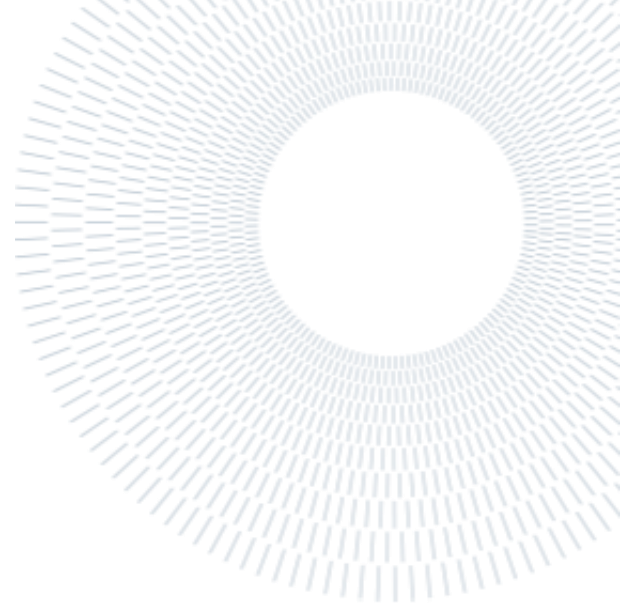




**POLITECNICO
MILANO 1863**

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
E DELL'INFORMAZIONE



EXECUTIVE SUMMARY DELLA TESI

Decarbonizzazione della produzione di ammoniaca grigia tramite Ciclo di Allam: fattibilità tecno-economica

TESI MAGISTRALE IN CHEMICAL ENGINEERING

AUTORI: MATTIA FORINA, MARIO SPAGNA

RELATORE: PROF. DAVIDE MANCA

CORRELATORE: ING. ANDREA ISELLA

ANNO ACCADEMICO: 2021-2022

Introduzione

Negli ultimi decenni si è assistito a un significativo deterioramento del pianeta Terra, con progressivi cambiamenti climatici causati principalmente dal riscaldamento globale. Tali alterazioni sono determinate dall'emissione sempre più frequente e accentuata dei gas climalteranti: gas che, una volta rilasciati in atmosfera, generano il noto effetto serra.

Il Parlamento Europeo si è posto l'obiettivo di ridurre le emissioni di gas serra del 55% rispetto al valore di 4067 Mt-CO_{2,eq} [1] registrato nell'anno 2019 (ultimo anno esente da influenze pandemiche) entro il 2030 e di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050.

L'obiettivo di questa tesi risiede nell'identificare il processo più inquinante dell'industria chimica in modo da potercisi poi focalizzare al fine di individuare opportune soluzioni finalizzate alla sua mitigazione ambientale. A tal proposito, il presente lavoro si apre con la raccolta e l'analisi delle emissioni totali di gas climalteranti, a livello sia italiano che europeo. Dai dati raccolti, è emerso che il processo chimico maggiormente inquinante

in termini di emissioni atmosferiche di gas serra la sintesi dell'ammoniaca mediante il processo Haber-Bosch, attualmente la via di sintesi più diffusa. Una possibile via per la riduzione di tali emissioni è risultata essere quella dell'integrazione, all'impianto convenzionale per la produzione di ammoniaca, del Ciclo di Allam: un ciclo termodinamico di recente introduzione la cui principale peculiarità risiede nell'utilizzo di CO₂ supercritica come fluido di lavoro. Nei capitoli successivi, si è dunque condotta un'analisi di fattibilità tecno-economica dell'integrazione di tale ciclo con le sezioni convenzionali di *reforming* con vapore del metano e di frazionamento dell'aria.

1. Panoramica delle emissioni di gas serra

Nel 2019 le emissioni totali di gas serra in Italia sono state quantificate in 418 Mt-CO_{2,eq} [2], mentre in Europa sono state emesse circa 4067 Mt-CO_{2,eq} [1]. Tali emissioni derivano principalmente dalla combustione di fonti fossili a scopo energetico (80.5% rispetto al totale per l'Italia e 77% per l'Europa) seguite da quelle derivanti dai

processi industriali (8.1% rispetto al totale per l'Italia e 9.1% per l'Europa); la restante parte si suddivide tra il settore agricolo e quello dei rifiuti. Il campo d'interesse per il presente lavoro proposto è quello chimico, di cui fanno parte processi appartenenti alle prime due categorie summenzionate (e.g., sintesi di prodotti chimici, utilizzo di solventi, emissioni dovute alle raffinerie per la produzione di energia). L'analisi effettuata su questi processi ha evidenziato come la sintesi dell'ammoniaca sia quello che contribuisca maggiormente alle emissioni di gas serra pari a 531.26 kt-CO₂,eq/y nel panorama italiano [2] e 21,721 kt-CO₂,eq/y nel panorama europeo [1]. Ampliando lo spettro di ricerca, nell'anno 2020, si può notare come la sola produzione di ammoniaca sia stata responsabile a livello globale dell'1.3% (450 Mt/y) delle emissioni totali di CO₂ e del consumo del 2% di energia elettrica (generando quindi, in modo indiretto, un quantitativo di emissioni pari a 170 Mt/y) [3]. Alla luce dei dati raccolti e presentati, appare fondamentale ridurre quanto più possibile sia le emissioni di CO₂ generate dal processo di sintesi dell'ammoniaca in sé, sia quelle legate all'uso di elettricità. Il passo successivo sarà dunque l'analisi del processo convenzionale per la sintesi dell'ammoniaca, cercando di comprenderne appieno i principali punti critici e di agire in maniera mirata per apportare i miglioramenti ove possibile.

2. Sintesi dell'ammoniaca

La via sintetica maggiormente impiegata per la produzione di ammoniaca è il processo Haber-Bosch: ad oggi, infatti, più del 96% dell'ammoniaca è prodotta in questo modo, per il quale viene richiesto l'utilizzo di combustibili fossili come materie prime [3]. Nel reattore, una miscela formata da idrogeno e azoto reagisce su un catalizzatore di ferro ad alte temperature (400 - 650 °C) e ad alte pressioni (100 - 400 bar). La reazione è esotermica e quindi, dal punto di vista della termodinamica, favorita a basse temperature. La sintesi procede grazie alla seguente reazione:



L'energia richiesta dal processo è generata quasi completamente dalla reazione stessa: infatti, trattandosi di un fenomeno esotermico, è possibile recuperarne il calore; ciò nonostante, è necessario fornire un'esigua porzione di energia elettrica. In conclusione, analizzando unicamente il processo

Haber-Bosch propriamente detto, esso non risulta particolarmente dannoso dal punto di vista ambientale. Seguirà pertanto l'analisi dei processi che producono i reagenti richiesti per tale reazione.

2.1 Produzione di idrogeno

Industrialmente, il metodo di sintesi di idrogeno più comune (72.5%) è il cosiddetto *reforming* con vapore (SMR), il quale impiega il gas naturale come fonte da cui ricavarlo. Le fasi fondamentali di tale processo sono:

- pretrattamento del gas naturale;
- *reforming* in gas di sintesi (*syngas*);
- arricchimento del *syngas* in idrogeno;
- purificazione.

Una fornace è generalmente impiegata allo scopo di fornire calore e aumentare la temperatura del gas richiesta per innescare i processi di pretrattamento e *reforming* endotermico. Essa inoltre fornisce il calore necessario per la produzione del vapore impiegato come reagente nella fase di *reforming* stessa. La fornace utilizza come combustibile sia gas naturale, sia gas di processo, ovvero i residui derivanti dal processo di purificazione dell'idrogeno. I fumi generati a seguito della combustione sono rilasciati in atmosfera. La produzione di idrogeno tramite *reforming* con vapore risulta particolarmente inquinante, difatti le emissioni di CO₂ sono di circa 9 kgCO₂/kgH₂. La sezione SMR è dunque responsabile dell'80% circa delle emissioni di CO₂ generate dall'intero processo di sintesi dell'ammoniaca [3].

2.2 Produzione di azoto

La fonte di azoto richiesta per il processo Haber-Bosch, nel presente lavoro di tesi, è ricavata tramite il frazionamento dell'aria, dal quale si ottiene, inoltre, una corrente di ossigeno. Sono diverse le tipologie di processo adottate per separare l'azoto dall'aria, generalmente suddivise in processi criogenici (a bassa temperatura), processi di adsorbimento e separazione con membrane. Di queste, i processi criogenici rappresentano oltre il 90% della produzione mondiale di azoto. Il frazionamento dell'aria ha inizio con la sua parziale condensazione: è dunque necessario portarsi al di sotto del punto critico, che corrisponde ad una temperatura pari a -140.5 °C e ad una pressione di 37.7 bar. Pertanto, per

raggiungere tali temperature estremamente al di sotto dello zero, si sfrutta l'espansione attraverso una valvola di laminazione isoentalpica grazie all'effetto Joule-Thomson. La rettifica è effettuata grazie all'impiego di due colonne in una configurazione che prende il nome di "processo Linde". Essa combina il condensatore della colonna ad alta pressione (HPC, *high pressure column*) con il ribollitore della colonna a bassa pressione (LPC, *low pressure column*) in un singolo scambiatore di calore, ottenendo come risultato quello di un'apparente unica colonna. Le emissioni di gas serra generate da questa sezione sono solo di natura indiretta, derivanti quindi dall'utilizzo di energia elettrica prodotta tramite combustione di fonti fossili. Si è stimato, infatti, che l'utilizzo di un singolo MWh_{el} produca circa 0.57 t-CO_{2,eq}.

In conclusione, entrambi i metodi utilizzati per la produzione delle materie prime richieste dal processo Haber-Bosch, generano un'alta quantità di gas serra, sia in maniera diretta che indiretta. Pertanto, trovare una soluzione che porti alla decarbonizzazione del processo di sintesi dell'ammoniaca, significa agire direttamente sulle metodologie che portano alla produzione di azoto e di idrogeno.

3. Ciclo di Allam

Una possibile alternativa per l'abbattimento delle emissioni derivanti dalla produzione di idrogeno (direttamente) e dalla produzione di azoto (indirettamente) risiede in un ciclo termodinamico di recente introduzione noto come Ciclo di Allam [4]. Esso si pone l'obiettivo di rivoluzionare la produzione di energia elettrica a partire da fonti fossili: il motivo principale risiede nell'impiego di anidride carbonica come fluido di lavoro. Nel Ciclo di Allam avviene la combustione tra il gas naturale e l'ossigeno (sfruttando la corrente di CO₂ riciclata al combustore come diluente termico) ottenendo come prodotto una corrente composta da CO₂ (95 mol%) ed altri sottoprodotti (*i.e.* acqua e monossido di carbonio). In seguito, la corrente è espansa in turbina e infine la CO₂ è separata dagli altri composti, ottenendo un sottoprodotto pronto per la vendita a temperature tra i 20 e i 30 °C, con alto grado di purezza, e ad una pressione di circa 100 bar, adatta per essere inviata in rete [4].

3.1 Integrazione del Ciclo di Allam ad un impianto di sintesi di ammoniaca

Generalmente, nella sezione di *reforming* con vapore (SMR) la corrente di coda, ottenuta a seguito della separazione dell'idrogeno mediante *Pressure Swing Adsorption* (PSA), è inviata, insieme all'aria e al combustibile (*e.g.*, gas naturale), alla fornace, generando così un flusso di gas caldi impiegati per fornire il calore richiesto dalle reazioni. Successivamente, la risultante corrente gassosa è dispersa in atmosfera causando emissioni di gas serra (*e.g.*, CO₂ e CH₄). Per evitare tali emissioni, si è scelto di inviare direttamente tali gas di coda al combustore del Ciclo di Allam, così da evitare il rilascio di CO₂ in atmosfera. A seguito di questa innovazione, inoltre, è possibile ridurre la quantità di gas naturale da fornire al ciclo, dal momento che avviene anche la combustione dell'idrogeno, liberando così maggiore energia dalla combustione. L'ossigeno richiesto per la combustione dei gas di coda nel combustore del Ciclo di Allam è direttamente prelevato dalla sezione di frazionamento dell'aria, in cui l'azoto è parallelamente alimentato al processo Haber-Bosch. Dal momento che si è scelto di bruciare anche l'idrogeno non separato, la quantità di ossigeno sarà minore rispetto a quella utilizzata nel convenzionale Ciclo di Allam. I gas uscenti dal combustore sono espansi in turbina e, prima di essere raffreddati nel recuperatore cedono il calore necessario alle apparecchiature presenti nella sezione SMR. La corrente d'acqua, ottenuta in seguito alla separazione dalla CO₂, è tale da poter soddisfare in parte la richiesta di vapore della sezione SMR, riducendone dunque la domanda dall'esterno. La potenza elettrica generata dalla turbina è in grado di coprire il fabbisogno elettrico sia del ciclo stesso (*e.g.*, compressori e pompe), sia della sezione ASU. La rimanente quantità della potenza può dunque essere venduta e immessa nella rete nazionale. In Figura 1 è riportato un diagramma a blocchi che rappresenta l'integrazione di tutti e tre i processi (*i.e.* SMR, ASU e Ciclo di Allam).

3.2 Simulazioni

Per dimostrare la fattibilità dell'integrazione proposta si è scelto di effettuare delle simulazioni

mediante i dati ottenuti dalla simulazione di processo. Il calcolo dei CapEx relativi al Ciclo di Allam è stato effettuato mediante l'analisi di dati economici forniti dalla International Energy Agency [5]. Da tali dati è stato estrapolato un moltiplicatore in grado di rapportare il costo di acquisto e installazione delle apparecchiature presenti nella sezione rispetto alla potenza elettrica generata, pari a 685.7 USD/kW. Per il calcolo degli OpEx sono stati considerati: i costi relativi al trasporto e stoccaggio della CO₂ spurgata (10 USD/tCO₂ [5]); il prezzo d'acquisto del gas naturale aggiuntivo da alimentare al combustore (0.08 USD/kWh, 1° semestre dell'anno 2022). Per i calcoli dei CapEx summenzionati si è ipotizzato che essi, all'aumentare della capacità operativa del processo, aumentassero in maniera lineare. Per un'analisi più dettagliata è stata utilizzata la legge di potenza nota come "six tenths factor rule" la quale, applicata al caso in esame, è data dalla formula:

$$CapEx = k \cdot (W_{turb})^n \quad [USD/y] \quad (2)$$

Ai fini di una valutazione economica il più flessibile possibile, si è deciso di stimare tali costi al variare del parametro n , assumendolo pari a 0.6, 0.8 e 1. Il parametro k è stato dunque calcolato con la seguente relazione:

$$k = \exp(\ln CapEx_{rif} - n \cdot \ln W_{rif}) \quad (3)$$

I valori di $CapEx_{rif}$ e W_{rif} sono pari a 72.4 MUSD/y e 1056 MW [5] rispettivamente.

4. Risultati principali

La Tabella 1 riporta i risultati principali relativi all'integrazione del Ciclo di Allam con le sezioni ASU e SMR. I dati sono in funzione della produzione di ammoniaca richiesta e della temperatura del combustore. Si noti come la quantità di CO₂ spurgata corrisponda quasi al doppio dell'ammoniaca prodotta in tutte le casistiche. Inoltre, rappresentando solo il 3% della portata circolante all'interno del Ciclo di Allam si può evincere che le correnti materiali nel ciclo abbiano dei valori molto elevati (da 48,216 t/d per 750 t_{NH3}/d fino a 192,072 t/d per 3000 t_{NH3}/d). Pertanto, solo i prime due scenari di produzione di ammoniaca permettono l'utilizzo di tubi dal diametro interno standard (0.8 m al massimo). Per le altre casistiche è necessario l'utilizzo di tubi in parallelo. Inoltre, i tubi in acciaio inossidabile resistono a temperature di massimo 1250 °C.

| NH ₃ [t/d] | T Combustore [°C] | CO ₂ spurgato [t/d] | O ₂ richiesto [t/d] | Potenza netta [MW] |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 750 | 1100 | 1426.3 | 1035.7 | 147.3 |
| 1000 | | 1901.7 | 1380.0 | 205.3 |
| 2000 | | 3803.2 | 2761.0 | 437.9 |
| 3000 | | 5704.2 | 4142.9 | 670.4 |
| 750 | 1200 | 1426.3 | 1035.7 | 166.3 |
| 1000 | | 1901.7 | 1380.0 | 230.6 |
| 2000 | | 3803.2 | 2761.0 | 488.5 |
| 3000 | | 5704.2 | 4142.9 | 746.3 |
| 750 | 1300 | 1426.3 | 1035.7 | 185.2 |
| 1000 | | 1901.7 | 1380.0 | 255.8 |
| 2000 | | 3803.2 | 2761.0 | 538.9 |
| 3000 | | 5704.2 | 4142.9 | 821.8 |
| 750 | 1400 | 1426.3 | 1035.7 | 203.9 |
| 1000 | | 1901.7 | 1380.0 | 280.8 |
| 2000 | | 3803.2 | 2761.0 | 588.9 |
| 3000 | | 5704.2 | 4142.9 | 896.9 |

Tabella 1: Risultati principali dell'integrazione del Ciclo di Allam all'impianto convenzionale di ammoniaca per varie potenzialità di impianto (750 - 3000 t/d NH₃) e temperature del combustore (1100 - 1400 °C).

Si noti come l'ossigeno fornito dalla sezione di frazionamento dell'aria simulato, pari a circa 1906 t/d non riesca a soddisfare l'intero quantitativo richiesto dal ciclo nei casi in cui si vogliono produrre 2000 e 3000 t/d di ammoniaca: ne consegue che, per soddisfare le condizioni operative del processo, la restante parte (ovvero il 25 e il 50% rispetto al totale di ossigeno da alimentare al combustore) debba necessariamente essere acquistata, andando a sommarsi quindi agli OpEx del Ciclo di Allam. Sempre in Tabella 1, è indicato anche il valore di potenza elettrica generata netta, la quale può essere venduta e immessa nella rete nazionale. Quest'ultima è ottenuta come differenza tra la potenza totale generata dalla turbina e la porzione di essa destinata a soddisfare sia il fabbisogno elettrico del Ciclo di Allam stesso (che rimane costante con la temperatura del combustore), sia della sezione ASU. Si noti come essa cresca all'aumentare della temperatura del combustore.

Per consentire una visione d'insieme dell'analisi techno-economica svolta, si riporta di seguito in Tabella 2 il valore degli incrementi percentuali di CapEx ed OpEx risultanti dall'integrazione del Ciclo di Allam agli impianti di ammoniaca simulati. I CapEx del Ciclo di Allam utilizzati in tale calcolo sono quelli relativi alla legge di potenza con esponente pari a 0.8. Risulta dunque che

L'integrazione del Ciclo di Allam comporta un aumento dei CapEx compreso tra l'82 e il 104% circa. Viceversa, gli OpEx dell'impianto integrato mostrano che, per la produzione di 750 e 1000 t/d di ammoniaca, si ha una diminuzione del 34% e 28%, in relazione all'impianto convenzionale, rispettivamente. Ciò è dovuto al fatto che la potenza elettrica generata dal Ciclo di Allam soddisfa il fabbisogno energetico dell'ASU e inoltre non è richiesto l'acquisto di ossigeno aggiuntivo. Per i restanti due casi si ha invece un andamento opposto: infatti, se per il caso in cui la produzione di ammoniaca sia pari a 2000 t/d l'aumento degli OpEx è ancora piuttosto contenuto (poco meno del 5.4%), nel caso in cui la produzione sia pari a 3000 t/d si registra un aumento del 37% rispetto all'impianto convenzionale. La potenza generata dal ciclo soddisfa ad ogni modo la richiesta energetica dell'ASU, ma in questo caso è richiesto l'acquisto della corrente supplementare di ossigeno.

| NH ₃ [t/d] | T Combustore [°C] | Δ% CapEx | Δ% OpEx |
|--------------------------|-------------------------|-------------|------------|
| 750 | 1100 | +82.4% | -34.5% |
| 1000 | | +85.9% | -28.4% |
| 2000 | | +88.8% | +5.4% |
| 3000 | | +87.4% | +37.7% |
| 750 | 1200 | +87.3% | -34.5% |
| 1000 | | +91.1% | -28.4% |
| 2000 | | +94.2% | +5.4% |
| 3000 | | +92.6% | +37.7% |
| 750 | 1300 | +92.1% | -34.5% |
| 1000 | | +96.1% | -28.4% |
| 2000 | | +99.4% | +5.4% |
| 3000 | | +97.7% | +37.7% |
| 750 | 1400 | +96.9% | -34.5% |
| 1000 | | +101.1% | -28.4% |
| 2000 | | +104.5% | +5.4% |
| 3000 | | +102.8% | +37.7% |

Tabella 2: Incrementi percentuali (Δ%) dei CapEx ed OpEx risultanti dall'integrazione del ciclo di Allam su varie scale di impianto (750 - 3000 t/d NH₃) e a diverse temperature del combustore (1100 - 1400 °C).

Conclusioni

Le simulazioni effettuate al variare della temperatura operativa del combustore all'interno dell'intervallo proposto nel brevetto del Ciclo di Allam (i.e. 1100 - 1400 °C) [4], hanno evidenziato dal punto di vista tecnico che

converrebbe lavorare a 1400 °C, in cui l'energia elettrica netta (differenza tra quella prodotta dalla turbina e quella richiesta dall'impianto integrato) assume valori maggiori. Tuttavia, i tubi attualmente disponibili non resistono a temperature così elevate imponendo un tetto operativo massimo di 1250 °C. Dal punto di vista economico, invece, converrebbe sì lavorare a basse temperature del combustore, ma anche per capacità produttive di ammoniaca basse in cui l'incremento percentuale dei CapEx è minore mentre gli OpEx diminuiscono. In conclusione, dallo studio di fattibilità tecno-economica effettuata nel presente lavoro di tesi si è osservato che l'integrazione del Ciclo di Allam con un convenzionale impianto di sintesi dell'ammoniaca sembrerebbe possibile per processi di medio-bassa scala e temperature del combustore non superiori a 1200 °C.

Riferimenti

1. European Environment Agency. Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2019 and inventory report 2021. Available from: <https://www.eea.europa.eu/publications/annual-european-union-greenhouse-gas-inventory-2021>
2. ISPRA. Italian Greenhouse Gas Inventory 1990-2019. National Inventory Report 2021. Available from: <https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/rapporti/italian-greenhouse-gas-inventory-1990-2019-national-inventory-report-2021>
3. International Energy Agency. Ammonia Technology Roadmap. 2021. Available from: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/6ee41b9-8e81-4b64-87012acc064ff6e4/AmmoniaTechnologyRoadmap.df>
4. Allam RJ, Palmer M, Glenn WBJ. SYSTEM AND METHOD FOR HIGH EFFICIENCY POWER GENERATION USING A CARBON DIOXIDE CIRCULATING WORKING FLUID. US 8,596,075 B2, 2013. p. 46.
5. International Energy Agency. Oxy-combustion turbine power plants [Internet]. 2015. Available from: https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2015-05.pdf