnovabili). a) D. Coiante, *Le nuove fonti di energia rinnovabile. Tecnologia, costi e prospettive* (Franco Angeli Ed.) 2004. b) A. Bartolazzi, *Le energie rinnovabili* (Hoepli Ed.) 2005.

in maniera diversa. Un opportuno meccanismo di incentivi porta alla loro utilizzazione più ampia per applicazioni nel settore abitativo. L'energia geotermica e quella idroelettrica, utilizzate da lungo tempo in Italia, saranno discusse in un apposito fascicolo.



Fig. 14. – A) un campo di torri eoliche; B) un campo di pannelli fotovoltaici.

2.5 Utilizzo di energie rinnovabili

Le biomasse rappresentano una fonte energetica ad emissione quasi-zero.

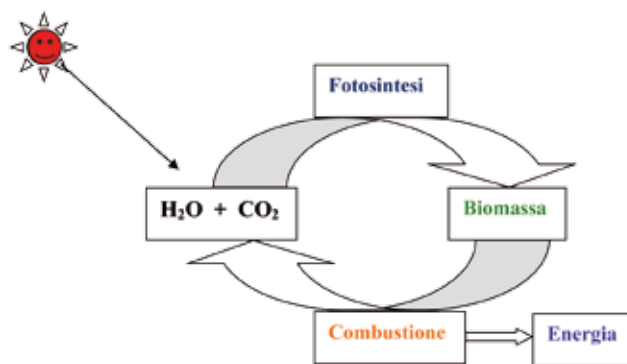


Fig. 15. – Ciclo di produzione di energia ad emissione quasi-zero.

L'utilizzazione di biocombustibili derivati da biomassa consentirebbe di produrre un circolo virtuoso che fissa CO_2 dall'atmosfera nelle biomasse, genera combustibili dalle biomasse e restituisce il CO_2 all'atmosfera nella fase di utilizzo dei biocombustibili (figura 15). I biocombustibili sono di diversa natura ed origine:

- Bioolio e biodiesel, ottenuti essenzialmente da lipidi prodotti da biomassa oleaginosa (olio di palma, colza, girasole, alghe).
- Bioetanolo prodotto da biomassa ricca in zuccheri e derivati polimerici (i cereali, grano o mais, sono oggi molto utilizzati).
- Biogas, ottenuto mediante fermentazione anaerobica di biomasse vegetali non cellulosiche.

Oggi esiste una particolare attenzione verso l'utilizzo di fonti non alimentari per la produzione di biocombustibili⁽¹⁶⁾. Così il bioetanolo dovrà essere prodotto essenzialmente da materiali cellulosici e non più da cereali, ed il biodiesel dovrà trovare la sua origine in semi o biomassa non edibili. Questa necessità sta spingendo la ricerca verso l'utilizzo di biomasse residue e non utilizzabili per la alimentazione. Un'applicazione molto interessante è l'utilizzazione di biomasse acquatiche⁽¹⁷⁾, quali microalghe (figura 16), macroalghe (figura 17), piante acquatiche (figura 18).



Fig. 16. – Microalghe.

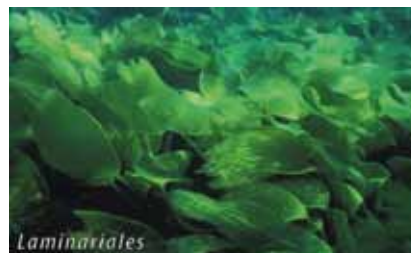


Fig. 17. – Macroalghe.



Fig. 18. – Piante acquatiche.

Le microalghe sono specie molto interessanti in quanto possono essere ingegnerizzate a produrre lipidi sino al 75% del proprio peso secco. L'utilizzo di biomassa acquatica (vedi sezione 4.5) rende meno urgente l'uso di terre arabili per la produzione di materie prime per biocombustibili. La trasformazione della biomassa richiede una profonda innovazione tecnologica e di processo: il contributo della Chimica in questo settore è fondamentale. Questi aspetti saranno trattati più a fondo in un fascicolo dedicato di questa serie.

2.6 Utilizzo di fonti energetiche alternative: la fissione nucleare

Tra le energie alternative assume una rilevanza assoluta il nucleare. L'energia da nucleare (fissione e fusione) è trattata in fascicoli specifici di questa collana.

⁽¹⁶⁾ a) M. Aresta, A. Dibenedetto, G. Barberio, "Utilization of macro-algae for enhanced CO₂ fixation and biofuels production: Development of a computing software for an LCA study", *Fuel Processing Technology*, 86 (2005) 1679-1693; b) M. Aresta, A. Dibenedetto, M. Carone, T. Colonna and C. Fragale, "Production of biodiesel from macroalgae by supercritical CO₂ extraction and thermochemical liquefaction", *Environmental Chemistry Letters*, 3 (2005) 136-139.

⁽¹⁷⁾ M. Aresta and A. Dibenedetto, "Energy from Aquatic Biomass" in *Handbook of Combustion* a cura di M. Lackner, F. Winter, A. K. Agarwal, Vol. 5 (Wiley-VCH) 2010.

2.7 Integrazione di fonti energetiche

Da quanto detto sopra è necessario poter utilizzare nel modo più opportuno ed efficiente le varie fonti energetiche. È prevedibile che in futuro ci possa essere una totale rivoluzione nell'utilizzo delle risorse che porti ad una più mirata utilizzazione delle stesse, come indicato nella Tabella II. È fondamentale non scartare alcuna opzione, poiché nessuna tecnologia può da sola dare una risoluzione al problema della riduzione della emissione di CO₂, ma solo un'accorta utilizzazione di tutte le possibilità secondo la loro capacità momentanea può portare alla massimizzazione dei benefici. Nella Tabella II si dà una prospettiva di sviluppo di diverse tecnologie a breve, medio, lungo termine. È ovvio che man mano che una tecnologia si rende più disponibile, sia economicamente che come potenziale di utilizzo, si dovrà passare a questa riducendo l'uso di altre.

Tabella II. – Sviluppo prospettico al 2030 e 2050 della applicazione di diverse tecnologie (corsivo: scarso utilizzo; normale: utilizzo medio; grassetto: largo utilizzo).

	2010	2030	2050
Carbone	Syngas Benzine Diesel Energia elettrica	Syngas Benzine Diesel Energia elettrica	Energia elettrica
Petrolio	Syngas Chemicals Benzine Diesel Energia elettrica	Syngas Chemicals Benzine Diesel <i>Energia elettrica</i>	Syngas Chemicals
Gas	Syngas Fuels Energia elettrica	Syngas Chemicals	<i>Syngas</i> <i>Chemicals</i>
Biomasse cellulosiche	<i>Co-combustione</i> <i>Energia termica ed elettrica</i>	Bioetanolo	Bioetanolo
Biomasse oleaginose	<i>Poco usate</i>	Biodiesel	Biodiesel
Biomasse acquatiche	Non usate	Biodiesel	Biodiesel Chemicals
Idro	Energia elettrica	Energia elettrica	Energia elettrica
Eolico	Energia elettrica	Energia elettrica <i>Fuels da CO₂</i>	Energia elettrica Fuels da CO₂
Solare termico	<i>Uso domestico</i> <i>Acqua calda</i>	Uso domestico Fuels da CO ₂	Uso domestico Fuels da CO₂
Fotovoltaico	<i>Energia elettrica</i>	Energia elettrica Fuels da CO ₂	Energia elettrica Fuels da CO₂
Geotermico	Energia elettrica	Energia elettrica	Energia elettrica
Nucleare	Energia elettrica	Energia elettrica Fuels da CO ₂	Energia elettrica Fuels da CO₂

3. LA TECNOLOGIA CCS DI CATTURA ED ELIMINAZIONE DI CO₂

Alle tecnologie descritte nei paragrafi precedenti che riducono la emissione di CO₂ si aggiunge una tecnologia, il CCS (Carbon dioxide Capture and Storage—cattura ed eliminazione del diossido di carbonio), adatta a ridurre le emissioni in atmosfera del CO₂ generato nella combustione di combustibili fossili a base di carbonio.

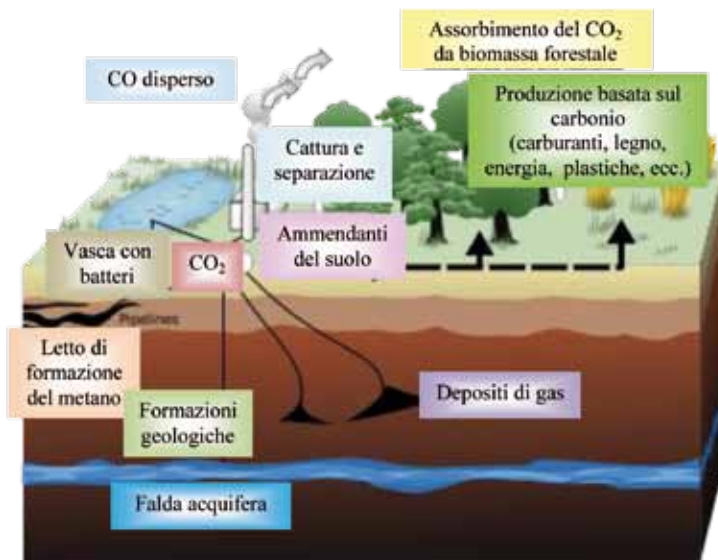


Fig. 19. – Processo di cattura e stoccaggio del CO₂.

Essa si basa sulla cattura di diossido di carbonio emesso da fonti continue e fisse^(18,19) (centrali elettriche a combustibile fossile, industrie) che viene poi trasportato e messo a dimora in ambienti naturali (figura 19). È ovvio che la cattura da fonti mobili (trasporto) o discontinue (riscaldamento) non è fattibile perché richiederebbe un'elevata spesa energetica. La terminologia "cattura e stoccaggio di diossido di carbonio" è talvolta utilizzata anche per descrivere i fenomeni biologici connessi a alberi, plancton, piante marine ecc. per catturare

⁽¹⁸⁾ E. S. Rubin "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, RITE" in *Proceedings of the International Workshop on CO₂ Geological Storage, Tokyo, Japan, February 20-21, 2006*, pp. 35-41.

⁽¹⁹⁾ B. Metz, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change. Working Group III. http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports_carbon_dioxide.htm.

CO₂ dall'aria. Tuttavia, in via più convenzionale la terminologia CCS è riservata alla cattura di CO₂ prodotto in impianti industriali e di produzione di energia. I due casi differiscono notevolmente tra loro in quanto il mondo vegetale converte il CO₂ in biomassa che è una fonte di energia. Viceversa, il CO₂ immagazzinato in cavità naturali non ha la capacità di produrre biomassa e si conserva come tale per lunghi periodi.

I gas generati in processi di combustione o in processi industriali chimici non sono costituiti, in genere, da CO₂ puro (fanno eccezione il processo di produzione di ammoniaca, quello di applicazione della Fisher-Tropsch e la fermentazione, in cui si producono flussi di CO₂ abbastanza puri e di diretta utilizzazione). Pertanto, è necessario separare il CO₂ dal resto dei gas prima di avviarlo al confinamento in siti naturali. Questo aspetto sarà trattato in un'apposita sezione.

Il CCS applicato a una centrale elettrica convenzionale moderna potrebbe ridurre le emissioni di CO₂ in atmosfera di circa il 70–90% rispetto ad una centrale senza CCS. L'IPCC (gruppo consulente intergovernativo sul mutamento climatico) afferma che il potenziale economico delle tecnologie CCS potrebbe essere tra il 10% e il 55% (vedi nota ⁽¹⁹⁾). Tutta questa materia è abbastanza delicata e merita un'analisi approfondita. Infatti, la cattura del CO₂, la compressione, il trasporto, l'eliminazione in ambienti naturali idonei richiede, in ogni modo, una grande quantità di energia.

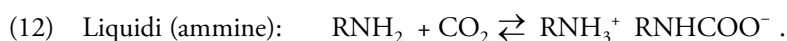
3.1 Separazione del CO₂ dai gas di combustione

La miscela gassosa che costituisce il “*flue gas*”, o gas di combustione, presenta una composizione media pari al: 12–14% di CO₂, 75–78% di azoto, 2–4% di ossigeno residuo, vapore acqueo, ossidi di azoto ed SO₂. Diverse motivazioni rendono necessario o opportuno separare il CO₂. La opportunità di separare il CO₂ sta nel fatto che esso rappresenta solo una parte minoritaria del flusso di gas: sarebbe uno spreco energetico pompare tutto il volume di gas prodotto nella combustione. È necessario separare il CO₂ dagli ossidi di azoto o zolfo poiché questi hanno carattere acido o ossidante e potrebbero essere aggressivi nei confronti delle tubazioni o contenitori usati per il trasferimento del CO₂.

Le tecnologie di separazione sono diverse in funzione dei diversi sistemi utilizzabili. Esse sono esemplificate nelle equazioni



Solidi:



In genere, il CO₂ assorbito secondo le reazioni (10)–(12) può essere rilasciato per riscaldamento o per riduzione della pressione, visto che le citate reazioni sono reversibili. I processi su descritti sono diversi tra loro in quanto possono implicare vere e proprie reazioni chimiche (10) o (12) o una più semplice interazione di fisisorbimento: pertanto esse

richiedono quantità di energia diverse per il rilascio del CO_2 . Il processo (10) è quello che richiede la maggiore quantità di energia, mentre il processo (12) è quello più utilizzato, già da qualche anno, da parte delle compagnie che fanno estrazione di gas naturale. Il processo (11), usando zeoliti o altri simili sorbenti, ha il vantaggio di usare un sorbente solido e di non richiedere una fonte di energia per il rilascio di CO_2 . Purtroppo, i solidi attualmente noti possono polverizzare per le sollecitazioni dovute a pressione/compressione e alla variazione di temperatura, causando, quindi, un deterioramento della fase solida e un minor rendimento del processo di separazione.

Accanto alle tecnologie basate sulle reazioni (10)–(12), esistono altre tecnologie, quali la criogenia (separazione mediante liquefazione del CO_2) o l'utilizzo di membrane, che hanno una validità interessante anche dal punto energetico e dell'occupazione di spazio. Tutte le tecnologie che hanno una applicazione industriale o che sono state sviluppate a livello di applicazione, sono discusse di seguito. Accanto alle tecnologie già consolidate, verranno presentati anche gli indirizzi di ricerca che mirano a diminuire la spesa energetica e a diminuire le emissioni. In questo settore la Chimica dà un contributo fondamentale allo sviluppo di tecnologie innovative, a basso impatto ambientale e a basso consumo energetico.

3.1.1 Utilizzo di ammine liquide: monoetanolamina (MEA)

La figura 20 presenta lo schema di un impianto di separazione del CO_2 da una miscela gassosa che usi la reazione indicata in equazione (12) con la monoetanolamina, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, come liquido operativo⁽²⁰⁾. Si tratta di un processo a due stadi. Nel primo stadio, il CO_2 viene selettivamente assorbito dall'ammina e supportato dalla miscela gassosa a bassa temperatura, il che consente di eliminare azoto, ossigeno, ossidi di azoto e di zolfo che vengono eliminati dal reattore (vedi nota ⁽²⁰⁾).

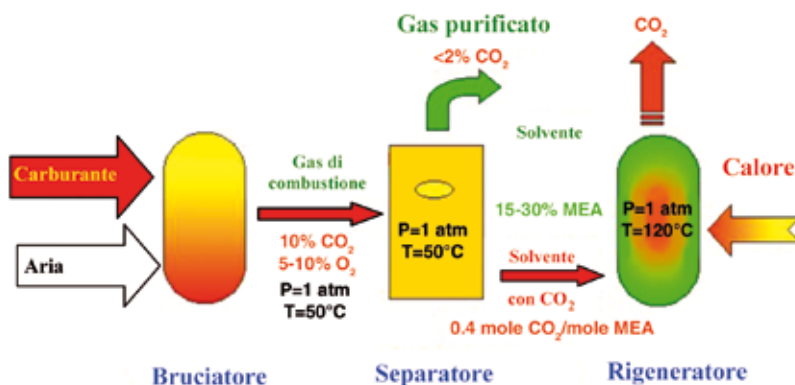


Fig. 20. – Impianto di separazione del CO_2 da gas di combustione utilizzando ammine quali la monoetanolamina, MEA.

⁽²⁰⁾ P. Deiana, “La cattura della CO_2 Prospettive e possibilità concrete a livello di singolo impianto”, New Carbon Energy, ENEA - Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile, Sezione Impianti e Processi Energetici – Centro Ricerche Casaccia, Roma, (2010).
<http://www.newcarbonenergy.biz/atti/deiana.pdf>.

Nel secondo stadio, la soluzione di MEA che ha assorbito il CO_2 viene portata a più alta temperatura (figura 20) sì da realizzare l'inversione della reazione (12) con il conseguente rilascio del CO_2 che risulta essere abbastanza puro (98–99 %) da essere avviato al suo destino finale. I due reattori funzionano alternativamente per l'assorbimento ed il rilascio del CO_2 . L'importante innovazione in questo ambito è lo sviluppo di ammine che possano fissare e rilasciare CO_2 , per semplice variazione di pressione a temperatura costante. Un'altra interessante innovazione sarebbe poter sviluppare assorbenti che consentano di operare ad elevata temperatura, e siano resistenti all'acqua, in modo da effettuare la separazione sui fumi di combustione.

Questo processo è adottato da diversi anni dalla compagnia norvegese STATOIL, che fa estrazione di gas naturale nel Nord Europa, e da altre compagnie, che operano nello stesso settore.

Queste applicazioni pionieristiche hanno evidenziato i pro ed i contro della tecnologia e i punti in cui deve essere migliorata. Uno dei punti chiave è lo spazio occupato dai reattori: è necessario compattare il sistema di separazione. Va anche ricordato che nel secondo stadio c'è una perdita di MEA che causa un impatto ambientale che, qualora il processo dovesse essere applicato su larga scala, potrebbe diventare preoccupante.

Per questo motivo si sta cercando di sviluppare nuovi sistemi di separazione, sempre basati sulle ammine, che possono essere o supportate su un solido ovvero modificate strutturalmente in maniera di diventare dei solidi che sarebbero meno facilmente dispersi nell'ambiente.

Possono anche essere utilizzate membrane inorganiche ed organiche (figura 21) che siano selettivamente permeabili ai componenti delle miscele gassose.

Anche i liquidi ionici (sali organici basso fondenti) sono utilizzabili per la separazione, ma non hanno un'applicazione industriale.

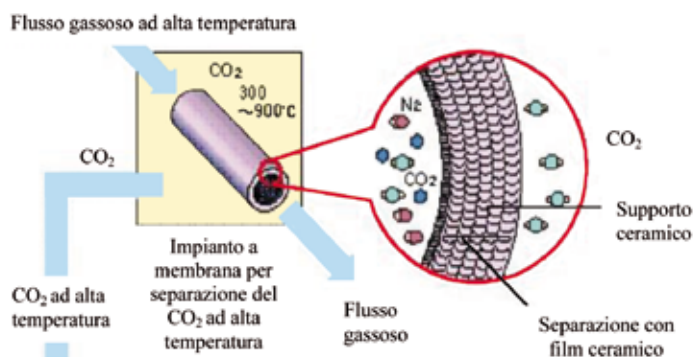


Fig. 21. – Schema di un impianto a membrana per la separazione del CO_2 .

Le applicazioni basate sull'utilizzazione di ammine ingegnerizzate in maniera da essere dei polimeri⁽²¹⁾ o dei "pincer"⁽²²⁾ che catturano il CO₂ e lo rilasciano con una bassa spesa energetica sono rappresentate nelle figure 22 e 23, rispettivamente. Queste ammine essendo dei solidi, non danno luogo a perdite con l'uso e causano un minor impatto ambientale."

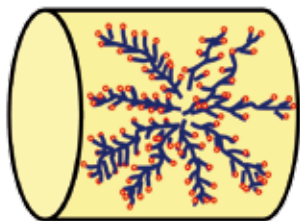


Fig. 22. – Ammine polimeriche in configurazione "Basket" per la separazione del CO₂.

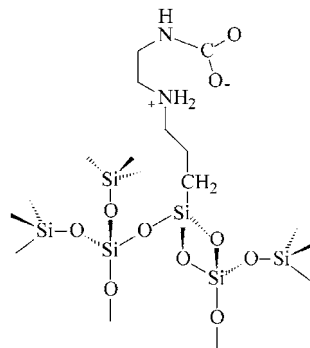


Fig. 23. – Ammine "pincer" per la separazione del CO₂.

3.1.2 La tecnologia "oxy-fuel"

La concentrazione del CO₂ nel gas di combustione raggiunge, come visto nelle sezioni precedenti, un valore pari al 12–16%, definito dalla concentrazione dell'ossigeno nell'aria alimentata per la combustione. Al fine di poter disporre di flussi di gas di combustione con più elevata concentrazione di CO₂, il Massachusetts Institute of Technology (MIT)⁽²³⁾ ha sviluppato una tecnologia di combustione in ambiente ricco di O₂, appunto la tecnologia oxy-fuel, (figure 24) che consente di avere flussi ad elevato contenuto di CO₂ che può essere separato con minori costi. Bisogna in ogni modo evidenziare che arricchire l'aria in ossigeno ha un costo energetico ed economico in quanto, partendo dall'aria, bisogna eliminare l'azoto. L'arricchimento in ossigeno si fa attraverso la distillazione dell'aria liquida: il processo di liquefazione dell'aria è fortemente endoergonico. Pertanto, per definire se realmente il processo oxy-fuel riduce i costi di separazione del CO₂ dai gas di combustione è necessario fare una valutazione globale del ciclo.

⁽²¹⁾ X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller and A. W. Scaroni, "Preparation and characterization of novel CO₂ 'molecular basket' adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41", *Microporous and Mesoporous Materials*, 62 (2003) 29–45.

⁽²²⁾ A. Dibenedetto, C. Pastore, C. Fragale and M. Aresta, Hybrid Materials for CO₂ Uptake from Simulated Fuel Gases: Xerogels Containing Diamines, *ChemSusChem*, 1 (2008) 742–745.

⁽²³⁾ J. Hong, G. Chaudhry, J. G. Brisson, R. Field, M. Gazzino, A. F. Ghoniem, "Analysis of oxy-fuel combustion power cycle utilizing a pressurized coal combustor" *Energy*, 34 (2009) 1332–1340.

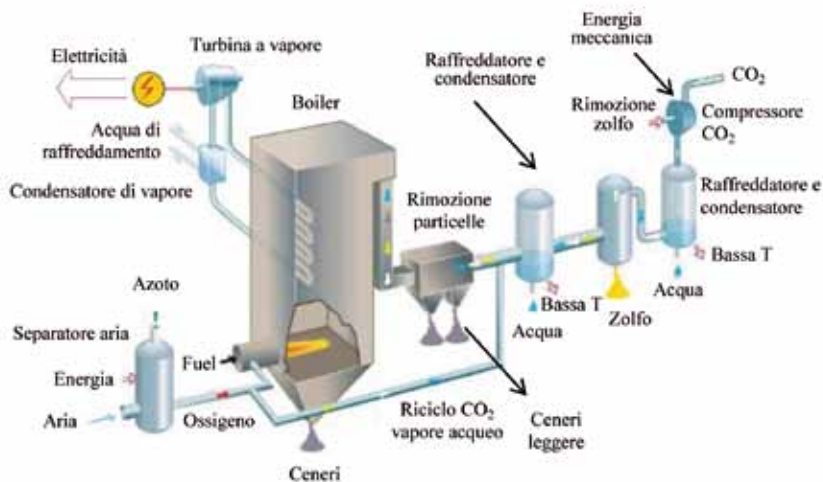


Fig. 24. – Schema di un impianto oxy-fuel.

3.2 Destino del CO₂ separato

La qualità del CO₂ separato dai gas di combustione dipende dalla sua origine (vedi nota ⁽¹⁸⁾). Le impurezze che possono accompagnare il CO₂ sono: l'acqua, l'ossigeno residuo, l'azoto, gli ossidi di azoto e di zolfo. Questi ultimi sono di certo le specie che possono generare più problemi in quanto per reazione con acqua possono generare specie acide aggressive verso i metalli delle tubature o degli impianti di pompaggio. Anche una utilizzazione industriale del CO₂ nella produzione industriale di biomassa potrebbe non sopportare concentrazioni di ossidi di azoto e di zolfo superiori alle 100–200 ppm (vedi di seguito). Pertanto, la concentrazione degli ossidi di azoto e di zolfo nel CO₂ separato non può superare il limite succitato, onde evitare seri problemi che potrebbero generare disastri. Anche se il CO₂ dovesse essere utilizzato in processi chimici o in altre applicazioni tecnologiche la sua purezza deve essere tale da non generare problemi. Nell'applicazione chimica l'ossido di zolfo potrebbe disattivare i catalizzatori, così anche gli ossidi di azoto. Nell'utilizzazione tecnologica la presenza degli ossidi succitati potrebbe causare seri problemi agli operatori ed ai sistemi. È ovvio che purificare il CO₂ costa in termini energetici ed economici, per cui è opportuno scegliere molto attentamente le fonti da utilizzare sulla base della provenienza del CO₂. Flussi di CO₂ separati da gas di combustione del carbone sono certamente più impuri di quelli provenienti dalla combustione di petrolio. Il CO₂ da combustione di metano è praticamente privo di ossidi di zolfo.

Non bisogna dimenticare il CO₂ di origine chimica e quello, molto puro, prodotto nella fermentazione alcolica: questi presentano problemi molto minori per il trasporto.

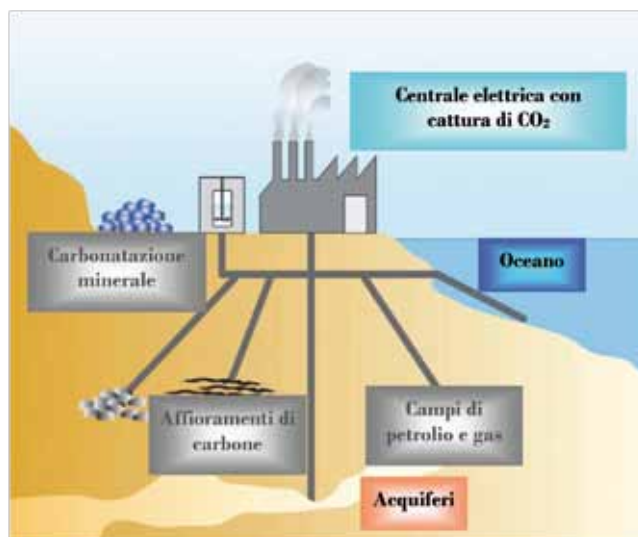


Fig. 25. – Possibilità di confinamento del CO_2 in campi di diversa natura. I pozzi esausti di gas naturale sono i migliori recettori.

Nelle varie fasi del CCS è possibile realizzare sensibili economie di scala: la cattura di CO_2 ha un costo minore per tonnellata di CO_2 per una grande centrale di separazione (che separi milioni di tonnellate all'anno) rispetto a una centrale piccola (che separi migliaia di tonnellate all'anno). Il costo dello stoccaggio è condizionato in maniera analoga dalle dimensioni del serbatoio di stoccaggio e dal trasporto al sito di stoccaggio. Le tecnologie di separazione e stoccaggio nei diversi siti naturali (figura 25) ben si adattano, quindi, a fonti fisse di produzione di grandi quantità di CO_2 e richiedono una logistica molto ben ingegnerizzata. Quando si ingegnerizzasse l'intero ciclo – estrazione di fossili-conversione in energia elettrica-trasporto dell'energia elettrica (anche per via non aerea)-siti di confinamento del CO_2 – si potrebbero raggiungere significativi guadagni energetici, economici ed ambientali. Saranno analizzati ora gli altri aspetti del sequestro di CO_2 .

3.3 Trasporto del CO_2 separato

Come visto sopra, è molto difficile che il serbatoio di confinamento del CO_2 sia vicino ad una centrale di produzione dello stesso. Il serbatoio di stoccaggio potrebbe trovarsi a decine o centinaia o migliaia di chilometri dal sito di cattura del CO_2 . Per esempio in Italia, dovendo confinare il CO_2 prodotto dalla centrale di Brindisi in Puglia, esso dovrebbe essere inviato nei depositi naturali, ex-campi di estrazione di gas metano, che si trovano in Basilicata, o in Adriatico (tra Pescara ed Ancona) o in Valle Padana, cioè a diverse centinaia di chilometri. In questo caso è importante il sistema di trasporto che può essere fatto su gomma, su rotaia, per nave o utilizzando un gasdotto.

I gasdotti possono essere utilizzati per trasportare grandi quantità di CO_2 . Comprime-ndo il CO_2 a oltre 7 MPa esso passa in uno stato chiamato "fase densa", in cui il volume viene

ridotto a circa lo 0,2% del volume del gas a temperatura e pressione normali. In questo modo, condutture ad alta pressione possono trasportare enormi quantità di CO₂ utilizzando una tecnologia ben conosciuta e consolidata. Attualmente sono in funzione 2500 km di condotti per il trasporto di CO₂ (prevalentemente negli Stati Uniti) con una capacità di 50 Mt/a di CO₂. La dimensione di queste condutture è di norma compresa tra 300 e 750 mm di diametro. La più lunga tra quelle in operazione, la tubazione Cortez, è lunga 808 km. Poiché il CO₂, in presenza di acqua, dà luogo alla formazione di una soluzione acida, è necessario deidrarlo prima di introdurlo nella tubazione in maniera da ridurre il rischio di corrosione. Questa operazione non è tecnologicamente complessa, ma è energeticamente costosa. Il costo di spostamento del CO₂ per mezzo di condutture è funzione della distanza, del tipo di terreno attraversato e della quantità di CO₂ che deve essere movimentata (vedi nota ⁽¹⁹⁾). Se il CCS divenisse un sistema largamente utilizzato, probabilmente verrebbero costruite delle reti di condutture in modo da connettere molteplici sorgenti di CO₂ ai siti di stoccaggio. Queste reti migliorerebbero la flessibilità operativa e ridurrebbero i costi attraverso le economie di scala che resterebbero sempre considerevoli per grandi distanze.

Per minimizzare i rischi e gli effetti legati alla fuoriuscita, le condutture per il trasporto del CO₂ devono essere fatte passare lontano dai grandi centri abitati e dovrebbero essere adottate nel progetto delle misure cautelative, comprendenti valvole di arresto automatico poste ad una distanza opportuna a limitare la quantità di CO₂ rilasciata in caso di rottura.

3.4 Confinamento del CO₂ separato

La fase finale del CCS è il confinamento del diossido di carbonio. Il deposito in campi naturali (depositi esausti di gas naturale, pozzi esausti di petrolio, letti carboniosi, acquiferi, oceano) ha una grande potenzialità. Il confinamento in cavità geologiche potrebbe eliminare oltre 2000 Gt_{CO₂}, pari alla produzione industriale dei prossimi cinquanta anni. È ovvio, pertanto, che tale tecnologia venga considerata con un certo interesse. L'eliminazione negli oceani ha un potenziale ancora maggiore: diverse migliaia di Gt di CO₂ possono essere confinate, risolvendo il problema per sempre. Ma questa applicazione trova obiezioni serie e motivate da parte di scienziati marini e dell'ambiente.

3.4.1 Confinamento in pozzi esausti di gas naturale, coal-beds e acquiferi

L'immagazzinamento in pozzi esausti di gas naturale è la tecnologia più sicura poiché detti siti hanno già contenuto il CO₂ che sempre accompagna il metano, e, pertanto, sono a tenuta. Inoltre, è certo che le pareti sono resistenti all'attacco da parte del sistema acqua-CO₂. A parte la questione distanza sorgente-deposito, che influenza il costo del confinamento, esistono altre motivazioni che non rendono scontata l'applicazione di questa tecnologia. In alcuni Paesi (vedi Germania) l'utilizzo dei depositi spenti di gas naturale non è permesso per conservare CO₂ in quanto essi possono essere utilizzati per altri scopi, quali immissione di aria compressa che potrebbe poi essere utilizzata per generare energia elettrica. In Italia, molti dei depositi esausti di gas naturale sono utilizzati per conservare il metano importato da fornitori esteri, metano che costituisce la riserva energetica nazionale. Pertanto, i pozzi

esauriti di gas naturale, a parte l'eventuale esistenza o non-esistenza in tutti i Paesi, ove siano presenti non sono considerati come luoghi elettivi di conservazione del CO₂. La figura 26 mostra i progetti sperimentali in cui si sta confinando il CO₂.

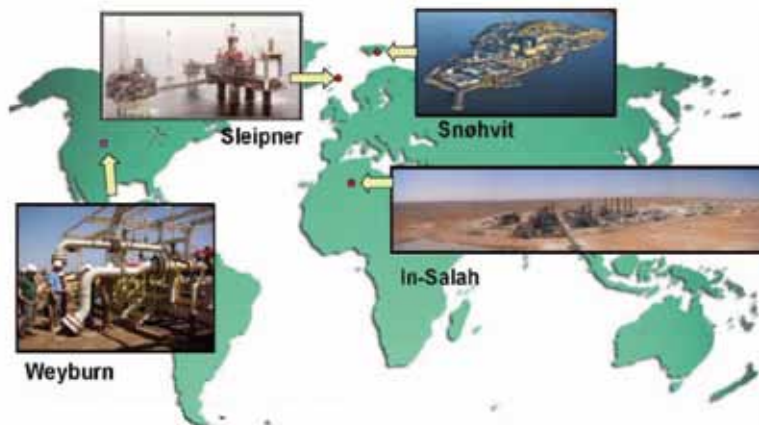


Fig. 26. – Progetti sperimentali di confinamento del CO₂.

Nel progetto Sleipner (figura 27) il CO₂ separato dal gas naturale è iniettato in campi naturali.

Nel Progetto Weyburn (figura 28) il CO₂ è usato come fluido per l'estrazione spinta di petrolio da depositi sinora scarsamente utilizzati. Una condotta di 325 km collega l'impianto di produzione del CO₂, situato a Benlah in North Dakota-USA ove esiste un impianto IGCC (produzione di 1,8 Mt_{CO2}/anno), al sito di estrazione del petrolio di Weyburn nello Stato di Regina in Canada. La condotta trasporta 5000 t/giorno di CO₂ con una composizione di circa 97% CO₂ e 1% H₂S. Il CO₂ viene utilizzato per la Enhanced Oil Recovery (EOR). Le stime dicono che la tecnologia EOR può estendere la vita del pozzo di 25 anni, consentendo una maggiore estrazione pari al 10-15%. L'iniezione è iniziata nel 2000. È interessante notare che oltre il 50% del CO₂ iniettato resta imprigionato nelle rocce di estrazione.

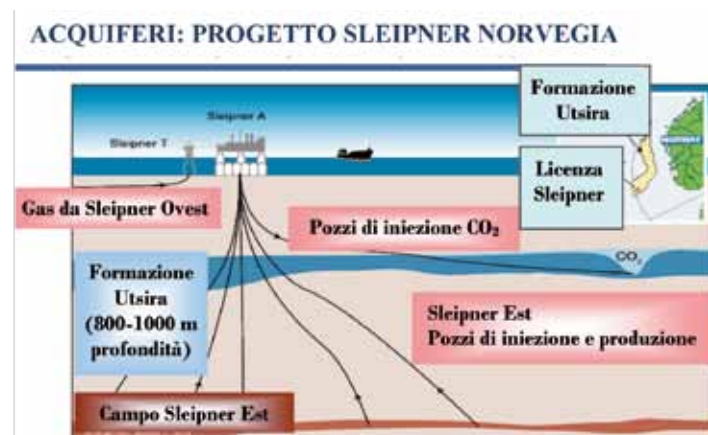


Fig. 27. – Campo di acquiferi a Sleipner in Norvegia.



Fig. 28. – Campo sperimentale di Weyburn-Canada per la utilizzazione del CO₂ nella enhanced oil recovery.

Un'analoga applicazione del CO₂ si ha nel recupero di metano da formazioni carboniose (Enhanced Coal-Bed Methane Recovery-ECBMR) (figura 29) in cui il CO₂ è utilizzato per l'estrazione del metano. Questo processo è basato sul fatto che il CO₂ è quasi due volte più facilmente assorbito che il metano e sposta quest'ultimo dalle formazioni carboniose. Questo processo porta due benefici: si elimina il CO₂ e si estrae metano che può essere utilizzato come fonte di energia. Non è un processo facile e richiede un monitoraggio complesso del giacimento di carbone, dell'assorbimento, del fenomeno di swelling e della permeabilità e delle caratteristiche del sito geologico.

3.4.2 Eliminazione negli oceani

Gli oceani sono considerati come il serbatoio più grande in assoluto per il CO₂, capaci di conservare tutto il CO₂ prodotto nella combustione di tutti i fossili e la biomassa terrestre. In realtà, le acque scambiano CO₂ con l'atmosfera, prendendolo e rilasciandolo. Questo scambio è governato dalle condizioni meteorologiche, dipendendo non solo dal vento e dalla temperatura, ma anche dalla calma o dall'esistenza di moti ondosi che rimescolano l'acqua in superficie fino a profondità diverse. Per la dissoluzione in acqua valgono le considerazioni presentate a pag. 15. Si può facilmente constatare che solo lo strato sino alla profondità di 80 cm ca. è saturo di CO₂ (1–2 kg /m³), gli strati più profondi presentano una concentrazione di CO₂ molto più bassa di quella prossima alle condizioni di saturazione. Pertanto una proposta di immagazzinamento è la "dissoluzione" del CO₂ da nave o gasdotto (figura 30). Il CO₂ verrebbe immesso in una colonna d'acqua a profondità pari o superiore a 1000 m. In queste condizioni il CO₂ si scioglierebbe in acque non sature e sarebbe convertito in idrogeno carbonato per reazione con rocce carbonatiche:



Va ricordato che l'acqua del mare in superficie, a causa della presenza di idrogenocarbonato, HCO₃⁻, presenta un pH basico (ca. 8,4).

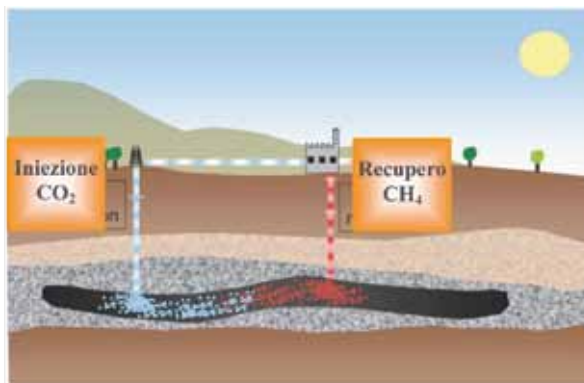


Fig. 29. – Schema della Enhanced Coal-Bed Methane Recovery-ECBMR.

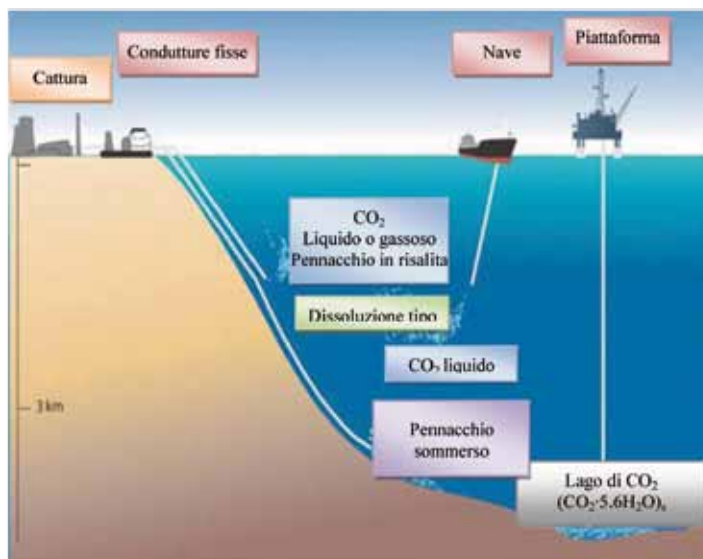


Fig. 30. – Dispersione di CO₂ negli oceani.

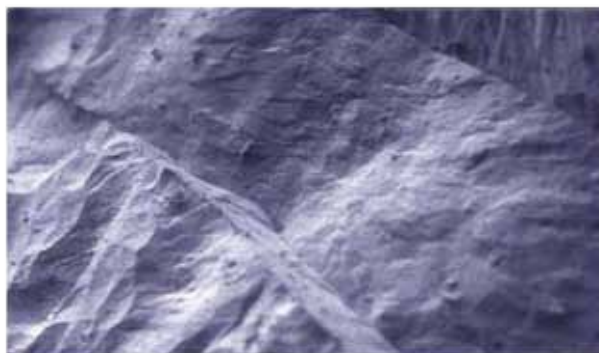


Fig. 31. – Deposito di CO₂ in forma di idrato solido (CO₂·5,6H₂O).

Questo metodo di dispersione però non è controllabile e richiede molta energia, requisiti non compatibili con le condizioni al contorno.

Un'altra forma di confinamento nel mare è rappresentata dal «lagunaggio».

Questo consiste nel generare depositi di CO_2 direttamente sul fondo del mare a profondità superiore a 3000 m: in queste condizioni il CO_2 esiste come un solido idrato [$\text{CO}_2 \cdot 5,6\text{H}_2\text{O}$] che è più denso dell'acqua marina (1,07 contro 1,05 g/mL ca.) (figura 31). L'intervallo di temperatura per la stabilità dell'idrato (fino a 6–7 °C) fa temere che una anomala corrente di acqua calda potrebbe causare il rilascio di quantità enormi di CO_2 con conseguenze imprevedibili e non controllabili. Inoltre, il CO_2 idrato genera intorno a se una zona a pH vicino a 3. Questa brusca variazione rispetto al valore normale nelle acque marine potrebbe causare effetti molto negativi sugli organismi marini⁽²⁴⁾. È stato, infatti, accertato che tali variazioni di pH possono produrre danni cerebrali nei pesci.

C'è ancora molto da investigare sull'impatto del CO_2 sull'ecosistema marino, per cui il confinamento negli oceani per ora resta solo una ipotesi. D'altro canto, ogni tentativo di sperimentare il confinamento di quantità a livello di tonnellate in siti circoscritti ha per lungo tempo trovato l'opposizione di ambientalisti e pescatori. Solo molto recentemente è stato avviato un esperimento che si propone di valutare gli effetti del confinamento del CO_2 sulla biodiversità degli ecosistemi delle profondità oceaniche⁽²⁵⁾, che potrebbe diventare una fonte molto utile di informazioni certe per una decisione finale sul non tenere in lista questa tecnologia ovvero cancellarla dalla lista delle possibilità.

Pertanto, le formazioni geologiche sono attualmente considerate, i siti più promettenti per il confinamento, pur con tutte le limitazioni viste sopra.

3.4.3 Fissazione del CO_2 in carbonati inorganici

Una tecnologia che è ancora in fase di studio è la fissazione del CO_2 sotto forma di carbonati inorganici (vedi nota ⁽¹⁹⁾). Questo processo richiede ossidi basici che sono reperibili in Natura in molti silicati che presentano un eccesso di ossido di elementi, in genere, del Gruppo 2.

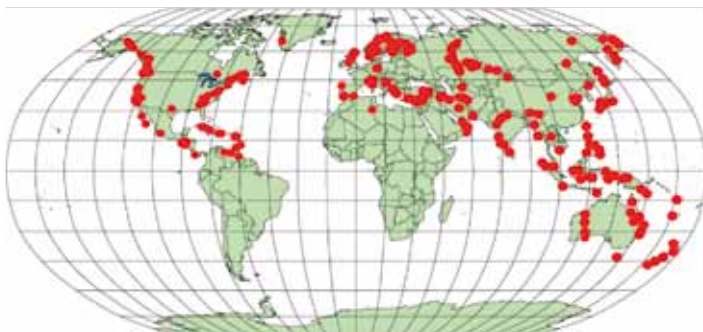


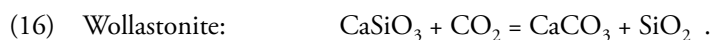
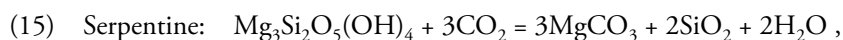
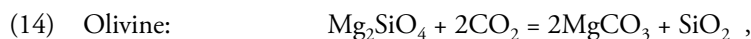
Fig. 32. – Distribuzione di silicati basici a livello mondiale.

⁽²⁴⁾ R. E-Floyd, "Stress - Its Role in Fish Disease", University of Florida, IFAS EXTENSION <http://edis.ifas.ufl.edu/pdf/files/FA/FA00500.pdf>.

⁽²⁵⁾ Y. Shirayama, "Biodiversity and biological impact of ocean disposal of carbon dioxide", *Waste management*, 17 (1998) 381–384.

La figura 32 presenta la distribuzione a livello mondiale di alcune rocce che hanno le caratteristiche corrette per poter fissare il CO_2 . Il processo mima quello naturale di “weathering” dei silicati, processo che richiede tempi molto lunghi. Nell’approccio industriale le rocce dovrebbero essere prelevate e macinate. La parte basica verrebbe estratta e fatta reagire con CO_2 e tutto il materiale solido non utilizzato ed i carbonati generati andrebbe poi riposizionato.

È un processo (figura 33) che implica, quindi, l’escavazione, il movimento e trattamento di grandi quantità di materiali solidi, l’uso di masse rilevanti di acqua e reagenti chimici, l’impiego di energia per il trattamento chimico, per il trasporto, per il trattamento delle acque di processo, per il riposizionamento dei materiali etc. La carbonatazione è ancora in fase di studio per una valutazione della sua applicabilità agevole senza richiedere trattamenti complessi e movimentazioni di grandi masse e volumi. Le equazioni (14)–(16) rappresentano le trasformazioni dei silicati candidati alla realizzazione di questo processo:



Un approccio certo più percorribile è la carbonatazione di ceneri di combustione prodotte in processi industriali⁽²⁶⁾. Queste contengono ossidi di calcio e di altri elementi che possono fissare il CO_2 in maniera abbastanza più semplice di quello visto trattando masse di minerali. Si tratta di un potenziale molto più basso di quello offerto dai minerali sopra elencati, ma in compenso si avrebbero impatti ambientali molto minori e minori costi.

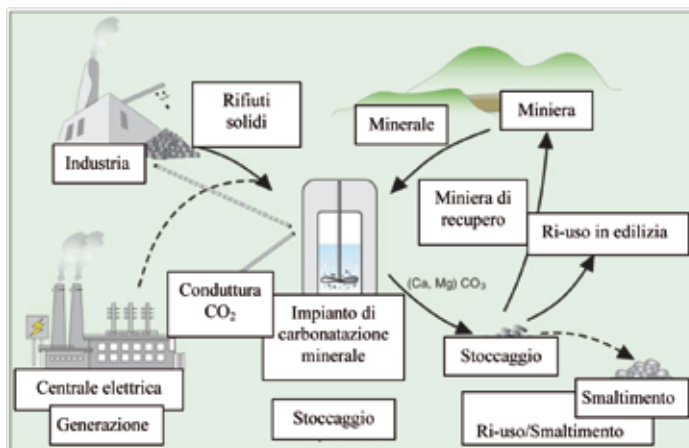


Fig. 33. – Schematizzazione della tecnologia di carbonatazione di silicati basici.

⁽²⁶⁾ M. Uibu, R. Kuusik, “Mineral trapping of CO_2 via oil shale ash aqueous carbonation: controlling mechanism of process rate and development of continuous-flow reactor system”, *Oil Shale*, 26 (2009) 40–58.

3.4.4 Stabilità del CO₂ confinato e condizioni per il confinamento

Uno degli aspetti più delicati del confinamento del CO₂ e di tutto il CCS è la stabilità del CO₂ confinato. La figura 34 mostra l'andamento dell'affidabilità della forma di intrappolamento del CO₂ in funzione della interazione con la matrice ospitante.

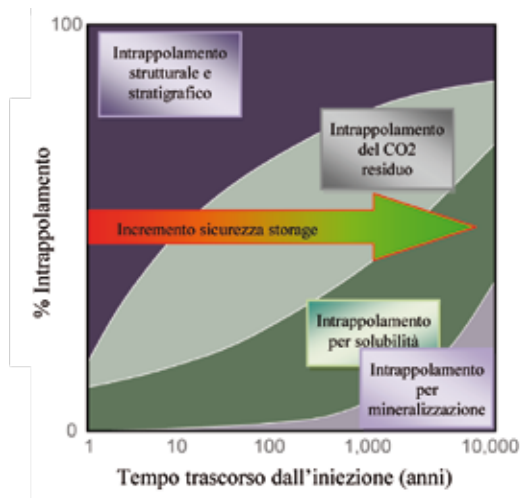


Fig. 34. – Stabilizzazione e sicurezza nello storage del CO₂.

È ovvio che solo la formazione di carbonati dà sicurezza, ma perché si possa arrivare a tale stato in maniera naturale sono necessari tempi molto lunghi, non accettabili.

Come si è già detto, l'immissione del CO₂ in pozzi di gas naturale rappresenta una soluzione abbastanza sicura in quanto quei siti già contenevano gas sotto pressione, e quindi danno buona certezza che non ci dovrebbero essere fughe: se ci fossero state perdite nel serbatoio non avremmo trovato il gas dopo millenni dalla sua formazione. Ma queste cavità non sono a portata di mano. Infatti, molto sovente il gas giunge agli utenti trasportato in gasdotti che si sviluppano per migliaia di chilometri (il gas in Italia viene dalla Siberia o dal Nord Africa: distanze impensabili da coprire a ritroso inviando il CO₂ prodotto nella combustione del gas). Così, la stessa rete non può essere usata per portare il CO₂ ai pozzi spenti. Lo storage come tecnologia per confinare il CO₂, richiede energia in tutte le sue fasi: si giunge alla conclusione che per conservare il CO₂ se ne deve produrre massivamente dell'altro. L'effetto netto del confinamento del CO₂ è, quindi, un'espansione dell'estrazione di fossili con conseguente diminuzione di disponibilità futura. E quanto più lontano è il serbatoio dalla sorgente, tanto maggiore sarà la quantità di combustibili che si dovranno estrarre ed usare solo per conservare il CO₂. Si cade in una spirale che porta ad una minore disponibilità di energia. Solo se un serbatoio è vicino alla sorgente (max 50–70 km) è pensabile trasportare il CO₂ da confinare. Oltre tale distanza la penalizzazione energetica risulta troppo elevata. Infatti, già per una distanza di ca. 50–70 km tra la sorgente ed il serbatoio finale, la caduta di efficienza dell'impianto di produzione di energia elettrica diventa del 20%.

Anche i pozzi di petrolio esausti possono essere considerati per lo storage, con le stesse considerazioni di richiesta energetica che i pozzi di metano.

Negli altri serbatoi naturali esistono più o meno sempre situazioni di incertezza sulla tenuta. Studi sono in corso per valutare l'utilizzabilità dei diversi siti naturali. La figura 34 presenta l'andamento della sicurezza in funzione della interazione con il serbatoio. Solo quando si arriva alla carbonatazione dei materiali naturali si raggiunge uno stato di buona affidabilità in quanto questi materiali sono stabili e garantiscono il confinamento definitivo del CO₂. Ma ciò si realizza su una scala temporale non accettabile.

3.4.5 Stato dell'arte delle varie tecnologie di confinamento

Nell'insieme le varie tecnologie di CCS presentano un diverso avanzamento ed una diversa applicabilità. La figura 35 presenta lo stato dell'arte delle varie tecnologie e la loro potenziale applicazione. L'interesse verso il confinamento geologico o marino del CO₂ sta nel fatto che, potenzialmente, dette tecnologie possono permetterci di eliminare quantità di CO₂ comparabili con quelle prodotte. Ma questa grande capacità è legata ad una richiesta di energia che non può essere soddisfatta, o può essere soddisfatta solo per un numero molto ridotto di siti, con un effetto globale molto ridotto. È chiaro che se il confinamento dovesse diventare la tecnologia per eliminare il CO₂, bisognerebbe passare ad una ingegnerizzazione del sistema di estrazione: fossili-conversione-produzione di energia elettrica-separazione-confinamento del CO₂.

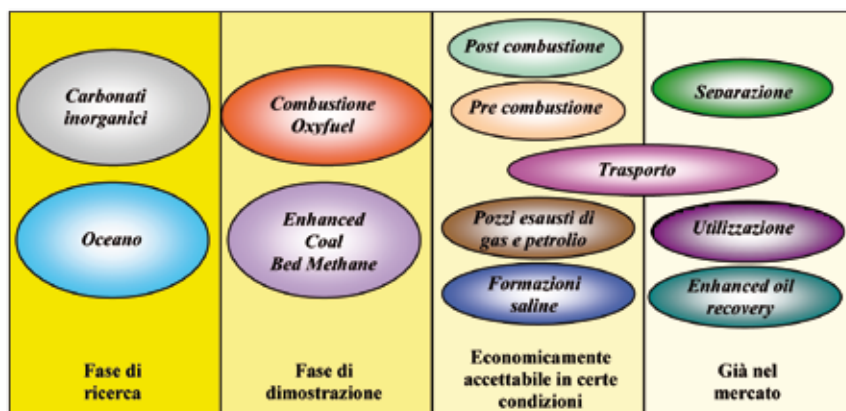


Fig. 35. – Stato dell'arte di tecnologie di confinamento del CO₂.

Pertanto, se si considerano il fattore energia richiesta e l'impatto ambientale che alcune tecnologie possono generare si arriva alla conclusione che molte di esse sono applicabili solo in determinate condizioni e che il loro enorme potenziale di eliminazione del CO₂ non è completamente sfruttabile.

In effetti, non ha senso consumare energia e produrre da 0,2 a 0,6 t di CO₂ per ogni tonnellata di CO₂ confinato. Il risultato netto sarebbe limitare del 20-60 % la fruibilità delle attuali risorse carboniose.

Così, il confinamento in campi naturali può essere applicato in maniera sensata solo per conservare quantità finite di CO₂. Il CCS non è oggi una tecnologia che possa risolvere il problema della riduzione di emissione del CO₂. Essa è una delle tecnologie. È necessario

combinare sapientemente tutte le potenzialità a nostra disposizione per poter sperare di risolvere il problema. Nel Capitolo che segue saranno trattati i diversi aspetti dell'utilizzazione del CO₂, tecnologia che presenta carattere diverso dal CCS. Come la figura 35 indica, le tecnologie basate sull'utilizzazione sono già a livello di applicazione industriale ed è interessante comprendere quale peso esse possano avere nel complesso quadro della riduzione della emissione di CO₂.

4. I DIVERSI ASPETTI DELLA UTILIZZAZIONE DEL CO₂

L'utilizzazione del CO₂ (Carbon Capture and Utilization - CCU) per la sintesi di prodotti chimici⁽²⁷⁾ ha profonde radici nell'origine dell'industria con applicazioni come la sintesi della soda Solvay (1861), dell'acido salicilico (1869) e dell'urea (1870) che risalgono a oltre 140 anni fa. Il CO₂ è anche da lungo tempo utilizzato per la sintesi di pigmenti (carbonati del Gruppo 2 con formula MCO₃) e di altri carbonati inorganici.

È interessante sottolineare che queste applicazioni sono reazioni termiche che non necessitano di un catalizzatore⁽²⁸⁾. La prima applicazione industriale catalitica di CO₂ si è avuta solo nel 1972: la co-polimerizzazione di CO₂ e olefine, come il propene, a dare policarbonati. Dopo il 1972 l'interesse nella chimica del CO₂ fu sostenuto dalla curiosità di capire come la Natura fosse capace di convertire circa 200 Gt_C/anno nel ciclo del carbonio. Diversi studi fondamentali portarono a chiarire il ruolo dei sistemi metallici nell'attivazione e conversione del CO₂: essi furono ispirati dalla scoperta del primo complesso CO₂-metallo di transizione, cioè (PCy₃)₂NiCO₂⁽²⁹⁾, che per primo mostrò che la co-ordinazione del CO₂ a un centro metallico era efficace nella promozione della sua riduzione a CO in condizioni molto più blande di quelle necessarie per il CO₂ libero.

Da quel momento è stata ampiamente studiata l'interazione del CO₂ con diversi sistemi di metalli a diversa densità elettronica al centro metallico, e sono stati dimostrati diversi modi di coordinazione del CO₂. Allo stesso tempo è stato dimostrato il ruolo di sistemi metallici come catalizzatori nella funzionalizzazione di substrati organici e sono state scoperte diverse nuove reazioni. È anche studiato l'uso di complessi di metalli di transizione come elettrocatalizzatori e sono state scoperte alcune interessanti sintesi elettrochimiche di prodotti chimici e farmaceutici ancora di grande interesse oggi. Un così grande sforzo accademico non fu sostenuto da un reale interesse industriale, perché non ci furono le condizioni per spingere nella direzione del cambiamento dei processi produttivi tradizionali.

Questo causò una caduta dell'interesse accademico della chimica del CO₂ (anche per scarsi finanziamenti) che sopravvisse, negli anni '90 e nei primi anni 2000, principalmente per la dedizione di un gruppo ristretto di ricercatori, una minoranza rispetto al largo numero attivo degli anni '70-'80.

Degno di nota è che, nel periodo 1980-2000, un nuovo aspetto dell'utilizzazione del CO₂ richiamò molta attenzione, e precisamente: le nuove applicazioni tecnologiche del

⁽²⁷⁾ M. Aresta, *Carbon Dioxide Recovery and Utilization* (Kluwer Academic Publishers) 2003.

⁽²⁸⁾ M. Maroto-Valer, *Developments and innovation in carbon dioxide (CO₂) capture & storage technology*. Vol. 1. *Carbon dioxide (CO₂) capture, transport & industrial applications* (Lavoisier) 2010.

⁽²⁹⁾ I. Pápai, G. Schubert, I. Mayer, G. Besenyei e M. Aresta, "Mechanistic Details of Nickel(0)-Assisted Oxidative Coupling of CO₂ with C₂H₄", *Organometallics*, 23 (22), (2004) 5252–5259.

CO₂, principalmente del CO₂ supercritico (Sc-CO₂)(vedi nota ⁽²⁷⁾).

Il sc-CO₂ è stato utilizzato con profitto e con successo in diversi casi, quali: lavaggio a secco, estrazione con solvente, fluido nei circuiti refrigeranti, solvente e reagente, applicazioni che mostrano di poter dare un serio contributo alla riduzione dell'impatto sul cambiamento climatico.

Il recente incremento del prezzo del petrolio e la raggiunta percezione della necessità di dover ridurre la emissione di CO₂ ha fatto nascere un nuovo interesse sia verso le fonti rinnovabili di energia che verso la utilizzazione industriale di CO₂ e la sua fissazione in biomassa acquatica⁽³⁰⁾.

4.1 Le condizioni di utilizzo del CO₂

L'utilizzazione del CO₂ mirata alla riduzione della sua immissione in atmosfera, qualunque essa sia (tecnologica, biologica, o chimica) deve rispondere a tre essenziali requisiti:

- i) Il nuovo processo basato sul CO₂ deve ridurre la totale emissione di CO₂ rispetto al processo che si vuole sostituire
- ii) Il nuovo processo deve essere più sicuro e più eco-compatibile di quello esistente.
- iii) Il nuovo processo o la nuova applicazione deve essere economicamente accettabile.

Questi sono “vincoli” (must) assoluti: infatti, non ha senso utilizzare il CO₂ incrementando la sua emissione, o utilizzarlo in condizioni di minore sicurezza o più rischiose di quelle attualmente utilizzate, o producendo un più alto impatto ambientale ad un più alto costo economico.

In sintesi, il nuovo processo deve essere accettabile economicamente, energeticamente, socialmente e dal punto di vista ambientale. L'uso del CO₂ non è per se una garanzia di convenienza.

Allo scopo di chiarire questi concetti, saranno di seguito discusse le implicazioni di ciascuno dei “must” sopra elencati.

La riduzione della emissione totale di CO₂ in una data applicazione non è un'impresa semplice. Un tale obiettivo significa che i bilanci di massa e di energia devono essere minimizzati nel processo, il che non è una operazione banale.

La riduzione di energia richiede un controllo di diversi parametri di processo, come la temperatura, la pressione, le operazioni post-reazione, come la separazione, l'isolamento, la purificazione, ecc. La riduzione della quantità di prodotti chimici utilizzati richiede processi più diretti (minor numero di stadi), più efficienti (alta resa) e selettivi (controllo dell'entropia dei prodotti), minimizzando alla fonte i rifiuti prodotti (solidi, liquidi e gassosi) sì da massimizzare l'economia di atomi (Box 10) in generale e del carbonio in particolare.

Le considerazioni riportate sono valide qualsiasi sia l'uso che si voglia fare del CO₂.

L'implementazione di processi più sicuri ed eco-compatibili ha un ruolo importante in ogni campo di applicazione. Evitando reagenti tossici e la formazione di co-prodotti si ridur-

⁽³⁰⁾ M. Aresta e A. Dibenedetto, “Energy from Aquatic Biomass” in *Handbook of Combustion*, a cura di M. Lackner, F. Winter, A. K. Agarwal, Vol. 5 (Wiley) 2010.

rà il costo di processo, producendo un impatto ambientale più basso, con minori trattamenti a valle, e più ridotti costi di smaltimento.

Il CO₂ non è una sostanza tossica, ma può diventare un agente asfissiante a concentrazioni superiori al 10%. Perciò, in condizioni controllate di utilizzazione, non causa alcun serio danno: condizioni di sicurezza sono facilmente realizzate.

Solitamente non c'è la necessità di lavorare a pressione molto elevata, la più alta (30–40 MPa) è usata quando si usa il sc-CO₂ come solvente e/o reagente.

Come detto sopra, il nuovo processo deve essere *economicamente accettabile* per essere sviluppato industrialmente. Il modo attuale di condurre un'operazione (sintesi chimica o altra operazione industriale) genera rifiuti e, in generale, un impatto ambientale che ha portato ad una stretta regolamentazione delle attività al fine di preservare le risorse naturali per utilizzazioni future.

Il confronto di metodologie e tecnologie vecchie e nuove deve essere realizzato considerando il “costo globale” del bene, o servizio, ottenuto, considerando non solo il costo di produzione (cioè il costo di un prodotto chimico al livello dell'impianto di produzione), ma anche tutti i costi accessori legati alla produzione e utilizzazione di quel bene o servizio. È necessaria un'analisi del costo di vita che confronti tutte le fasi di produzione-uso-eliminazione del bene.

Così, la reale valutazione di un bene o servizio è ottenuta dalla somma dei contributi delle seguenti operazioni:

(estrazione di materiali primari da risorse naturali + trattamento e smaltimento del rifiuto prodotto) + (produzione di materiali di scarto o intermedi + trattamento di rifiuto associato e deposito) + (produzione del bene o servizio + deposito e trattamento del rifiuto associato) + (costi di utilizzazione + trattamento di rifiuto associato e deposito) + diminuzione del bene o servizio a fine utilizzo.

BOX 10: FRAZIONE DI C USATO, ECONOMIA DI ATOMI, CARBON-FOOTPRINT

Sono recentemente entrati in uso diversi termini che tendono a dare indicazione del tipo di utilizzazione di un determinato elemento.

- **Frazione di C:** indica la percentuale di C usata per scopi fisici o chimici rispetto al totale estratto, ovvero la frazione di C che termina nel prodotto target.
- **Economia di atomi:** indica la quantità di una specie convertita in prodotti utili in una sintesi chimica. Indirettamente fornisce una indicazione della produzione di rifiuti.
- **Carbon footprint:** indica il bilancio di carbonio in un processo. Si tende ad usare tale indice per definire la eco-compatibilità di un processo, ma questo non è corretto perché si può ridurre il bilancio del C aumentando la emissione di altre specie tossiche.

BOX 11: ANALISI DEL CICLO DI VITA–LCA

L'analisi del ciclo di vita, o Life-Cycle-Analysis (LCA), è una metodologia basata sulla valutazione e quantificazione dei carichi energetici ed ambientali e degli impatti potenziali associati a un prodotto/processo/attività lungo l'intero ciclo di vita, dall'acquisizione delle materie prime a fine vita del bene (“dalla culla alla tomba”), ovvero all'interno di un ciclo di produzione industriale (“gate to gate”, ossia entrata-uscita da un sito produttivo) o in modalità miste. Essa fornisce la somma delle emissioni in atmosfera, nelle acque, al suolo, assieme ai consumi energetici. La LCA può essere fatta anche per i costi di produzione: Life Cost Analysis.

Presumibilmente, gli ultimi due termini nella sequenza di cui sopra sono gli stessi qualunque sia l'origine del prodotto e qualunque sia il processo di produzione. Al contrario, i primi tre termini dipenderanno fortemente dal materiale usato e dalla strategia di produzione, dalla purezza dei reagenti e dalla presenza di elementi tossici, pur se in tracce, che possono diventare importanti e giocare un ruolo chiave nell'uso-smaltimento del bene.

È solo utilizzando tutti i parametri sopra elencati che può essere fatto il confronto di due tecnologie: tale confronto richiede una Valutazione del Ciclo di Vita (Life Cycle Assessment–LCA) (Box 11). Perciò, quando si considera la utilizzazione del CO₂ è importante descrivere la cornice di riferimento: si vuole operare in un quadro che prevede la disponibilità di CO₂ in quanto esso è stato separato dai gas di combustione o si vuole partire da una condizione di non disponibilità di grandi masse o volumi?

4.2 Le fonti del CO₂ ed il suo valore

Il CO₂ può essere ottenuto da diverse fonti a costi differenti. I *depositi naturali* sono sfruttati da tempo. Il costo di estrazione del CO₂ dal pozzo naturale non è molto alto (15–20 €/t) e la purezza può essere in genere molto elevata (> 99%), con assenza di composti tossici.

Questo ha reso sinora l'estrazione di CO₂ molto attrattiva, ed il gas è stato utilizzato come additivo per bevande o conservante per i cibi. L'estrazione del CO₂ dai pozzi naturali è stata anche utilizzata per produrre CO₂ utilizzato per scopi che non richiedono un'alta purezza del gas: per esempio nel recupero del petrolio (Enhanced Oil Recovery–EOR). In realtà, l'estrazione del CO₂ dovrebbe essere impedita e dovrebbe essere invece operato il recupero del CO₂ (da impianti di produzione di energia elettrica o da processi industriali).

Il CO₂ di origine industriale è caratterizzato da gradi di purezza differenti e può richiedere complesse operazioni di purificazione per una sua applicazione nell'industria alimentare. In effetti, il CO₂ recuperato da centrali elettriche può essere contaminato da SO_x, NO_y, composti chimici tossici, non-combusti o parzialmente combustibili. Il CO₂ dagli impianti chimici industriali può essere accompagnato da prodotti chimici tipici dei processi nei quali è generato; mentre il CO₂ proveniente dai reattori di fermentazione può avere la purezza (>99%) richiesta per applicazioni alimentari in particolari regioni.

Il prezzo di mercato del CO₂ dipende dall'area geografica e può essere molto variabile fino a salire a 400 \$/t se è richiesta una qualità per uso alimentare in aree ove non c'è produzione.

L'utilizzazione del CO₂ catturato dai reattori di fermentazione può essere molto conveniente poiché la sua purezza è molto alta e, in principio, non si ha presenza di contaminanti. L'inconveniente di questa fonte è la stagionalità del materiale di partenza, una barriera che potrebbe anche essere aggirata.

Pertanto, per l'uso del CO₂, possono essere previsti due scenari:

- i) Il recupero del CO₂ da gas di combustione o altre fonti non è ancora applicato su larga scala. Il CO₂ deve essere espressamente recuperato da fonti industriali: questo implica che i costi energetici, di materiali ed economici del recupero devono essere conteggiati nella valutazione dei costi e dell'impatto ambientale di un eventuale nuovo processo basato sul CO₂.

ii) Il CO₂ è, invece, disponibile sul mercato perché la sua cattura dai gas di scarico è implementata su larga scala o perché nuove tecnologie rendono disponibili sorgenti concentrate di CO₂ (IGCC). Il CO₂ recuperato è in queste condizioni un “rifiuto” che deve essere smaltito: la sua utilizzazione produce benefici, sia in termini di riciclo di carbonio che per il valore aggiunto dei prodotti derivati.

La differenza tra i due scenari sopra riportati risiede nel costo energetico ed economico del recupero del CO₂, che non ha una importanza marginale in uno studio LCA. Una utilizzazione su larga scala di CO₂ integra molto bene un recupero su larga scala di CO₂. Nella prosecuzione di questo capitolo sarà assunto che larghe quantità di CO₂ siano disponibili in quanto la separazione del CO₂ è stata implementata su larga scala.

In questa cornice, la utilizzazione del CO₂ è confrontata con il suo smaltimento: qualunque degli usi di seguito descritti: i) produce un beneficio economico confrontato con lo smaltimento che origina un costo economico e ii) può risultare essere energeticamente più conveniente dello smaltimento che è in ogni caso una tecnologia che consuma energia per la liquefazione del CO₂, il trasporto, l'alloggiamento.

4.3 Utilizzo tecnologico del CO₂

L'uso del CO₂ come un fluido tecnologico include tutte quelle applicazioni nelle quali il CO₂ non è convertito in altri prodotti chimici. Una lista di questi usi con i relativi mercati di riferimento è in Tabella III.

Anche se questa opzione non converte il CO₂ in materiali che possano essere conservati per lungo tempo, e di solito succede che al termine dell'applicazione il CO₂ venga scaricato in atmosfera (solo raramente è recuperato e riciclato), l'uso del CO₂ come fluido tecnologico può contribuire alla riduzione dell'impatto sul cambiamento climatico.

È opportuno ricordare che il problema trattato in questo volume, ossia la riduzione delle emissioni di CO₂ e della sua immissione in atmosfera, è finalizzato alla riduzione della alterazione climatica. Questo resta l'obiettivo di fondo.

Tabella III. – Usi tecnologici del CO₂: 25 Mt/anno.

- Additivo a bevande
 - Confezionamento/conservazione di cibi
 - Battericida per cereali
 - Estintore
 - Trattamento di acque
 - Industria meccanica (fluido pulente, raffreddante)
 - Lavaggio a secco
 - Condizionatori
 - Estrazione (fragranze, caffeina etc., e EOR)
-

Il beneficio proviene dal fatto che il CO₂ sostituisce altri composti chimici come i clorofluorocarboni-CFC, che hanno un potere climalterante fino a 15000 volte più elevato del CO₂ stesso, (tabella IV) o composti chimici che richiedono molta energia per la loro produzione o producono rifiuti con un forte impatto ambientale a seguito del loro uso.

Il primo caso si riferisce, per esempio, all'uso del CO₂ come fluido nei condizionatori, il secondo al suo uso come antibatterico o al suo uso nel trattamento di acque basiche.

Tabella IV. – Confronto del potere climalterante (CCP) di alcuni fluidi con quello del CO₂ posto uguale a 1.

Prodotto	CCP	Prodotto	CCP
R134a	1430	HFC-11	4800
R22	1700	HFC-23	14800
CFC-12	8500	CO ₂	1

Consideriamo ora alcune applicazioni pratiche per chiarire i concetti sopra riportati.

- i) La produzione e l'uso dei CFC causa l'emissione in atmosfera di prodotti chimici ad elevato impatto sul clima. La quantità di CCl₂F₂ (CFC-12, tabella IV) rilasciata nell'atmosfera alla fine degli anni '70, è stata quantificata nell'intervallo da 420 kt/anno (stimate dalla Associazione dei Produttori Chimici-CMA) a 500 kt/anno (valutata dal monitoraggio diretto in atmosfera). La sostituzione del CO₂ a questo composto chimico (assumendo che uguale numero di moli abbia uguale effetto) produrrebbe un grande beneficio in termini di riduzione del CCP, considerato che il potere climalterante del CCl₂F₂ (Tabella IV) vale 8500 volte quello del CO₂.
- ii) Casi emblematici di sostituzione di composti ad elevato impatto ambientale sono la sostituzione del percloroetene (C₂Cl₄, PERC, ca. 3 Mt/anno) nel lavaggio a secco e quella di gas fluorurati (*e.g.*, R134) nei condizionatori-A/C mobili o fissi.

Il CO₂ è ora largamente usato nel lavaggio a secco come sostituto del PERC. La sintesi del PERC richiede energia ad elevata intensità (produzione del cloro) ed è altamente inquinante a causa della produzione di rifiuti clorurati. Supponendo di considerare uno stato stazionario per la quantità di PERC impiegata nel lavaggio a secco e di prendere in considerazione solo la sostituzione del PERC perso nei cicli di lavaggio, l'energia necessaria per la sintesi e il rimpiazzo delle perdite annuali di PERC, è equivalente a 2 Mt/anno di CO₂. Pertanto, se sostituissimo il CO₂ al PERC si avrebbe un beneficio, tenuto conto del maggiore CCP del PERC, di diverse Mt/anno equivalente CO₂. Allo stesso modo l'uso di CO₂ come fluido in un circuito di raffreddamento in un'automobile consentirebbe di evitare l'effetto legato alle 3,3 kt/anno di perdita di R-134, equivalente a 4,1 MtCO₂eq. Vediamo come si ottiene questo valore equivalente.

Il condizionatore di un'auto contiene in media 0,6 kg di R-134 (GWP=1300) e si osserva una perdita media pari al 10% per anno. La stima delle emissioni annuali cumulate totali

come CO₂ eq per i circa 52 M di auto in circolazione è

$$52 M_{\text{cars with A/C}} \times 0.06 \text{ kg} \times 1300 \text{ CO}_2\text{eq} = 4.1 \text{ Mt CO}_2 \text{ eq} .$$

Se si potesse usare il CO₂ come fluido refrigerante, assumendo che ogni auto potesse usare 1000 g di CO₂, si confinerebbero $52 \cdot 10^6 \times 1000 = 52 \cdot 10^9$ g ovvero $52 \cdot 10^3$ t di CO₂ e si eviterebbe l'effetto equivalente a 4,1 Mt CO₂.

L'IPCC ha stimato che l'impatto di emissioni dai condizionatori nell'edilizia abitativa è pari a 0,6 Gt_Ceq o 2,2 Gt_{CO₂}eq per anno. Pertanto, l'uso del diossido di carbonio come fluido in A/C darebbe un contributo importante alla riduzione dell'impatto di sostanze climalteranti.

I dati riportati sono una chiara dimostrazione dei benefici diretti e indiretti associati all'uso del diossido di carbonio. Spesso la valutazione dei benefici associati all'uso del CO₂ sono sottostimati a causa di una analisi superficiale dei processi e dei dati.

iii) L'uso di CO₂ come agente antibatterico evita l'uso di altri prodotti farmaceutici, che dovrebbero avere una struttura molecolare complessa e dovrebbero generare molti rifiuti nel corso della loro produzione, o di prodotti chimici che possono essere altamente tossici, come il metilbromuro, l'acido cianidrico, il metilisocianato, la formaldeide, il sulfonilfluoruro, etc.

Tabella V. – E-factor nella produzione di prodotti chimici.

Settori industriali	Mercato (Mt/a)	E ($t_{\text{scarto}}/t_{\text{prodotto}}$)
Raffinerie	10 ⁶ –10 ⁸	< 1
Prodotti chimici di base	10 ⁴ –10 ⁶	1–5
Prodotti della chimica fine	10 ² –10 ⁴	5 > 50
Prodotti farmaceutici	10–10 ³	25 > 100

Di solito la produzione di prodotti chimici o farmaceutici ha associata una produzione di rifiuti nell'intervallo di 5–150 t di rifiuti per t di prodotto. Questa produzione di rifiuti è conosciuta come il fattore-E (E-factor) di un certo prodotto (Tabella V).

Pertanto, assumendo che un composto usato come antiparassitario o antifungino abbia una struttura molecolare C₄ (consideriamo una molecola semplice) e che abbia una produzione associata di rifiuti con un E-factor di 70, a fine ciclo il carbonio contenuto nel prodotto di CO₂, per ogni tonnellata di prodotto commercializzato, darà una emissione di circa 82,3 t di CO₂. È chiaro che l'uso del CO₂ al posto di un tale prodotto chimico (supposto che i due composti abbiano la stessa specifica efficacia) è una soluzione molto migliore che sostanzialmente riduce l'immissione in atmosfera, anche quando il CO₂ venga immesso in atmosfera dopo l'uso.

4.4 Utilizzo del CO₂ supercritico

Il diossido di carbonio supercritico (Sc-CO₂) esiste sopra i 31 °C e 7,38 MPa (figura 36).

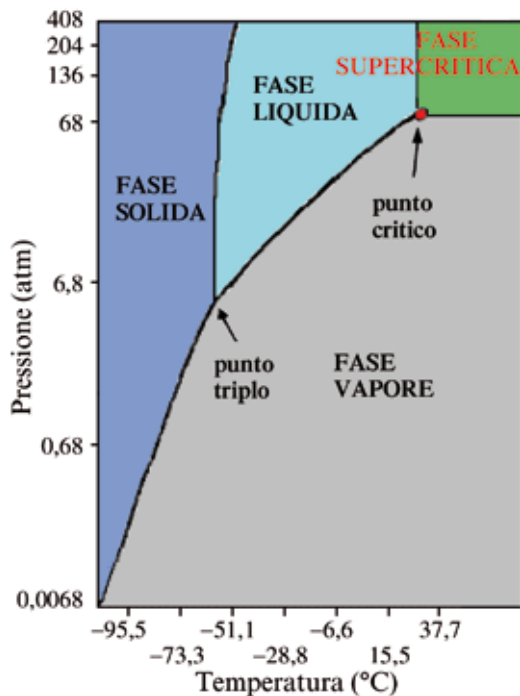


Fig. 36. – Diagramma di fase del CO₂.

Proprietà come la densità e viscosità possono essere modulate su un intervallo abbastanza ampio mediante il cambiamento dei due parametri: pressione e temperatura. La “fase fluida densa” ha proprietà simili a quelle dei solventi organici apolari, come il pentano e il diclorometano. I benefici derivati dal suo uso sono largamente conosciuti oggi, perciò la sua utilizzazione è diffusa in vari settori industriali. Questioni ambientali concernenti l’uso di solventi organici hanno anche sostenuto sforzi di ricerca nella sostituzione dei solventi organici tradizionali con CO₂ supercritico che è usato da molto tempo in molte applicazioni tecnologiche che includono:

1. La decaffeinazione dei semi di caffè.
2. L’estrazione di fragranze ed essenze dalle piante, o l’estrazione di proteine.
3. L’uso come solvente per: reazioni; cristallizzazioni; preparazione di prodotti farmaceutici solidi termo-sensibili che hanno una distribuzione dimensionale controllata; catalisi (omogenea ed eterogenea); la sintesi e modificazione di polimeri che include perfluoropolimeri, o come fase mobile nella cromatografia fluida supercritica; solvente per tinture; lavaggio a secco; trattamento di rifiuti nucleari. Una specifica applicazione che ha trovato un grande interesse è l’uso del sc-CO₂ come solvente e reagente.

La caratteristica più importante dell'uso del sc-CO₂ è che può essere facilmente recuperato alla fine del processo (per decompressione termica), e riportato in ciclo mediante ricompressione. La domanda di mercato è crescente e potrebbe raggiungere la capacità di alcune decine di Mt/anno in tempi brevi. Vale la pena ricordare qui che per ogni t di solvente organico (mercato globale dell'ordine di 35 Mt/anno) sostituito con sc-CO₂ c'è una riduzione della emissione di CO₂ dell'ordine di 3,0 t dovuta al fatto che i solventi di scarto sono abitualmente bruciati.

In generale, così, il CO₂ con le sue applicazioni tecnologiche sostituisce specie che hanno un forte impatto sia in atmosfera che nell'acqua o al suolo: anche se alla fine dell'applicazione il CO₂ è rilasciato in atmosfera, il risultato netto è di evitare un sostanziale apporto di CO₂-equivalente con una diminuzione positiva dell'impatto.

4.5 Fissazione industriale in biomassa acquatica

L'utilizzazione biologica industriale del CO₂ corrisponde alla fissazione di CO₂ in biomassa in condizioni molto differenti da quelle naturali. Esempi tipici sono: i) la coltivazione di biomassa terrestre in serre sotto concentrazioni di CO₂ in fase gassosa di ca. 600 ppm rispetto al livello naturale di 390 ppm; ii) la coltivazione di biomassa acquatica con spargimento di CO₂ nell'acqua o in presenza di una concentrazione in fase gassosa fino al 10%, ossia 150 volte al di sopra di quella naturale. Solitamente solo le piante ornamentali ed alcuni ortaggi sono fatti crescere in serra a causa del costo dell'operazione: colture estese e piante sono coltivate in spazi aperti sotto la pressione atmosferica di CO₂. Perciò, la biomassa acquatica è più adatta di quella terrestre per la crescita in presenza di elevate concentrazioni di CO₂. È da sottolineare che la necessità di disaccoppiare l'uso del suolo arabile per la produzione di cibo dall'uso per colture energetiche, proprio della prima generazione di biocarburanti, ha fatto emergere la seconda generazione di biocombustibili derivati dall'uso di materiali non edibili quali i materiali cellulosici e lignina, cui seguirà la terza generazione rappresentata da biofuels derivati dalla biomassa acquatica. L'utilizzo di microalghe, macroalghe, piante, in pratica ogni biomassa vegetale che cresca in acqua, è una strategia che può sostanzialmente contribuire alla produzione di grandi volumi di biocarburanti e aiutare a raggiungere l'intervallo del 20% per quanto riguarda la sostituzione dei fossili nella produzione di combustibili per il trasporto entro il 2020, che rappresenta l'intervallo di molti paesi industrializzati.

Le alghe sono migliori convertitori di energia solare ($\eta = 6-8\%$ in condizioni naturali, $9-10\%$ nei bioreattori) rispetto alle piante superiori ($\eta = 1,5-2,2\%$) e presentano anche una migliore e diversificata produzione potenziale di carburanti. Infatti, bioolio e biodisel, biogas, bioetanolo, bioidrogeno, possono essere prodotti in dipendenza dal tipo di biomassa acquatica usata e dalla sua composizione. Microalghe, macroalghe e piante hanno una differente composizione e possono essere, perciò, usate per scopi differenti. La Tabella VI mostra la capacità di accumulo dei lipidi da parte di due differenti specie di biomassa acquatica: microalghe e macroalghe. È evidente che le microalghe sono, in generale, più ricche in lipidi delle macroalghe.

Tabella VI.- Capacità di accumulo di lipidi da parte di alcune microalghe e macroalghe.

Microalghe	Lipidi (% peso secco)	Macroalghe	Lipidi (% peso secco)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75	<i>Chaetomorpha linum</i>	14-24
<i>Chlorella sp.</i>	28-32	<i>Chlorophytes</i>	1,5-7,5
<i>Chlorella minutissima</i>	35-44	<i>Cladophora</i>	12-22
<i>Cryptobecodinium cohnii</i>	20	<i>Codium duthiae</i>	12,2-20,7
<i>Cylindrotheca sp.</i>	16-37	<i>Codium harveyi</i>	8,8-12,1
<i>Dunaliella primolecta</i>	23	<i>Codium fragile</i>	21.1
<i>Isochrysis sp.</i>	25-33	<i>Fucus serratus</i>	2,1
<i>Nannochloris oleabundans</i>	35-54	<i>Palmaria Palmata</i>	0,3
<i>Nannochloris sp</i>	20-35	<i>Phaophyta</i>	1,7-7,8
<i>Nannochloropsis sp.</i>	31-68	<i>Rhodophyta</i>	2-8
<i>Nitzschia sp.</i>	45-47	<i>S. filamentosa</i>	1-3
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30	<i>S. schimperi</i>	11-13
<i>Schizochytrium sp</i>	50-70	<i>Ulva lactuca</i>	12-15
<i>Tetraselmis sueica</i>	15-46	<i>Ulva lobata</i>	2-4

La disponibilità di cibo e di terra arabile per produrlo può essere un fattore abbastanza importante che può influenzare la scelta dell'opzione di approvvigionamento energetico di origine biologica. La biomassa acquatica può essere coltivata nelle aree costiere marginali o su terre desertiche vicino ad acqua salmastra, ovvero offshore. Ciò incrementa largamente il potenziale della biomassa acquatica come sorgente di carburanti rispetto a quella terrestre. La Tabella VII confronta i due tipi di biomassa e dà una idea delle opportunità offerte da ciascuna.

Tabella VII. - Confronto tra le proprietà della biomassa terrestre e di quella acquatica.

Biomassa terrestre	Biomassa acquatica
<ul style="list-style-type: none"> • Efficienza di conversione dell'energia solare: 1,5-2,2 % • Richiede terreno e acqua • La produttività dipende dalla qualità del suolo (per un determinato impianto) • Possono essere richiesti additivi del suolo (costi ambientali ed economici) • Biomassa generalmente ricca di componenti ligno-cellulosiche • Sono più utilizzate piante da seme • Spazi aperti più che coltivazioni in serra 	<ul style="list-style-type: none"> • Efficienza di conversione dell'energia solare: 6-8% (o più in caso di bioreattori irradiati) • Può non richiedere terreno per la coltivazione (campi offshore) • Basso contenuto di componenti ligno-cellulosiche • Più ricca in acqua • Può essere regolato il contenuto di lipidi/proteine/polisaccaridi • Facile da coltivare in bioreattori (regolamento di luce e temperatura): indipendenza dalle condizioni climatiche.

Tabella VIII. – Confronto della estensione di suolo o di acqua necessaria per la produzione della stessa quantità di biodiesel da utilizzare nel trasporto degli USA. (Fonti varie.)

Coltura	Resa di olio (L/ha)	Superficie richiesta (Mha)	Percentuale di aree coltivate negli USA ^a
Mais	172	1540	846
Soia	446	594	326
Canola	1 190	223	122
Jatropha	1 892	140	77
Noce di cocco	2 689	99	54
Olio di palma	5 950	45	24
Microalghe ^b	136 900	2	1,1
Microalghe ^c	58 700	4,5	2,5

^a Da cui deriva il 50% dei combustibili usati nel trasporto negli USA.

^b 70% (in peso) di olio in biomassa.

^c 30% (in peso) di olio in biomassa.

Un problema legato alla capacità di utilizzare al meglio il suolo disponibile, è la produttività per ettaro di biocombustibili.

La Tabella VIII confronta l'estensione di suolo o di acqua richiesta per la produzione del 50% dei combustibili usati nel trasporto negli USA nel caso di uso di differenti biomasse acquatiche o terrestri. L'uso di biomassa acquatica è più conveniente che non l'uso di semi da piante oleaginose.

La figura 37 mostra una tipica fattoria per la produzione di microalghe cresciute con la tecnica di coltivazione in pond (A) e in bioreattori (B). La tecnica di coltivazione dipende largamente dalla biomassa selezionata: le microalghe richiedono continui rimescolamenti ottenuti con ruota a pale o facendo fluire il mezzo acquoso attraverso una successione di bacini in cascata.



Fig. 37. – (A) Pond e (B) bioreattore per la coltura di microalghe.

Le microalghe possono essere coltivate in bioreattori installati in modi differenti: in piano, verticali, obliqui, arrotolati. Per l'irradiazione può essere impiegata la luce bianca solare o artificiale.

Le macroalghe possono crescere in sospensione o legate ad un substrato solido. La figura 38 mostra un campo offshore che utilizza l'area costiera, e non il suolo, per la crescita delle alghe.

Le tecniche di raccolta sono abbastanza differenti per le micro- e macro-alghe, così come lo può essere il trattamento per l'estrazione del bioolio.



Fig. 38. – Campo offshore di coltivazione di macroalghe (Bali).

Il contenuto di lipidi può variare in un intervallo molto ampio per lo stesso ceppo, in dipendenza delle condizioni di coltura, alle quali le micro- o macro-alghe di solito si adattano abbastanza facilmente. La composizione cellulare può rendere un ceppo più o meno adatto alla produzione di un tipo di vettore di energia. Le alghe più ricche in lipidi sono meglio adattate alla produzione di biodiesel, mentre le alghe più ricche in amido possono essere usate per la fermentazione alcolica per ottenere etanolo e quelle ad alto contenuto di proteine vanno meglio per la produzione di biogas. L'adattamento alle condizioni di crescita fa sì che gli organismi siano facilmente manipolati e il loro contenuto lipidico, così come il contenuto in amido o proteine, può essere aggiustato sia da manipolazioni genetiche o, più semplicemente, da manipolazioni da stress fisico, cioè regolando la concentrazione di N o C_i nelle colture. La Tabella IX mostra come la concentrazione del CO₂, durante la crescita di un'alga, possa influenzare la distribuzione di lipidi nell'alga stessa.

Tabella IX. – Influenza della concentrazione del CO₂ sulla distribuzione di lipidi in un'alga (*: il primo numero indica il numero di C in catena, il secondo il numero di insaturazioni).

Condizioni	Contenuto di lipidi g/100 g estratto										
	14:0*	16:0*	16:1*	18:0*	18:1*	18:2*	20:0*	20:4*	20:5*	Total FAMES	Phytols
Controllo 0,038% CO ₂	5,2±1,7	9,4±1,6	0,9±0,2	0,5±0,2	5,9±1,8	5,9±1,2	0,2±0,1	0,5 ±0,2	0,6±0,2	29,1±4,3	26,2±4,6
10% CO ₂	5,0±1,1	16,2±2,0	0,8±0,1	0,5±0,3	11,0±1,6	19,2±2,5	0,3±0,2	1,1±0,2	1,6±0,4	55,5±3,7	43,2±4,4

È evidente che nella coltivazione in presenza di una elevata concentrazione di CO₂ (10% nella fase gassosa) si ha un aumento della quantità di lipidi (che passa dal 20 al 55%) e l'aumento di specie sature (16:0), monoinsature (18:1) e polinsature quali 18:2, 20:5.

Un altro punto di interesse è che raramente il bioolio algale è costituito da un singolo tipo di acido grasso, più frequentemente la frazione lipidica algale (derivata sia da micro- che da macro-alghe) contiene una grande varietà di FA. Tuttavia, questa distribuzione può essere controllata, come detto sopra.

Le macroalghe da tempo sono utilizzate per il trattamento di acque di scarico e, parzialmente, come fonte di prodotti chimici: il loro potenziale come fonte per la produzione di energia è stato esplorato marginalmente e solo di recente⁽³¹⁾. Le macroalghe hanno in media un contenuto inferiore di lipidi (max 20–30 %) più basso rispetto alle microalghe (fino al 75% peso secco). Tuttavia, i minori costi di crescita e di raccolta, le rendono altrettanto interessanti come fonte di energia e prodotti chimici.

I composti che possono essere estratti da micro- e macro-alghe sono:

- Sostanze coloranti e antiossidanti
- Enzimi (superossidodismutasi, enzimi di restrizione, chinasi fosfoglicerica, luciferina e luciferasi)
- Polimeri (polisaccaridi, amido, acido poli-beta-idrossibutirrico)
- Peptidi, tossine, aminoacidi, steroidi, oli essenziali come geraniolo-geranil formato o acetato, citronellolo, nonanolo e eucaliptolo
- Pigmenti come la clorofilla, i carotenoidi, le xantofille
- Ammine, composti inorganici

La distribuzione dei prodotti presenta una elevata entropia che rende talvolta la estrazione di un dato prodotto non economicamente conveniente. Ma, per quanto detto sopra, è possibile incrementare la concentrazione di un prodotto nella biomassa attraverso una opportuna manipolazione. È un dato di fatto che sono operative fattorie di alghe selezionate per la produzione, per esempio, di astaxantina o carotenoidi che sono prodotti chimici ad alto valore aggiunto. Similmente, alcune delle sostanze sopra elencate hanno un valore

⁽³¹⁾ M. Aresta, C.-J. Liu, R.G. Mallison, *Utilization of Greenhouse Gases, ACS Symposium, Series Vol. 852* (ACS Publications) 2003.

aggiunto talmente alto da rendere economicamente possibile la loro produzione da alghe. L'implementazione di tecnologie di trattamento a cascata (da quelle più blande a quelle più distruttive) consente di estrarre prima sostanze con una struttura molecolare complessa e in seguito, modulando la tecnologia di trattamento della biomassa, ottenere specie molecolari più semplici come CH_4 ovvero H_2 e CO (Syngas) derivate dalla degradazione di strutture complesse.

La biomassa acquatica presenta una più larga varietà di modificazioni strutturali rispetto ai combustibili fossili ed il loro trattamento può essere definito selezionando le più appropriate vie di trasformazione e le tecnologie più adeguate.

Per rendere economicamente ed energeticamente vantaggioso l'uso di biomassa acquatica, è necessario fare un'integrazione tra l'esperienza esistente del campo della coltivazione, le nanotecnologie, l'intensificazione di processo e la produzione di nanomateriali. L'approccio basato sul principio della Bioraffineria è la principale via per lo sfruttamento potenziale di biomassa acquatica la cui coltivazione si va estendendo in tutto il mondo. La metodologia per valutare il potenziale energetico ed economico della biomassa acquatica è l'applicazione della LCA che consente di calcolare il flusso di sostanze e energia dell'intero processo. La biomassa acquatica è una interessante sorgente di prodotti chimici ed energia che richiede un accurato studio del suo potenziale reale. È da sottolineare che la fluttuazione del prezzo dei combustibili fossili (carbone, petrolio, gas) non favorisce l'implementazione della produzione di biodiesel da biomassa acquatica. Sembra assodato che con un prezzo del petrolio sotto i 120\$/barile non è economico produrre biodiesel da biomassa acquatica. Per questo motivo l'uso di micro- o macro-alghe per la produzione di biocombustibili non è imminente, ma potrebbe essere economicamente vantaggioso integrare la produzione di prodotti chimici e combustibili.

4.6 Conversione del CO_2 per la sintesi di prodotti chimici utilizzati come “stoccaggio” di energia elettrica in eccesso o di energie intermittenti

Uno dei problemi maggiori associati alla produzione di energia elettrica è che non ci sono tecnologie per il suo facile stoccaggio. Anche le energie intermittenti sono scarsamente usate in quanto non è pratico e conveniente convertirle secondo la loro disponibilità (vedi nota ⁽²⁸⁾).

In entrambi i casi la soluzione potrebbe essere rappresentata dalla loro conversione in energia chimica rappresentata dalle forme ridotte del CO_2 ; il metano e gli idrocarburi liquidi o loro derivati appaiono essere le specie più adatte da utilizzare come fonte di energia, per esempio nel settore dei trasporti, in quanto sono già sfruttati per tale scopo da lungo tempo.

È interessante analizzare il potenziale del CO_2 come fonte di prodotti energetici a mezzo della conversione operata da reazioni elettro-catalizzate o elettrochimiche.

La riduzione elettro-catalitica o elettrochimica del CO_2 in altre molecole C_1 o C_n (come CO , CH_3OH , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_2H_4 , C_n -olefine, C_n -idrocarburi, C_n -alcoli,...) è un modo molto interessante per conservare energia. L'uso di energia elettrica in eccesso per fare prodotti energetici dal CO_2 ha lo stesso potenziale che usare energia elettrica per pompare acqua in una postazione in alto durante la notte per poi produrre energia elettrica durante

il giorno convertendo l'energia dell'acqua in cascata. Questa pratica è già usata nelle centrali idroelettriche. La conversione del CO₂ in energia chimica può essere considerata perciò come una forma di “*stoccaggio dell'energia elettrica in eccesso*” o ancora di “*energie intermittenti*” che non sono solitamente utilizzate per la generazione continua dell'energia come richiesto dai principali processi in uso che hanno bisogno di un approvvigionamento continuo.

Così le centrali elettriche potrebbero convertire il CO₂ in fuels durante la notte quando si realizza un minor consumo dell'energia prodotta. Similmente basterebbe porre un elettroconvertitore ai piedi di una torre eolica per convertire l'eccesso di energia elettrica prodotta in caso di rese sature, in prodotti chimici da usare come combustibili sia per produrre energia elettrica che nel trasporto.

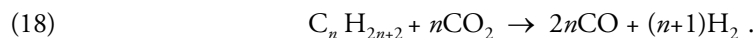
4.7 Processi termici per la riduzione del CO₂

La riduzione del CO₂ può essere realizzata anche per via termica⁽³²⁾(vedi anche nota ⁽²⁸⁾). L'energia termica può essere originata in diversi modi specifici che realizzano una minimizzazione dell'emissione del CO₂. È da escludere che i combustibili fossili possano essere utilizzati a tale scopo.

I gas a temperature elevate recuperati da processi industriali, come gli impianti per la produzione di acciaio o di cemento, possono rappresentare una interessante fonte di calore che, ad opportuna temperatura, potrebbe essere utilizzato per produrre vapore da utilizzare per la produzione di elettricità. Alternativamente tale calore potrebbe essere usato direttamente nelle reazioni. Un uso diretto di energia solare concentrata dovrebbe rappresentare una efficace soluzione. Per esempio i sali fusi (ottenuti usando energia solare) rappresenterebbero una preziosa sorgente di calore per l'innescare delle reazioni termochimiche del CO₂. Un'area di 1 ha di sali fusi (nitrati di Na/K) produrrebbe una temperatura stabile fino a 823 K ottimale per innescare reazioni come quelle mostrate nelle equazioni



In alternativa, lunghe catene di idrocarburi che non trovano applicazione come vettori di energia, possono reagire con CO₂ per dare Syngas usato nella produzione di carburanti:

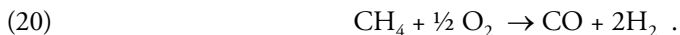


Le equazioni (17a) e (18) mostrano che più lunga è la catena di atomi di carbonio minore è il rapporto H₂/CO, il che non è positivo per la qualità del Syngas.

Allo scopo di aumentare questo rapporto, il reforming a secco di idrocarburi, può essere combinato con il reforming umido (equazione (19)) o con la parziale ossidazione (equazione (20)). Quest'ultima reazione è l'unica esotermica e viene sovente accoppiata alla (19) per

⁽³²⁾ M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Wiley Publishing) 2010.

migliorare il bilancio termico del processo. Le tre reazioni (17)-(19)-(29) sono sovente indicate come “tri-reforming del metano”, includendo esse il reforming secco con CO_2 , quello umido o con acqua, e la ossidazione controllata:



Questo approccio può essere utilizzato per riciclare gli idrocarburi con un basso o alto numero di atomi di carbonio che oggi non trovano applicazione diretta come carburanti.

L'energia termica può anche essere utilizzata per condurre la reazione di riduzione del CO_2 con H_2 per dare metanolo:



Questa reazione è interessante se l'idrogeno è prodotto dall'acqua. Essa consentirebbe di convertire un rifiuto (CO_2) o un vettore di energia “scomodo” (H_2) in un vettore energetico molto facile da usare (può essere usato come combustibile nelle auto o nelle celle a combustibile).

4.8 Riduzione fotocatalitica del CO_2

L'irradiazione di semiconduttori genera una “lacuna⁺ ed un addensamento elettronico⁻” separati che sono stati a lungo investigati come strumento di riduzione fotocatalitica del CO_2 (figura 39).

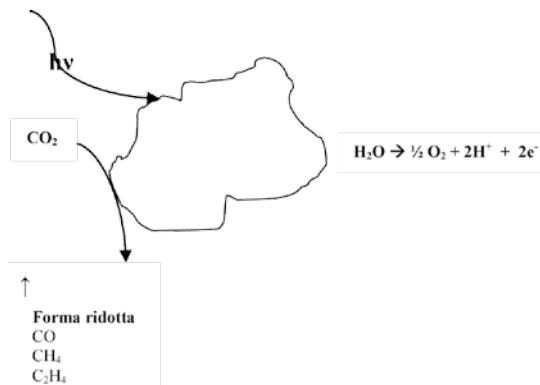


Fig. 39. – Uso di semiconduttori nella riduzione del CO_2 .

Le barriere allo sfruttamento sono la bassa efficienza dei semiconduttori usati ($\eta < 0.1\%$) sotto irradiazione di luce solare, la bassa selettività dei sistemi catalitici che producono miscele difficili da usare o separare e la necessità di usare specie organiche per favorire l'ossidazione. L'uso di sostanze organiche è un “nonsenso” poiché i composti organici usati sono sovente più costosi di quelli che sarebbero prodotti dal CO_2 .

Recentemente si sta sviluppando un nuovo interesse nella fotocatalisi per la riduzione del CO_2 , generata essenzialmente dalla scoperta delle proprietà di catalizzatori a base di TiO_2 e di quelle di nuovi sistemi di metalli di transizione. La scoperta e lo sviluppo di sistemi supramolecolari hanno dato una forte spinta a questo approccio.

Anche nuove specie eterogenee hanno mostrato un'interessante attività in acqua che viene scissa in H_2 e O_2 , una reazione che potrebbe essere accoppiata alla riduzione del CO_2 per esempio, per convertire questo in metanolo, come già detto. Le barriere da superare sono: utilizzo di energia solare, uso dell'ossidazione dell'acqua accoppiata alla riduzione del CO_2 , evitando l'ossidazione dei composti organici. I nuovi sistemi sembrano dare una interessante performance con un numero di unità CO_2 convertite per centro catalitico (turnover number-TON) maggiore di 200. È ancora richiesto un significativo miglioramento dei sistemi fotocatalitici perché questi possano trovare applicazione pratica, principalmente per quanto concerne la stabilità, la selettività, l'utilizzazione con luce visibile e la generazione di diossigeno da acqua.

4.9 Produzione di prodotti chimici

Il problema chiave quando si intende produrre chemicals dal CO_2 è che, come detto sopra, il nuovo processo deve essere economicamente ed energeticamente attuabile (vedi nota ⁽³²⁾).

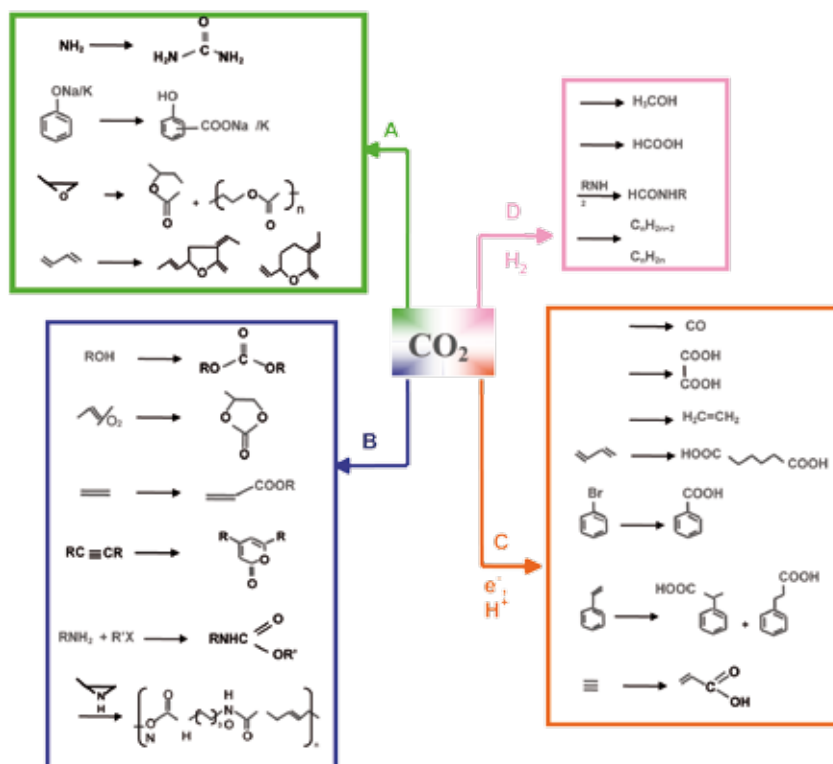


Fig. 40. - Conversione del CO_2 in prodotti chimici e combustibili.

Questo significa che l'energia usata nella reazione e la produzione di rifiuti devono essere minori per il processo basato sul CO₂ rispetto ai processi esistenti.

In principio si possono preparare diversi composti dal CO₂, come mostrato nella figura 40 che presenta quattro diversi settori. Il settore **A** indica le reazioni già utilizzate industrialmente, il settore **B** quelle che sono più studiate e potrebbero essere portate in impianto. Le reazioni indicate in **A** e **B** non richiedono un grosso contributo energetico o sono esoergoniche. I settori **C** o **D** indicano le reazioni che richiedono energia che non può e non deve venire dalla combustione di fossili carboniosi.

È chiaro che ogni prodotto formato con CO₂ dopo l'uso rilascerà CO₂.

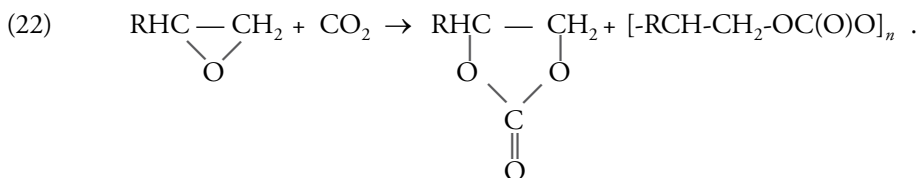
Questo fa sì che l'immagazzinamento del CO₂ in un certo numero di prodotti chimici ha un basso potenziale come tecnologia per l'eliminazione del CO₂ e non è vantaggioso, fatta eccezione per la fissazione nei copolimeri come i policarbonati e i poliuretani che possono immagazzinare CO₂ per decenni.

Perciò il reale contributo al controllo delle emissioni di CO₂ che è dato dall'uso chimico di CO₂, non sta nella capacità di storage, ma dallo sviluppo di vie sintetiche innovative basate sul CO₂ che possono ridurre la produzione di rifiuti, attraverso sintesi più dirette che usano meno energia e preservano carbonio.

4.9.1 Sintesi di intermedi e prodotti di chimica fine

L'introduzione della funzione carbossilica "–COO" in un substrato organico in un singolo step, usando un processo catalitico, è una delle reazioni più difficili della sintesi chimica (vedi nota ⁽³²⁾). In principio si può immaginare di inserire CO₂ in un legame C–E, dove E è un altro elemento come H, C, O, N, etc. Sinora, è stato implementato a livello industriale solo un processo di questo tipo, e cioè la carbossilazione di epossidi (equazione (23)) per dare carbonati organici molecolari o, meglio, polimeri. Formalmente si tratta di un inserimento di CO₂ in un legame C–O. I policarbonati (ed i poliuretani equazione (23)) hanno un mercato di poche Mt/anno e sono un esempio di prodotto a lunga vita derivati dal CO₂. Questi materiali possono così essere considerati un esempio di "stoccaggio" chimico di CO₂ economicamente attuabile. I policarbonati possono essere ottenuti dalla reazione di un epossido e CO₂ in presenza di catalizzatori appropriati (equazione (22)). I complessi Al-porfirine, i primi ad essere stati scoperti, sono stati recentemente usati in processi industriali⁽³³⁾. Alcuni altri sistemi metallici (Zn, Cr, Mo, Ru, etc.) in fase liquida o in CO₂ supercritico, sono stati ampiamente studiati.

Fra i carbonati molecolari, il dimetilcarbonato (DMC), il dietilcarbonato (DEC), il diallilcarbonato (DAC), ed il difenilcarbonato (DPC), sono i composti più interessanti.



⁽³³⁾ M. Aresta, G. Forti, *Carbon dioxide as a source of carbon: biochemical and chemical uses* (D. Reidel Publishing Company,) 1987.

Il DMC (figura 41; R = CH₃) ha una produzione di circa 1 Mt/anno ed un mercato di circa 0,1 Mt/anno: esso è usato in molte differenti applicazioni nell'industria chimica, farmaceutica, elettronica.

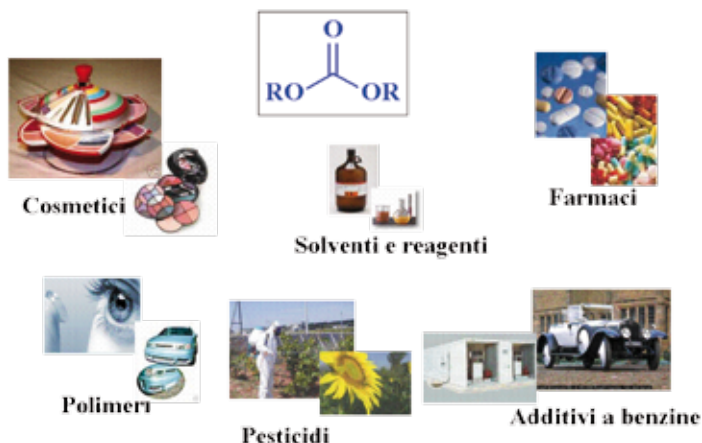
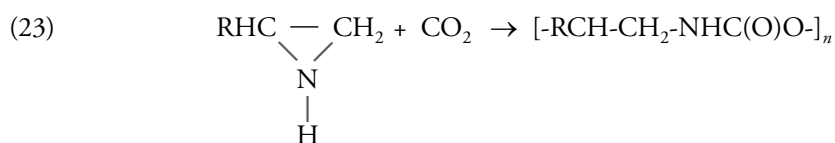


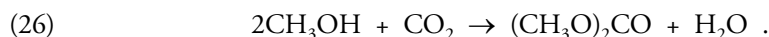
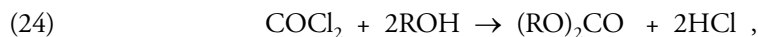
Fig. 41. – Utilizzo di carbonati lineari.

Come si vede, la produzione del DMC è di un ordine di grandezza superiore alla quantità immessa sul mercato poiché il DMC è usato dai produttori per la preparazione di polimeri. Un potenziale nuovo uso di DMC o DEC è quello di additivi alle benzine e per questo, il loro mercato potrebbe salire a 30–40 Mt/anno.

L'attuale metodologia di sintesi basata sul fosgene (equazione (24)) non può essere estesa per ricoprire questa richiesta; né possono farlo i nuovi processi basati sulla carbonilazione ossidativa di metanolo (processo ENIChem o processo UBE) (equazione (25)) a causa di alcuni inconvenienti che impediscono la produzione in impianti su larga scala.



La carbossilazione diretta del metanolo (equazione (24)) è attualmente studiata con particolare attenzione. Questa reazione soffre di limitazioni termodinamiche e cinetiche e richiede l'eliminazione dell'acqua per dare una conversione accettabile dell'alcol:

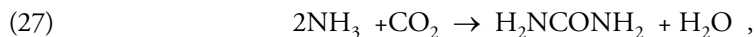


Come sopra riportato, la disponibilità di grandi volumi di CO₂ recuperato può supportare lo sviluppo di nuove tecnologie di sintesi, supposto che siano sviluppate metodologie

efficienti che vincano le barriere cinetiche e termodinamiche in qualche modo relazionati all'energia libera di formazione del CO_2 ($\Delta G = -94,5$ kcal/mol). Il basso valore di energia libera di formazione suggerisce che la conversione del CO_2 può richiedere un grande input di energia in processi di conversione.

Come dato di fatto, le reazioni di carbossilazione nelle quali l'intera unità $-\text{COO}$ è incorporata nel prodotto (organico o inorganico) con un incremento del rapporto C/H, sono esoergoniche o sono caratterizzate da una domanda di energia molto limitata. Infatti, il CO_2 reagisce prontamente a temperatura ambiente o anche minore con specie ricche in elettroni (come olefine, dieni, ammine, idrossogruppi, carbanioni, ecc.) per dare prodotti chimici che sono correntemente prodotti attraverso complesse reazioni caratterizzate da alti fattori-E. Le metodologie di sintesi basate sul CO_2 possono produrre una riduzione delle emissioni in quanto la nuova metodologia sintetica sia caratterizzata da elevata selettività e resa. È anche vero, d'altro canto, che i processi che utilizzano CO_2 possono presentare alte barriere cinetiche. Allo scopo di avere una resa di estrazione apprezzabile, anche con processi esoergonici, sarà necessario lavorare ad alta temperatura, il che non favorisce il processo. Un esempio è dato dalla conversione già discussa di silicati in carbonati (carbonatazione naturale dei silicati), una reazione esoergonica con una cinetica molto lenta a temperatura ambiente: una velocità di reazione apprezzabile è mostrata attorno ai 1000 K.

La utilizzazione di urea, H_2NCONH_2 , come forma attivata del CO_2 , che è prodotta dal CO_2 per reazione con NH_3 (equazione (27)), può essere una via interessante di utilizzo indiretto del CO_2 :



Un processo di grande interesse è la sintesi di acido formico attraverso l'interazione diretta di CO_2 e diidrogeno (equazione (28)). L'acido formico trova un largo uso nell'industria chimica e ricopre interesse come "trasportatore di idrogeno" in quanto può essere facilmente decomposto per via catalitica a dare H_2 . Questa sintesi diretta è molto più ecocompatibile delle tecnologie esistenti.

L'uso del CO_2 come blando ossidante o agente deidrogenante può essere di grande interesse per produrre idrogeno e olefine da idrocarburi a lunga catena che hanno un uso limitato:

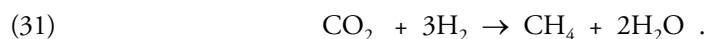


La carbossilazione diretta di substrati organici saturi o insaturi è un processo di interesse (equazione (30)). La carbossilazione può essere promossa sia da radiazioni che da catalizzatori, che da liquidi ionici. La funzionalizzazione diretta di idrocarburi richiede l'attivazione di legami C-H, processo non semplice: è evidente che con l'incremento della conoscenza nell'area dell'attivazione C-H, la sintesi di acidi carbossilici basata sull'uso del C-H progredirà e raggiungerà un livello di applicazione.

4.9.2 Sintesi di prodotti energetici

Come detto innanzi il diossido di carbonio può essere utilizzato per la sintesi di composti come alcoli e idrocarburi che sono prodotti ad elevata energia ed hanno un mercato molto più vasto dei prodotti chimici. Va ricordato che il 7-8% del carbonio fossile totale estratto è convertito in prodotti chimici, la rimanente parte è utilizzata per la produzione di varie forme di energia (elettrica, termica, meccanica).

La riduzione del CO₂ con idrogeno in opportune condizioni ed utilizzando gli adatti catalizzatori porta, come già visto, alla formazione di metanolo, CH₃OH (equazione (21)) che ha un grande valore come combustibile (sia nei motori che nelle pile a combustibile) e come prodotto chimico di base (può essere convertito in molti prodotti chimici, quali acido acetico, glicoli, benzine, etc).



Alternativamente il CO₂ può essere ridotto a metano (equazione (31)) un processo che non ha molti vantaggi, visto che il metano è abbondante e non ha una chimica che possa proporre usi alternativi all'utilizzo energetico.

A questo punto ci si può porre due domande. La prima è perché convertire il CO₂ utilizzando idrogeno e non direttamente l'idrogeno; la seconda è dove e da cosa produrre idrogeno. La risposta al primo quesito è stata data nei precedenti paragrafi: gli idrocarburi sono vettori energetici molto migliori dell'idrogeno: hanno la giusta densità di energia e sono facilmente stoccabili e trasportabili (figura 42). L'utilizzazione di idrocarburi, alcoli, metano non richiederebbe la costruzione di nuovi motori. La flotta auto-bus-trucks potrebbe continuare a viaggiare senza alcun problema. La risposta al secondo quesito è: la sorgente di idrogeno non può essere carbonio fossile. Deve essere usata una sorgente esterna di idrogeno (acqua, biomassa, idrocarburi residuali non usati oggi), che separi il riciclo di CO₂ sotto forma di specie ricche in energia dalla estrazione di carbonio fossile.

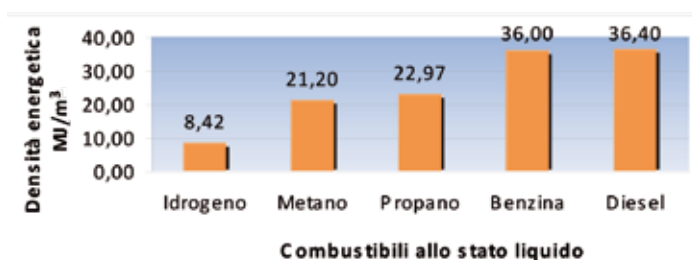


Fig. 42. – Densità di energia per diversi vettori.

Tra le specie ottenute dalla riduzione il metanolo appare la più interessante per il suo uso potenziale come carburante, intermedio chimico o vettore di idrogeno (la sintesi è caratterizzata da diverse rese, da selettività e da un alto numero di cicli per unità di tempo - TOF) e gli impianti sono già sviluppati a livello dimostrativo. La reale svolta, pertanto, dovrebbe essere rappresentata dall'accoppiamento della riduzione del CO₂ con la produzione di idrogeno da sorgenti non fossili.

Questo processo potrebbe avere un ruolo molto importante in una fase in cui i combustibili e fonti di carbonio sono ancora utilizzati in maniera intensiva. Il riciclo del CO₂ comporterebbe una minore estrazione di fossili con l'estensione del termine della disponibilità delle riserve di energia. L'utilizzazione, quindi, può espandere l'uso delle riserve, mentre il CCS ne riduce la vita.

CONCLUSIONI

Il recupero del CO₂ dalle emissioni post-combustione di fossili e fonti di C, può rendere disponibili volumi molto consistenti e concentrati di tale gas, sottraendolo all'atmosfera. Il CO₂ separato può essere confinato in siti geologici (CCS), o utilizzato.

Il confinamento è una pratica costosa in termini energetici ed economici, ma si propone per la capacità (da verificare), a conservare grandi quantità di CO₂. Questo fatto rende il CCS molto attraente, ma la spesa energetica e la non ubiquità dei siti sollevano barriere alla reale utilizzazione.

L'utilizzazione del diossido di carbonio è un'area promettente che può contribuire a ridurre l'accumulo di CO₂ in atmosfera, riducendo allo stesso tempo l'estrazione di fossili. Molte vie, caratterizzate da un differente potenziale di mitigazione del CO₂, sono perseguibili.

Le innovazioni delle metodologie sintetiche nell'industria chimica possono portare alla scoperta di processi di produzione più puliti basati sul CO₂ che possono ridurre le emissioni totali di CO₂ rispetto ai processi correnti essendo tali metodologie più selettive, a minore dispendio energetico e con un uso meno intensivo in carbonio. Questo approccio necessita di investimento in ricerca per la scoperta di nuovi catalizzatori e per lo sviluppo di processi, usando nuovi mezzi di reazione. L'uso del CO₂ come solvente e reagente può risultare profondamente innovativo nello sviluppo di nuovi processi con basse emissioni.

L'uso del CO₂ come fluido tecnologico è anche molto attraente. Usando il CO₂ come fluido nei condizionatori e refrigeratori, estendendone l'uso nelle lavanderie a secco e come fluido di estrazione, si può ridurre l'effetto sul cambiamento climatico di molti prodotti attualmente in uso. Nuove applicazioni tecnologiche possono essere anche molto efficienti e possono causare la riduzione dell'uso di prodotti con alto CCP.

La fissazione in biomassa acquatica è anche un'applicazione molto interessante che può realizzare una produzione di biocarburanti a emissione quasi nulla, sostituendo i combustibili fossili, un processo molto auspicato. In questo campo si stanno realizzando investimenti che determinano una nuova realtà che può portare alla produzione di volumi significativi di biocarburanti.

L'applicazione del concetto di Bioraffineria può essere una strategia vincente per ridurre le emissioni totali di CO₂.

La conversione di CO₂ in carburanti diventa interessante se si usano le energie residue o le energie perenni intermittenti.

In sintesi, il CO₂, ora considerato un rifiuto, può diventare una risorsa, essendo una fonte di carbonio ubiquitaria e potenzialmente utilizzabile in cicli fotosintetici artificiali che possono complementare quelli naturali.

Glossario

A

Abiotico

Non associato ad organismi viventi.

I fattori abiotici sono i componenti di un ecosistema che non hanno vita (luce, rocce, acqua, ecc.).

Acido grasso

Acidi monocarbossilici alifatici ad elevato numero di atomi di carbonio. Gli acidi grassi saturi hanno formula generale $C_nH_{2n+1}COOH$ e quelli con un doppio legame hanno formula $C_nH_{2n-1}COOH$.

Sono le specie costitutive di quasi tutti i lipidi complessi e dei grassi vegetali e animali.

Acido salicilico

Acido carbossilico (formula generale ac. carbossilici: $R-COOH$) incolore cristallino, con formula molecolare $C_7H_6O_3$. Viene identificato come ormone vegetale. È tossico se ingerito in notevoli quantità, ma in quantità ridotte è utile per la conservazione dei cibi grazie alle sue proprietà antisettiche. Usato come principio attivo in medicina come costituente dell'aspirina o di altri medicinali.

Antropico

Ambiente o paesaggio colonizzato dall'uomo e alterato dallo stesso.

Apolare

Molecola che presenta una distribuzione uniforme di carica elettrica come effetto della utilizzazione degli elettroni di legame tra gli atomi. Una specie apolare può anche essere generata da un esatto annullamento di dipoli, come in $O=C=O$ che presenta due dipoli $C \rightarrow O$ di uguale intensità, stessa direzione e verso opposto.

Astaxantina

Pigmento rosso presente in natura in numerosi organismi viventi. Appartiene alla classe delle xantofille. La principale fonte estrattiva è quella vegetale. Viene sintetizzata dalla microalga unicellulare *Haematococcus pluvialis* come sostanza fotoprotettiva per le proprie cellule e spore.

B

Biocarburante

Propellente ottenuto dalle biomasse, impiegato nella produzione di energia termica e/o elettrica e nell'autotrazione, sia puro che miscelato con i carburanti da combustibili fossili. Esempi di biocarburante sono: biogas, bioetanolo, biodiesel, bioidrogeno.

Biomassa

Qualsiasi sostanza di matrice organica, vegetale o animale. In questo contesto è considerata quella destinata a fini energetici o alla produzione di ammendante agricolo. Rappresenta una sofisticata forma di accumulo dell'energia solare.

Bioraffineria

Una bioraffineria è un sistema complesso che si basa sulla produzione di bioprodotto (materiali) e di bioenergia (biocarburanti, energia e calore) ad alto valore aggiunto, partendo da biomassa in una valutazione della sostenibilità effettuata lungo l'intera catena del valore e ciclo di vita.

Bioreattore

Dispositivo in grado di fornire un ambiente adeguato alla crescita di organismi biologici.

Biotico

Vivente. Gli organismi viventi costituiscono la parte biotica degli ecosistemi.

C

Carbonatazione

Processo chimico, naturale o artificiale, per cui una sostanza, in presenza di diossido di carbonio- CO_2 , dà luogo alla formazione di carbonati, EOC(O)OE . E è un gruppo organico o un elemento.

Carbonilazione ossidativa

Addizione del gruppo funzionale carbonilico, avente struttura C=O , ed ossigeno ad un composto organico in presenza di un catalizzatore per dare un carbonato organico $(\text{RO})_2\text{CO}$.

Carbossilazione ossidativa

Addizione del gruppo funzionale carbossilico, avente struttura CO_2 , ad una olefina in presenza di un catalizzatore e di ossigeno per dare un carbonato organico ciclico.

Carotenoidi

Pigmenti organici di natura lipidica che possono essere rinvenuti nelle piante o in altri organismi fotosintetici, come le alghe ed alcune specie di batteri. Esistono oltre 600 tipi di carotenoidi conosciuti. Vengono normalmente suddivisi in due classi: i caroteni e le xantofille. Sono pigmenti accessori che nella fotosintesi consentono di assorbire radiazioni di lunghezza d'onda differente rispetto alla clorofilla e che proteggono quest'ultima dalla fotoossidazione.

Catalisi

Fenomeno chimico, promosso dai catalizzatori, attraverso il quale la velocità di una reazione chimica subisce delle variazioni. L'effetto della catalisi è di natura cinetica, e non termodinamica: l'azione del catalizzatore modifica il percorso di una reazione, ma non ne modifica gli stati finali.

Catalizzatore

Sostanza che aumenta o diminuisce la velocità di una reazione chimica senza venire chimicamente consumato nella reazione stessa. I catalizzatori di accelerazione sono utilizzati nei processi di sintesi dell'industria chimica, i catalizzatori di ritardo, od inibitori, intervengono nei processi biochimici naturali. Il catalizzatore può essere presente nella fase della miscela di reazione, oppure in una fase distinta: nel primo caso si parla di catalisi *omogenea*, nel secondo di catalisi *eterogenea*.

Chemical

Prodotto chimico.

Climalterante

Sostanze presenti in atmosfera che possono produrre alterazioni climatiche. Appartengono a questa categoria i gas serra la cui concentrazione in atmosfera è direttamente legata ad influenze antropiche. Sono gas serra quei gas presenti in atmosfera, trasparenti alla radiazione solare in entrata sulla Terra ma che riescono a trattenere, in maniera consistente, la radiazione infrarossa emessa dalla superficie terrestre. Questa loro proprietà causa il fenomeno noto come "effetto serra".

Clorofluorocarboni-CFC

Composti costituiti da cloro, fluoro e carbonio. I CFC sono composti molto stabili nella troposfera. Si dissociano per l'intensa azione della luce ultravioletta nella stratosfera rilasciando radicali-cloro che alterano lo strato di ozono. Questi composti sono comunemente utilizzati come refrigeranti, solventi ed agenti propellenti. L'uso di CFC che distruggono lo strato di ozono è proibito da diversi anni.

Coordinazione

Utilizzo di un doppietto elettronico solitario per instaurare un legame covalente.

 CO_2 supercritico

Il CO_2 si trova nello stato supercritico al di sopra della sua temperatura critica ($31\text{ }^\circ\text{C}$) e pressione critica ($7,38\text{ MPa}$). In questo stato il CO_2 assume proprietà in parte analoghe a quelle di un liquido (ad esempio la densità) ed in parte a quelle di un gas (ad esempio la viscosità).

D

Decarbonizzazione

Tecnologia che si basa sulla conversione di un idrocarburo primario in una miscela ad alto contenuto di idrogeno e CO₂.

Diagramma di fase

Particolare diagramma cartesiano riferito ad una sostanza pura o ad una miscela che mostra i campi di esistenza delle fasi solida, liquida e gassosa, per ogni valore di pressione e temperatura.

E

Economie di scala

Locuzione usata in economia per indicare la relazione esistente tra aumento della scala di produzione (correlata alla dimensione di un impianto) e diminuzione del costo medio unitario di produzione.

E-factor

Rapporto tra la massa di prodotti di scarto e la massa del prodotto principale in una sintesi chimica.

Efficienza di conversione

È un numero adimensionale con un valore compreso tra 0 e 1: quando moltiplicato per 100, è espresso in percentuale. L'efficienza energetica di un processo è definita come: $\eta = \text{Energia in uscita} / \text{energia in entrata}$. Per la legge di conservazione dell'energia, l'efficienza energetica in un sistema chiuso non può mai superare il 100%.

EIA

Energy International Agency, Agenzia Internazionale dell'Energia, organismo internazionale partecipato da paesi della OECD.

Elementi Gruppo 2

Ne fanno parte i seguenti elementi: berillio, magnesio, calcio, stronzio, bario, radio (non sempre considerato a causa della sua breve semivita). Nel passato venivano chiamati "metalli alcalino terrosi". Sono metalli dal colore argenteo, soffici, con bassa densità. Reagiscono prontamente con gli alogeni per formare sali ionici e con l'acqua per formare idrossidi alcalini (basici). Hanno due elettroni nel guscio di valenza e, tranne il berillio e in minor misura il magnesio, la chimica di tutti gli altri elementi è quasi esclusivamente quella dei loro ioni M²⁺.

Endoergonico

Reazione endoergonica: qualsiasi reazione chimica che richiede energia dall'esterno. Il decorso delle reazioni endoergoniche verso la formazione dei prodotti comporta un aumento di energia libera del sistema; per questa ragione esse non avvengono spontaneamente ma richiedono un apporto esterno di energia.

Energia libera di formazione

L'energia libera di Gibbs standard di formazione, ΔG_f^0 , è la variazione di energia libera di Gibbs associata al processo di sintesi di una specie chimica partendo dagli elementi che la costituiscono, nel loro stato di riferimento. Essa è data dall'equazione: $\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0$ dove H è l'entalpia del processo ed S è la entropia.

Entalpia

Energia messa in gioco in un processo a pressione costante.

Entropia

Grandezza termodinamica (S) che misura il "grado di disordine" di un sistema.

Epossido

Etere ciclico in cui l'ossigeno è uno degli atomi di un anello a tre termini, gli altri due sono atomi di carbonio. La reattività degli epossidi è causata dalla tensione angolare dell'anello a tre termini. Infatti l'ibridizzazione sp^3 presuppone angoli di legame di 109°, contro i 60° formati dagli epossidi. Questo porta ad una facile apertura dell'anello.

Esoergonico

Reazione esoergonica: qualsiasi reazione chimica che avviene con produzione concomitante di energia. Le reazioni esoergoniche, decorrendo con una variazione negativa di energia libera, possono verificarsi spontaneamente.

Esotermico

Trasformazione che comporta una diminuzione di entalpia del sistema e dunque un trasferimento di calore all'ambiente.

F**FA**

Fatty acids o acidi grassi, acidi a lunga catena di atomi di carbonio.

Fermentazione

Processo di conversione della biomassa che associa un processo ossidativo (che produce energia) ad uno riduttivo (che richiede energia). I processi fermentativi sono auto sufficienti dal punto di vista energetico. Possono avvenire in diverse condizioni, dalle condizioni anaerobiche (biogas) alle microaerobiche (fermentazione alcolica).

Fisher-Tropsch

Processo chimico industriale utilizzato per produrre combustibili sintetici o olio sintetico a partire da miscele gassose di monossido di carbonio e idrogeno ("gas di sintesi", Syngas) in presenza di catalizzatori a base di Fe o Co.

Fisisorbimento

Absorbimento di un gas su una superficie solida: l'energia di interazione è debole e si origina dalle fluttuazioni di risonanza della distribuzione di carica (dispersive o interazioni di Van der Waals).

Fluido refrigerante

Sostanza in grado di trasferire in modo efficiente il calore da una sorgente calda ad una sorgente fredda. Il trasferimento di energia può avvenire mediante scambio di calore latente (evaporazione, condensazione) e/o mediante scambio di calore sensibile (riscaldamento, raffreddamento).

Fonti di energia perenne

Sorgenti di energia che, per loro caratteristica intrinseca, si rigenerano (rinnovabili) o non sono "esauribili" (solare, eolica, moto delle acque, geotermica) nella scala dei tempi "umani" e, per estensione, il cui utilizzo non pregiudica le risorse naturali per le generazioni future.

Fonti di energia rinnovabile

Sorgenti di energia che non hanno subito un processo di fossilizzazione (es. biomasse).

Le biomasse rientrano fra le fonti rinnovabili in quanto il CO₂ emesso per la produzione di energia non rappresenta un incremento della quantità presente nell'ambiente, ma è la medesima che le piante hanno prima assorbito per svilupparsi e che alla morte di esse tornerebbe nell'atmosfera attraverso i normali processi degradativi della sostanza organica.

Fosgene

Gas incolore estremamente tossico e aggressivo a temperatura ambiente. È un prodotto di sintesi, ma piccole quantità possono formarsi in natura dalla decomposizione e dalla combustione di composti organici contenenti cloro. La sua formula chimica è COCl₂.

Fotocatalisi

La fotocatalisi è un metodo catalitico applicato a reazioni fotochimiche, condotto mediante l'ausilio di un catalizzatore che esplica la sua azione quando irradiato con luce di opportuna lunghezza d'onda.

Fotovoltaico

Impianto elettrico che sfrutta l'energia solare per produrre energia elettrica mediante effetto fotovoltaico. L'effetto fotovoltaico si realizza quando un elettrone presente nella banda di valenza di un materiale (generalmente semiconduttore) passa alla banda di conduzione a causa dell'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico incidente sul materiale.

Fuel

Combustibile.

Funzionalizzazione

Reazione chimica finalizzata al conferimento di proprietà peculiari ad una molecola più semplice. Processo tipico di substrati organici.

G**Gt**

Miliardi di tonnellate. $1 \text{ Gt} = 1 \text{ miliardo di tonnellate} = 1000 \text{ Mt} = 10^9 \text{ t}$.

GWP

Contributo all'assorbimento delle radiazioni termiche solari in un certo arco di tempo (es. 100 anni) da parte di un gas emesso nell'atmosfera rispetto all'assorbimento di una uguale quantità in peso di CO_2 , che viene presa come riferimento (ed alla quale viene quindi assegnato GWP pari a 1). I GWP sono calcolati dall'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) e sono utilizzati come fattori di conversione per calcolare le emissioni di tutti i gas serra in emissioni di CO_2 equivalente (come unità di misura viene usata la MtCO_2eq , megatonnellata di CO_2 equivalente, cioè di effetto pari a un milione di tonnellate di diossido di carbonio).

I**IPCC**

Intergovernmental Panel on Climate Change, comitato intergovernamentale per il controllo delle variazioni climatiche.

Isotopo

Termine che indica gli elementi chimici che presentano un diverso numero di massa, ma uno stesso numero atomico.

L**Lacuna**

Si genera in alcuni ossidi metallici definiti semiconduttori che, per effetto dell'assorbimento di una radiazione, danno luogo alla formazione di una lacuna elettronica (sito positivo +) e ad un accumulo di elettroni in un sito (sito negativo -) separato dal primo.

Legge di Henry

La legge di Henry, formulata da William Henry nel 1803, descrive la solubilità dei gas in un liquido. La espressione è $C = kP$, ove C è la concentrazione del gas nel liquido e P è la pressione di equilibrio in fase gassosa. Va rilevato che questa relazione si applica solo a quella parte di gas che non reagisce con il liquido.

M**Metallo di transizione**

Gli elementi dei Gruppi dal 3 al 12 sono detti elementi di transizione. Hanno natura metallica. Sono caratterizzati da una configurazione elettronica che vede il progressivo riempimento degli orbitali $(n-1)d$ (dove n è il numero del periodo in cui si trovano).

Microalga

Organismo acquatico vegetale inferiore unicellulare, singolo o riunito in colonia, dotato di capacità fotosintetica grazie alla presenza di clorofilla.

Macroalga

Organismo acquatico vegetale inferiore a struttura pluricellulare o, in alcuni gruppi, cenocitica (corpo con unica massa), dotato di capacità fotosintetica grazie alla presenza di clorofilla.

Mole

Esprime un numero di unità pari al numero di Avogadro, $6,023 \times 10^{23}$.

MPa

Megapascal. Il megapascal è pari a 10^6 Pa = 1 000 000 Pa.

Il pascal è un'unità di misura derivata del Sistema Internazionale. Il Pascal è l'unità di misura della pressione, è equivalente a un newton su metro quadrato (N/m^2).

MtCO_{2eq}

MtCO_{2eq} = megatonnellate, cioè milioni di tonnellate di diossido di carbonio equivalente. È un'unità di misura delle emissioni di gas serra che viene utilizzata per poter calcolare le emissioni dei diversi gas serra (ciascuno dei quali con un proprio GWP) in termini di emissioni di CO₂. 1 MtCO_{2eq} = 1 milione di tonnellate di diossido di carbonio equivalente.

MW

Megawatt. Il megawatt è un multiplo del watt (simbolo: W) equivalente a 10^6 W = 1 000 000 W.

Il watt è l'unità di misura della potenza del Sistema Internazionale. Un watt equivale a 1 joule al secondo (1 J/s) o, in unità elettriche, 1 voltampere (1 V · A).

N**Nanomateriali**

Materiali con regime dimensionale dell'ordine dei nanometri (10^{-9} m) utilizzati in catalisi, fotocatalisi, come marcatori molecolari in campo biologico e nella progettazione di sistemi nanocompositi inorganici o organici.

Nanotecnologie

Ramo della scienza applicata e della tecnologia che si occupa del controllo della materia su scala dimensionale inferiore al micrometro (in genere tra 1 e 100 nanometri) e della progettazione e realizzazione di dispositivi in tale scala.

O**Offshore**

Lontano dalla terraferma.

Olefine

Composti organici (alcheni) costituiti solamente da carbonio e idrogeno aventi formula molecolare C_nH_{2n}, in cui due atomi di carbonio adiacenti sono uniti da un legame covalente doppio.

Ossidante

Agente chimico che tende a prendere elettroni da un'altra sostanza. Si identifica con il termine ossidazione l'azione della specie ossidante sull'altra sostanza, e quest'ultima, a cui sono stati sottratti gli elettroni, si definisce ossidata.

Oxy-fuel

Combustione in ambiente più ricco di ossigeno rispetto all'aria.

P

Permeabilità

Proprietà che permette a certe molecole o ioni di attraversare una membrana tramite la diffusione. Il flusso di passaggio dipende dalla pressione, dalla concentrazione e dalla temperatura delle molecole oltre che dalla permeabilità delle membrana a ciascuna molecola.

pH

L'operatore "p" è il $-\log_{10}$ o logaritmo negativo in base 10 di una certa generica quantità. Il pH è $-\log[\text{H}^+]$ ovvero il logaritmo negativo della concentrazione idrogenionica di una soluzione. Il pH è usato per esprimere la concentrazione idrogenionica di una soluzione acquosa.

Pianta acquatica

Chiamate anche idrofite, sono piante il cui fabbisogno idrico è massimo e che si sono adattate a vivere sommerse o galleggianti nell'acqua.

Pincer

Particolare complesso che vede l'atomo centrale (o un set di atomi) essere circondato a tenaglia da un agente chelante.

Polarità

Distribuzione asimmetrica delle cariche in una molecola, dovuta alla diversa attrazione esercitata, da atomi di elettronegatività differente, sugli elettroni di legame. Ciò genera una parziale carica positiva su una parte della molecola e una parziale carica negativa sulla parte opposta della molecola stessa (dipolo).

Le molecole che non presentano il fenomeno della polarità sono dette apolari o non polari.

Poliuretani

Vasta famiglia di polimeri in cui la catena polimerica è costituita di legami uretanici $-\text{NH}-(\text{CO})-\text{O}-$.

Porfirina

Sostanza naturale in cui un atomo metallico è coordinato in un sistema condensato eterociclico, con lo scheletro costituito da quattro raggruppamenti del pirrolo; es. emoglobina, clorofilla.

ppm

ppm = parti per milione. Misura il rapporto fra il numero di unità (molecole, grammi, volume, pressione) di una specie ed il totale posto uguale ad un milione. Questa unità viene comunemente usata come unità di misura della concentrazione di un inquinante in aria secca o in un liquido o nel suolo. Per esempio, una concentrazione di CO_2 di 300 ppm significa che vi sono 300 unità di volume di CO_2 per milione di unità di volume di aria.

Pressione parziale

La pressione parziale p_i di un componente di una miscela di gas è la pressione che questo eserciterebbe qualora occupasse, da solo, il volume a disposizione dell'intera miscela. Più precisamente, la pressione P di una miscela di n gas può essere definita come la somma $P = p_1 + p_2 + \dots + p_n$ dove p_1, p_2, p_n rappresentano la pressione parziale di ogni componente (legge di Dalton).

R

Radiazione Infrarosso

Radiazione con lunghezza d'onda compresa tra 700 nm e 1 mm. Questa radiazione viene emessa da tutti i corpi "caldi" (anche dal corpo umano).

Reforming

Il reforming di idrocarburi è uno dei più noti e commercialmente diffusi processi in grado di convertire gas naturale, o GPL o nafta, in una miscela di CO e idrogeno (Syngas o gas di sintesi). Il "wet reforming" si realizza in presenza di acqua; nel "dry reforming" si utilizza CO_2 invece che acqua.

RuBisCO

Enzima **Ribuloso Bisfosfato Carbossilasi-Ossidasi** responsabile della fissazione riduttiva del CO_2 in molecole di carboidrati in quasi tutti gli organismi autotrofi. Tramite la fissazione del carbonio, è il principale produttore di materia organica nell'ecosistema terrestre.

S

Semiconduttore

Sostanza cristallina con conduttività elettrica intermedia tra i materiali conduttori (metalli) e gli isolanti come il vetro o la plastica. In genere fragili, con lucentezza metallica, i semiconduttori hanno una conducibilità che cresce con l'aumentare della temperatura (gli elettroni si muovono più facilmente), mentre al di sotto di una certa temperatura possono diventare isolanti.

Silicati

Classe di minerali composti da ossigeno, silicio. Idrogeno ed elementi metallici. Le unità base per tutti i silicati sono SiO_4^{4-} o SiO_3^{2-} . Tali unità danno facilmente polimerizzazioni attraverso legami Si-O-Si. I silicati sono i minerali più diffusi sulla Terra (costituiscono, nelle diverse forme in cui si presentano – rocce magmatiche, sedimentarie, metamorfiche – più del 90% della crosta terrestre).

Sistema supramolecolare

Entità chimica complessa che si forma in seguito all'associazione tra due o più specie chimiche semplici uguali o diverse attraverso interazioni intermolecolari, sovente basate su legame idrogeno.

Solare termico

Dispositivi che permettono di catturare l'energia solare, immagazzinarla sotto forma di calore ad alta temperatura e usarla nelle maniere più svariate. Un tipo di sistema è costituito dai sali fusi che possono dare luogo a liquidi a temperature superiori ai 700 K.

Stato stazionario

Condizione di equilibrio dinamico. Un sistema che si trovi allo stato stazionario tende a mantenere nel tempo tale stato.

Substrato

Molecola sulla quale agisce un enzima o sulla quale avvengono in genere reazioni di trasformazione.

Syngas

Gas di sintesi: è una miscela di H_2 e CO in rapporto molare vicino a 2.

Swelling

Fenomeno che influenza la permeabilità di una matrice geologica dovuto al rigonfiamento della stessa per saturazione dei pori.

T

Torre eolica

Generatore eolico che produce energia elettrica sfruttando la forza del vento. Tali generatori raggiungono mediamente punte di 2 MW (3 MW per i più efficienti) sfruttando una velocità del vento minima di 3-4 m/s.

TWh

Terawattora. Il terawattora (simbolo TWh) è un multiplo del wattora (Wh) ed equivale a 1 000 000 000 000 Wh (10^{12} Wh). Il wattora (simbolo Wh) è un'unità di misura dell'energia, cioè l'energia fornita dalla potenza di 1 watt per un periodo di 1 ora. Un wattora corrisponde a 3600 joule: $1 \text{ Wh} = 1 \text{ W} \times 3600 \text{ s} = 3600 \text{ Ws} = 3600 \text{ J}$.

U**Urea**

Composto chimico di formula $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ che si ottiene dalla reazione di ammoniaca (NH_3) con diossido di carbonio (CO_2). Si presenta come un solido cristallino incolore. La produzione mondiale di urea si aggira oggi intorno a 125 Mt/anno. L'urea è utilizzata come fertilizzante in agricoltura.

W**Weathering**

Disgregazione di minerali causata da agenti atmosferici. Questo termine è specificatamente riferito alla conversione di silicati in carbonati per reazione con il CO_2 atmosferico: $\text{CaSiO}_4 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$

Z**Zeoliti**

Minerali silicatici con struttura cristallina regolare, microporosa caratterizzati da un grande volume vuoto interno ai cristalli.

© 2011, Società Italiana di Fisica, Proprietà letteraria riservata

Giornale di Fisica, Vol. 52, Suppl. 2
Associato all'Unione Stampa Periodica Italiana

Questo numero è stato prodotto e realizzato dall'ufficio editoriale del *Giornale di Fisica*, Bologna
e stampato a Bologna da Tipografia Monograf
nel mese di dicembre 2011

Direttore Responsabile: LUISA CIFARELLI

Autorizzazione del Tribunale di Bologna 2651 del 19 Luglio 1956