



POLITECNICO
MILANO 1863

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
E DELL'INFORMAZIONE

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

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
CHEMICAL ENGINEERING

Autori: Mattia Forina, Mario Spagna

ID studenti: 10617409, 10614166
Relatore: **Prof. Davide Manca**
Correlatore: **Ing. Andrea Isella**
Anno accademico: 2021-22

Abstract

The European Union signed and ratified the Paris Agreement (2015), in which it pledges to abate greenhouse gas emissions by at least 55% by 2030 compared to its levels in the 1990s. Therefore, this paper aims to identify a distinctly polluting chemical process and attempt to mitigate its exhalations. Following a careful analysis, it has been observed that the most responsible chemical compound for greenhouse gas emissions is ammonia. As a matter of fact, in 2020, its production alone was globally accounted for a total of 2% of electricity consumption and 1.3% of CO₂ emissions. From this perspective, the Allam Cycle seems likely to be an attractive solution for the environmental mitigation of the process. In this newly introduced power cycle, carbon dioxide is used as a working fluid. Specifically, this work provides the integration of the Allam Cycle with the two most polluting sections of the Haber-Bosch process: air separation unit (ASU) and steam methane reforming (SMR). The ASU, SMR, and Allam Cycle sections were modelled using UniSim Design R491®. The results obtained from the simulations demonstrate the feasibility of the integration; however, a cost analysis was also made to assess its cost-effectiveness. Specifically, the estimation of the capital expenses (CapEx) highlighted an 82 - 104% increase concerning the investment for the construction, in contrast to a conventional ammonia synthesis plant. Viceversa, the operational expenses (OpEx) may be reduced by 28 to 37% in the case of medium to low-scale ammonia production.

Keywords: blue ammonia, process integration, techno-economic assessment, Allam Cycle, process simulation.

Abstract in lingua italiana

L'Unione Europea ha firmato e ratificato l'Accordo di Parigi (2015) in cui si impegna a ridurre le emissioni di gas serra di almeno il 55% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990. Pertanto, l'obiettivo di questo elaborato è quello di identificare un processo chimico particolarmente inquinante tentando di mitigarne le emissioni. A valle di un'attenta analisi, si è osservato che il composto chimico responsabile del maggior numero di emissioni di gas serra è l'ammoniaca. Nel 2020, infatti, si può notare come la sua produzione sia stata responsabile a livello globale del consumo del 2% di energia elettrica e dell'1.3% delle emissioni totali di CO₂. Una possibile soluzione per il loro abbattimento è il Ciclo di Allam: un ciclo termodinamico di recente introduzione che impiega anidride carbonica come fluido di lavoro. Nello specifico, si propone di integrare il Ciclo di Allam con le due sezioni maggiormente inquinanti del processo Haber-Bosch: il frazionamento dell'aria (ASU) e il *reforming* con vapore del metano (SMR). Per la modellazione dettagliata dell'impianto, le sezioni di ASU, SMR e del Ciclo di Allam sono state simulate utilizzando UniSim® Design R491. I risultati ottenuti dimostrano la fattibilità dell'integrazione; tuttavia, si è proceduto anche ad un'analisi dei costi. In particolare, la stima dei costi fissi (CapEx) ha messo in evidenza un incremento dell'investimento richiesto per la costruzione dell'82 - 104% rispetto a un convenzionale impianto di sintesi di ammoniaca. Viceversa, i costi operativi (OpEx) possono essere ridotti del 28 - 37% nel caso di produzione di ammoniaca su media-bassa scala.

Parole chiave: ammoniaca blu, integrazione di processo, analisi tecno-economica, Ciclo di Allam, simulazione di processo.

Indice

Abstract	i
Abstract in lingua italiana	iii
Indice	v
Introduzione	1
1 Panoramica delle emissioni di gas serra	3
1.1. Metodologia per il calcolo delle emissioni	3
1.2. Individuazione dei settori di interesse	4
1.3. Italia	5
1.3.1. Settore dell’Energia.....	6
1.3.2. Settore dei Processi Industriali (e Utilizzo del Prodotto)	12
1.4. Europa.....	14
1.4.1. Settore dell’Energia.....	16
1.4.2. Settore dei Processi Industriali (e Utilizzo del Prodotto)	20
1.5. Confronto delle emissioni tra Italia ed Europa	22
2 Analisi del settore chimico	25
2.1. Acido adipico (C ₆ H ₁₀ O ₄).....	27
2.2. Acido nitrico (HNO ₃).....	28
2.3. Prodotti petrolchimici e nero fumo	29
2.4. Carbonato di sodio (Na ₂ CO ₃).....	30
2.5. Ammoniaca.....	31
3 Sintesi dell’ammoniaca	33
3.1. Ciclo dell’azoto	33
3.2. Produzione dell’ammoniaca	34
3.3. Produzione dell’idrogeno	36
3.4. Produzione dell’azoto	39
3.5. Nuove tecnologie per la sintesi di ammoniaca	43
3.5.1. Elettrolisi dell’acqua	44
3.5.2. Riduzione diretta dell’azoto.....	45
3.5.3. Pirolisi del metano.....	45
3.5.4. Gassificazione delle biomasse	46

3.5.5.	Ammoniaca blu.....	47
3.5.6.	Ciclo di Allam	48
4	Decarbonizzazione della produzione di ammoniaca tramite il Ciclo di Allam.....	49
4.1.	Introduzione al Ciclo di Allam	49
4.2.	Analisi delle apparecchiature.....	52
4.2.1.	Combustore	52
4.2.2.	Turbina	53
4.2.3.	Recuperatore	53
4.3.	Integrazione del Ciclo di Allam ad un impianto di sintesi di ammoniaca.....	54
4.4.	Simulazione di processo e analisi dei risultati	55
4.4.1.	Simulazione: <i>reforming</i> con vapore (SMR).....	56
4.4.2.	Simulazione: frazionamento dell'aria (ASU).....	60
4.4.3.	Simulazione del Ciclo di Allam.....	63
4.4.4.	Risultati principali	67
4.5.	Analisi dei costi.....	71
4.5.1.	CapEx ed OpEx: <i>reforming</i> con vapore (SMR)	72
4.5.2.	CapEx ed OpEx: frazionamento dell'aria (ASU).....	73
4.5.3.	CapEx ed OpEx: Ciclo di Allam.....	77
4.5.4.	Confronto dei costi tra il ciclo integrato e l'impianto convenzionale	82
	Conclusioni	85
	Bibliografia	89
	Lista delle Figure	97
	Lista delle Tabelle	101
	Lista dei simboli	103

Introduzione

Negli ultimi decenni si è assistito a un significativo deterioramento del pianeta Terra, con progressivi cambiamenti climatici. Scioglimento dei ghiacciai, innalzamento del livello del mare, incendi sempre più frequenti, sono solo alcune delle numerose catastrofi cui ogni anno l'umanità deve far fronte. Per questo motivo urge al più presto agire e modificare le nostre abitudini al fine di preservare ciò che resta.

I cambiamenti climatici sono causati principalmente dal riscaldamento globale. Tale alterazione è determinata dall'emissione sempre più frequente e accentuata dei gas climalteranti: gas presenti nell'atmosfera che generano il famoso effetto serra, ovvero quel fenomeno per cui il calore è intrappolato nella troposfera a causa dell'assorbimento della radiazione solare da parte di tali gas, aumentandone di conseguenza la temperatura media.

Come riportato in Butera (2021), le emissioni di gas climalteranti nel 2010 erano così ripartite:

- biossido di carbonio (CO_2), emesso dalla combustione di combustibili fossili (65%) e non assorbito a causa della deforestazione e del cambiamento di uso del suolo (11%);
- metano (CH_4), dovuto alle attività agricole, ai rifiuti, alle perdite durante l'estrazione e la distribuzione del gas naturale e alla combustione di biomasse a cielo aperto (16%);
- ossido nitroso (N_2O), dovuto all'uso di fertilizzanti artificiali e letame, e, in misura minore, anche alla combustione di combustibili fossili (6%);
- fluoruri, dovuti alla refrigerazione e a una varietà di prodotti di largo consumo (2%).

La WMO (World Meteorological Organization, 2022) stima che nel 2021 la temperatura media globale sia stata di 1.1 °C superiore rispetto al livello preindustriale (periodo compreso tra il 1750 e il 1850). Vi è inoltre, una elevata probabilità che tale valore possa portarsi al di sopra di 1.5 °C fra gli anni 2022-2026. Il superamento di tale soglia violerebbe l'obiettivo a lungo termine imposto dall'Accordo di Parigi (2015), ovvero la

diminuzione di emissioni di gas serra affinché la temperatura media globale non superi gli 1.5 °C nell'incombente presente.

Il Parlamento Europeo (Parlamento Europeo, 2021) si è posto l'obiettivo di ridurre le emissioni di gas serra del 55% entro il 2030, rispetto al valore di 4067 Mt-CO_{2,eq} registrato nell'anno 2019 (ultimo anno esente da influenze pandemiche), e raggiungere la neutralità climatica entro il 2050. Ad esempio, per il biossido di carbonio, ovvero il gas serra maggiormente presente in atmosfera, ciò consisterebbe nel raggiungimento di un equilibrio tra le emissioni e le immissioni. Tali immissioni sono principalmente dovute ai cosiddetti "pozzi di assorbimento", ovvero il suolo, le foreste e gli oceani; essi tuttavia sono attualmente in grado di assorbire solo un terzo delle emissioni antropogeniche (Parlamento Europeo, 2022). Nessun *reservoir* artificiale è in grado di accogliere, rimuovere o catturare i due terzi mancanti; dunque, in vista di tali dati è chiaro che sia nostra priorità l'abbattimento delle emissioni di carbonio.

L'obiettivo di questa tesi risiede nell'identificare un processo inquinante dell'industria chimica sul quale poi focalizzarsi alla ricerca di soluzioni possibili per la diminuzione delle emissioni di gas serra rilasciate. Prima di fare ciò, il primo passo è quello di raccolta e analisi delle emissioni totali di gas climalteranti partendo dall'Italia, allargando successivamente il campo di indagine all'intera Europa. Dai dati raccolti, è emerso che il processo chimico che inquina maggiormente in termini di emissioni in atmosfera di gas serra e che è caratterizzato da un elevato consumo energetico è 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 quella dell'integrazione, all'impianto convenzionale per la sintesi dell'ammoniaca, di un nuovo ciclo termodinamico noto come "ciclo di Allam". In particolar modo, esso si contraddistingue per l'utilizzo di CO₂ supercritica come fluido di lavoro. L'analisi di fattibilità economica di tale ciclo, in seguito alla sua integrazione con la sezione di *reforming* con vapore del metano e con la sezione di frazionamento dell'aria, sarà condotta nei prossimi capitoli.

1 Panoramica delle emissioni di gas serra

1.1. Metodologia per il calcolo delle emissioni

I gas serra si distinguono per l'influenza sul riscaldamento del sistema climatico globale a causa delle loro diverse assorbanze (*i.e.* intensità di radiazione elettromagnetica che è assorbita da un corpo), proprietà radiative e periodi di vita in atmosfera. Queste influenze possono essere espresse attraverso un parametro comune basato sul potere radiativo del biossido di carbonio, utile per confrontare le emissioni di diversi gas serra.

Le emissioni di CO₂ equivalente (CO₂,eq), riferite ad uno specifico gas serra, sono la quantità di CO₂ che ne causerebbe lo stesso effetto climalterante, su un determinato orizzonte temporale. Tale valore si ottiene moltiplicando le emissioni di un gas climalterante per il suo potenziale di riscaldamento globale (GWP, *Global Warming Potential*). Questo indice esprime il potere riscaldante di una determinata quantità di un gas serra in un dato periodo di tempo rispetto a quello del biossido di carbonio (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007).

Si riporta di seguito, in Tabella 1.1, i valori di GWP impiegati per il calcolo della CO₂ equivalente.

Tabella 1.1 - Fattori GWP per il calcolo di CO₂ equivalente [IPCC, 2006].

Specie	Formula chimica	Vita (anni)	Potenziale di Riscaldamento Globale (orizzonte temporale)		
			20 anni	100 anni	500 anni
Biossido di Carbonio	CO ₂	variabile	1	1	1
Metano	CH ₄	12±3	56	21	6.5
Ossido Nitroso	N ₂ O	120	280	310	170

Il tempo di vita della CO₂ è indicato come variabile in virtù del fatto che per essa non c'è un unico tempo di permanenza nell'atmosfera in quanto ci sono processi di rimozione (e.g., assorbimento da parte della biosfera e/o del mare) con tempi diversi, per cui la dinamica del decadimento non può essere identificata.

1.2. Individuazione dei settori di interesse

Secondo le linee guida dell'IPCC (2007), una "categoria chiave" è definita come una categoria prioritaria che ha un'influenza significativa sull'inventario dei gas serra di una nazione in termini di livello assoluto delle emissioni. Pertanto, è possibile individuare quattro macrocategorie, in cui al loro interno sono presenti differenti sottocategorie, grazie alle quali è possibile suddividere le emissioni totali di un Paese. Il processo di analisi sarà effettuato scendendo sempre più nel dettaglio e nella ripartizione di categorie a mano a mano più piccole.

Le principali macrocategorie sono:

- *Energia;*
- *Processi industriali e utilizzo dei prodotti;*
- *Agricoltura;*
- *Rifiuti.*

Il settore dell'energia comprende le emissioni derivanti dalla combustione di fonti fossili per scopo energetico. Il settore dell'industria comprende le emissioni fuggitive o da sottoprodotti del processo stesso. Le emissioni dell'agricoltura e dei rifiuti derivano dalle attività stesse all'interno di tali settori. In questo lavoro di tesi non saranno analizzate le ultime due macrocategorie, in quanto non strettamente pertinenti con l'area di indagine. Questo tipo di suddivisione è conveniente per interpretare i dati riguardanti Italia ed Europa.

I dati raccolti risalgono al 2019, anno precedente allo scoppio della pandemia di SARS-CoV-2. Tale scelta è stata dettata dalla necessità di raccogliere dati che non fossero influenzati da un evento di così grande portata. Le considerazioni che saranno effettuate in seguito manterranno la loro validità anche se le percentuali variassero leggermente, in quanto il modello di sviluppo non è cambiato (Butera, 2021).

1.3. Italia

Il report principale, da cui sono stati estrapolati i dati riguardanti le emissioni italiane, è stato redatto nel 2021 dall'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA).

Nel 2019 le emissioni totali di gas serra in Italia sono state quantificate in 418 Mt-CO₂,eq, di cui l'81.24% sono di CO₂, mentre la restante parte può essere ascritta a metano, ossido nitroso e fluoruri (Figura 1.1), (ISPRA, 2021).

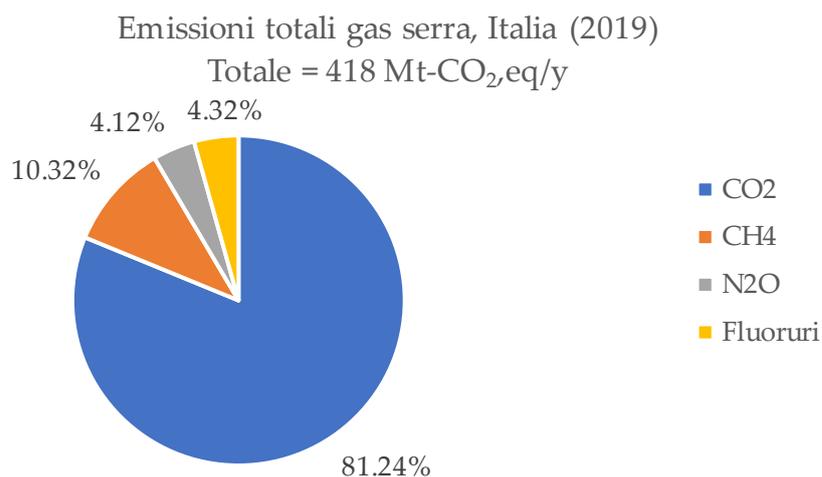


Figura 1.1 - Gas serra italiani in CO₂,eq, anno 2019 [ISPRA, 2021].

Il settore dell'energia è responsabile per l'80.5% (336.6 Mt-CO₂,eq/y), quello dei processi industriali per l'8.1% (33.9 Mt-CO₂,eq/y), e il restante 47.7 Mt-CO₂,eq/y si distribuisce tra il settore agricolo e quello dei rifiuti (Figura 1.2), (ISPRA, 2021).

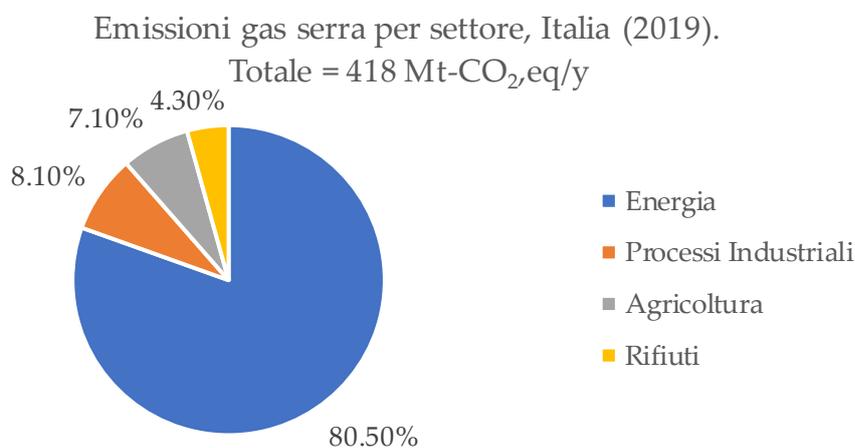


Figura 1.2 - CO₂,eq relativa ai macrosettori italiani, anno 2019 [ISPRA, 2021].

Di seguito sono approfonditi i settori dell'*Energia* e dell'*Industria*, al fine di ottenere una visione più dettagliata della distribuzione interna delle emissioni di gas serra.

1.3.1. Settore dell'Energia

A partire dal 2005, le emissioni di gas serra del settore energetico sono diminuite grazie alle politiche adottate a livello europeo e nazionale per implementare la produzione di energia da fonti rinnovabili (Figura 1.3), (ISPRA, 2021).

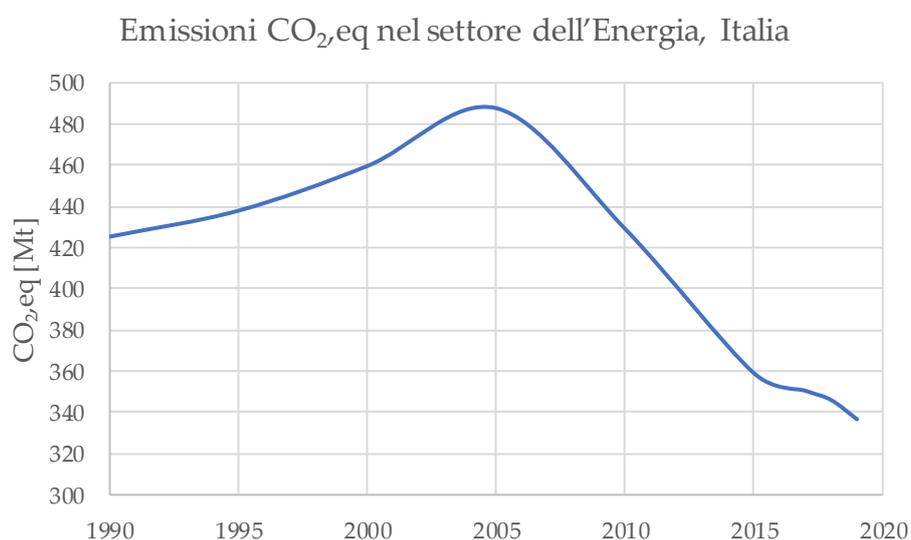


Figura 1.3 - Emissioni italiane di gas serra relative al settore dell'Energia dal 1990 al 2019 [ISPRA, 2021].

Nel 2019 sono state emesse circa 336.6 Mt-CO_{2,eq}. Tale settore è responsabile del 95.5% delle emissioni di CO₂ totali italiane (324.3 Mt-CO_{2,eq}/y), del 17.9% delle emissioni di CH₄ totali (7.7 Mt-CO_{2,eq}/y) e del 26.8% delle emissioni di N₂O totali (4.6 Mt-CO_{2,eq}/y), (ISPRA, 2021). Le emissioni di CO₂ risultano elevate dal momento che in Italia il 67% circa dell'energia elettrica è prodotta tramite combustione di fonti fossili (Terna-Rete Elettrica Nazionale S.p.A., 2019). Di seguito, in Tabella 1.2 è riportata la suddivisione delle fonti che permettono di produrre energia elettrica in Italia (con le relative percentuali di peso), riferite all'anno 2019.

Tabella 1.2 - Produzione di elettricità per fonte, Italia anno 2019
[Terna-Rete Elettrica Nazionale S.p.A., 2019].

Fonte di produzione	GWh	Peso relativo %
Termoelettrico	195,734	67%
Idroelettrico	48,154	16%
Geotermico	6075	2%
Eolico e Fotovoltaico	43,891	15%
Totale	293,854	100%

Il settore dell'energia può essere suddiviso in altre categorie chiave:

- *Industrie Energetiche*, in cui rientrano Elettricità Pubblica e Produzione di Calore, Raffinerie e Altre Industrie Energetiche;
- *Trasporto* (ad uso civile), tiene conto di quello via strada, via aerea, via ferroviaria e via navale;
- *Industrie Manifatturiere e Costruzioni*, in cui rientrano le emissioni per la produzione di energia destinata ad esse;
- *Emissioni Fuggitive*, che derivano dalle fasi di produzione/estrazione dei combustibili fossili;
- *Altri Settori*, includono emissioni legate al settore commerciale, residenziale, civile e militare.

Tali categorie, escluse le emissioni fuggitive, hanno all'incirca un peso simile per quanto riguarda le emissioni, come si può notare in Figura 1.4.

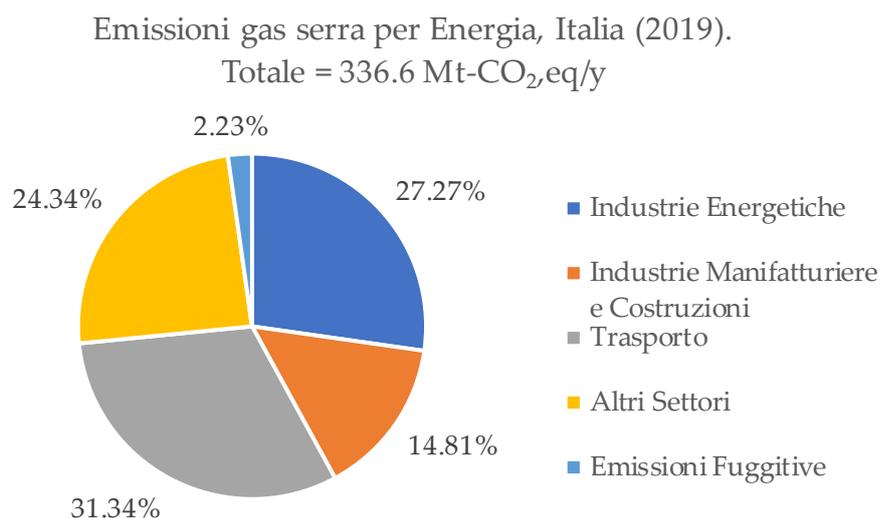


Figura 1.4 - CO₂,eq relativa al settore dell'Energia, Italia anno 2019 [ISPRA, 2021].

Per garantire una migliore visione d'insieme, si riporteranno, da questo momento in poi, specifiche tabelle che contengono i valori delle emissioni di gas serra, il loro relativo peso all'interno del settore in esame e rispetto al totale delle emissioni italiane.

La Tabella 1.3 riporta i valori delle emissioni e il relativo peso per il settore Energia.

Tabella 1.3 - Valori delle emissioni relativi al settore dell'Energia, Italia anno 2019 [ISPRA, 2021].

Settore Energia	Mt-CO ₂ ,eq/y	% Rispetto settore Energia	% Rispetto totale Italia
Industrie Energetiche	91.8	27.27%	21.97%
Industrie Manifatturiere e Costruzioni	49.9	14.81%	11.92%
Trasporto	105.5	31.34%	25.22%
Altri Settori	82.0	24.34%	19.59%
Emissioni Fuggitive	7.5	2.23%	1.79%

Si può notare come il settore del *Trasporto* contribuisca circa un quarto delle emissioni totali in Italia. Tale settore avrà sperabilmente in futuro un impatto minore con l'uso sempre più diffuso di veicoli "green" (i.e. elettrici e a idrogeno). Analogamente a quanto fatto finora, seguirà un'analisi più approfondita dei primi due settori riportati in Tabella 1.3.

1.3.1.1. Settore delle Industrie Energetiche

Il settore delle *Industrie Energetiche* comprende le emissioni derivanti dagli impianti dedicati alla generazione di energia elettrica tramite la combustione di differenti tipologie di combustibile, ossia gas, liquido e solido. Tale energia elettrica è destinata sia alla rete nazionale, per soddisfare il fabbisogno elettrico del Paese, sia per utilizzo interno in particolari stabilimenti.

Le emissioni totali sono pari a 91.8 Mt-CO_{2,eq}/y e si suddividono come riportato in Figura 1.5 (Terna, 2020; UnEM - Unione Energie per la Mobilità, 2020).

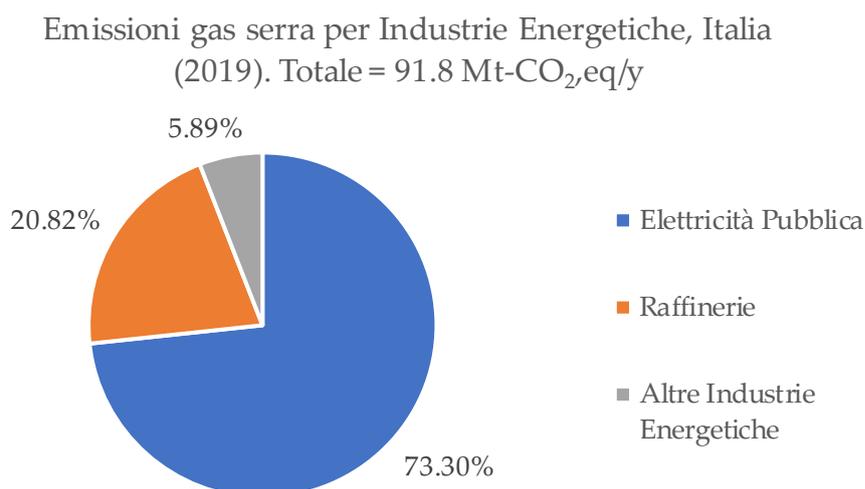


Figura 1.5 - CO_{2,eq} relativa al settore delle Industrie Energetiche, Italia anno 2019 [ISPRA, 2021].

La Tabella 1.4 riporta i valori delle emissioni e il loro peso relativamente al settore *Industrie Energetiche*.

Tabella 1.4 - Valori delle emissioni relativi al settore delle Industrie Energetiche, Italia anno 2019 [ISPRA, 2021].

Settore Industrie Energetiche	Mt-CO _{2,eq} /y	% Rispetto settore Industrie Energetiche	% Rispetto totale Italia
Elettricità Pubblica	67.3	73.30%	16.11%
Raffinerie	19.1	20.82%	4.57%
Altre Industrie Energetiche	5.4	5.89%	1.29%
Totale	91.8	100%	21.97%

L'*Elettricità Pubblica* comprende le emissioni dovute alla produzione dell'energia elettrica per la rete nazionale. Le emissioni collegate a tale produzione occupano una porzione primaria nel panorama italiano. Esse risultano così elevate dal momento che il 30% circa dell'energia elettrica prodotta in Italia proviene da fonti rinnovabili (Terna-Rete Elettrica Nazionale S.p.A., 2019).

Il settore delle *Raffinerie* copre le emissioni dovute alle raffinerie nazionali per la produzione di energia (14 impianti nel 2019). Parte di essa è utilizzata al fine di generare elettricità per uso interno, mentre la restante è esportata alla rete nazionale grazie a centrali elettriche che impiegano direttamente i gas di scarico o altri residui delle raffinerie stesse (ISPRA, 2021). In particolare, quest'ultima frazione è riportata all'interno del settore delle *Raffinerie* e non dell'*Elettricità Pubblica* poiché direttamente gestita da altre compagnie private.

Infine, la categoria *Altre Industrie Energetiche* include tutti gli impianti per la produzione di ferro e acciaio che, parimenti alle *Raffinerie*, sono anch'essi basati sulla co-generazione di energia elettrica.

1.3.1.2. Settore delle Industrie Manifatturiere e Costruzioni

Questa categoria include le emissioni dovute al consumo di energia nelle *Industrie Manifatturiere e delle Costruzioni*, escludendo quindi quelle generate dai processi stessi. Le emissioni prodotte da tale settore sono 49.9 Mt-CO₂,eq/y di cui circa il 98% sono da imputare alla CO₂ (48.8 Mt-CO₂/y), (ISPRA, 2021). Pertanto, i dati raccolti (

Tabella 1.5) e mostrati in Figura 1.6 si rifanno unicamente alle emissioni di CO₂.

Settore Industrie Manifatturiere e Costruzioni	Mt-CO ₂ /y	% Rispetto settore Industrie Manifatturiere e Costruzioni	% Rispetto totale Italia
Ferro e Acciaio	9.8	20.11%	2.40%
Metalli non ferrosi	1.1	2.28%	0.27%
Prodotti chimici	9.1	18.58%	2.22%
Carta e Cellulosa	5.0	10.17%	1.21%
Cibo	3.5	7.08%	0.84%
Minerali non metallici	10.9	22.32%	2.66%
Altro	9.5	19.47%	2.32%
Totale	48.8	100%	11.92%

Emissioni gas serra per Industrie Manifatturiere e Costruzioni, Italia (2019). Totale = 49.9 Mt-CO₂/y

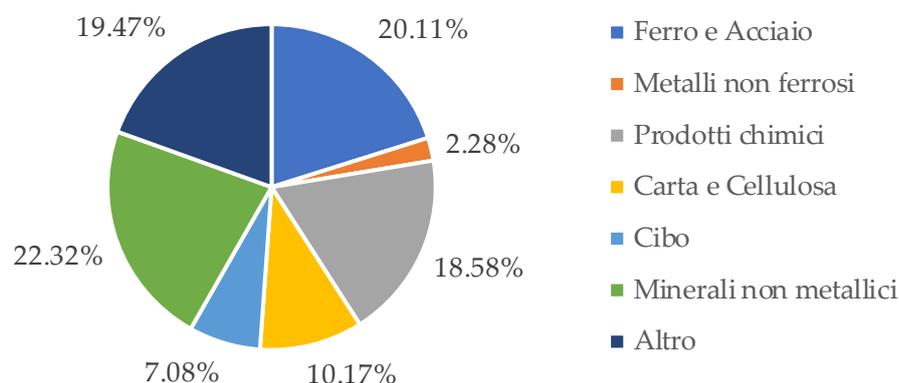


Figura 1.6 - CO₂ relativa al settore delle Industrie Manifatturiere e delle Costruzioni, Italia anno 2019 [ISPRA, 2021].

Tabella 1.5 - Valori delle emissioni relativi al settore delle Industrie Manifatturiere e delle

Settore Industrie Manifatturiere e Costruzioni	Mt-CO ₂ /y	% Rispetto settore Industrie Manifatturiere e Costruzioni	% Rispetto totale Italia
Ferro e Acciaio	9.8	20.11%	2.40%
Metalli non ferrosi	1.1	2.28%	0.27%
Prodotti chimici	9.1	18.58%	2.22%
Carta e Cellulosa	5.0	10.17%	1.21%
Cibo	3.5	7.08%	0.84%
Minerali non metallici	10.9	22.32%	2.66%
Altro	9.5	19.47%	2.32%
Totale	48.8	100%	11.92%

Costruzioni, Italia anno 2019 [ISPRA, 2021].

All'interno della categoria *Altro*, sono riportati i valori delle emissioni dovuti a sottosettori che non sono compresi nelle restanti categorie. Tali sottosettori sono principalmente quelli ingegneristici (*e.g.*, produzione di veicoli e macchinari), tessile e vari prodotti "*Made in Italy*".

Vi è una notevole differenza tra le emissioni dei settori *Industrie Energetiche* e *Industrie Manifatturiere*. Tale discrepanza è da imputare alla differenza fra produzione e uso di energia elettrica che effettua ISPRA (Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale, Italia). Secondo ISPRA (2018), il fattore di emissione di CO₂ per l'energia termoelettrica prodotta da fonti fossili è pari a 492.9 gCO₂/kWh mentre il fattore di

emissione per il consumo di energia elettrica è pari a 284.8 g_{CO2}/kWh (ISPRA, 2018). Il fattore di consumo si riduce in ragione della quota di energia elettrica importata dall'estero le cui emissioni atmosferiche sono originate fuori dal territorio nazionale. Tale concetto potrebbe essere modificato, dal momento che, essendo l'Italia la beneficiaria di tale energia, è opportuno prendersi carico delle emissioni connesse. Butera (2021) sostiene che qualsiasi bene importato dall'estero, con le sue emissioni, sia da imputare al Paese che ne fa uso e non a quello che lo produce.

1.3.2. Settore dei Processi Industriali (e Utilizzo del Prodotto)

Il settore *Processi Industriali (e utilizzo del prodotto)* comprende le emissioni di gas serra fuggitive e dei sottoprodotti che si originano in seguito ai diversi processi industriali e utilizzo del prodotto.

Tali emissioni sono responsabili dell'8.1% (33.9 Mt-CO_{2,eq}/y) delle emissioni totali italiane. Dal 1990 al 2019, le emissioni di CO₂ sono diminuite del 49.1% mentre quelle di N₂O del 91.1%. Tali riduzioni sono da imputare ad una crescente attenzione al rilascio di emissioni di gas serra e al progressivo utilizzo e sviluppo dei sistemi di abbattimento. Inoltre, mentre le emissioni di CH₄ non hanno subito grossi cambiamenti negli anni, quelle dei fluoruri, al contrario, sono aumentate notevolmente del 387.5%. In particolar modo, esse sono responsabili del 54% delle emissioni del settore (in CO_{2,eq}), la CO₂ del 44%, N₂O del 1.9% e infine CH₄ del 0.1% (ISPRA, 2021). Gli andamenti dei gas serra sono rappresentati in Figura 1.7.

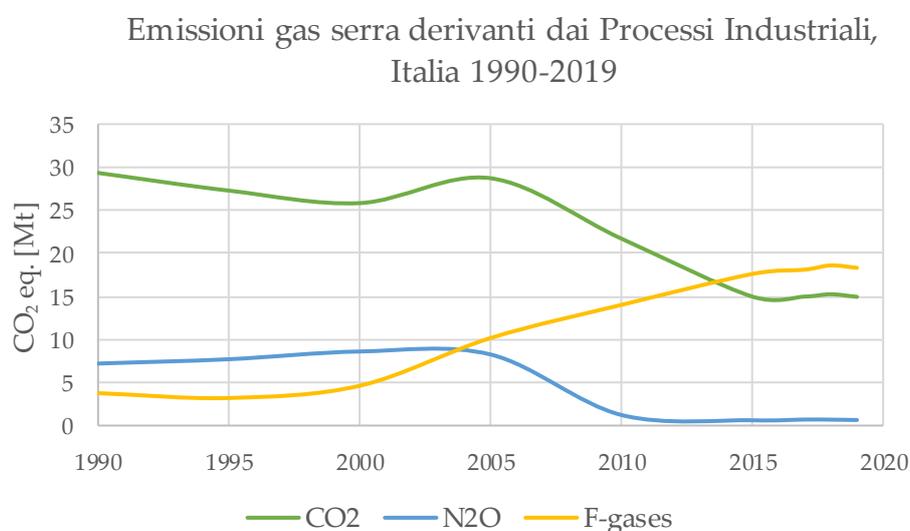


Figura 1.7 - Emissioni italiane di gas serra relative al settore dei Processi Industriali, dal 1990 al 2019 [ISPRA, 2021].

Le emissioni si suddividono come riportato in Figura 1.8 e i loro valori sono riportati in dettaglio in Tabella 1.6.

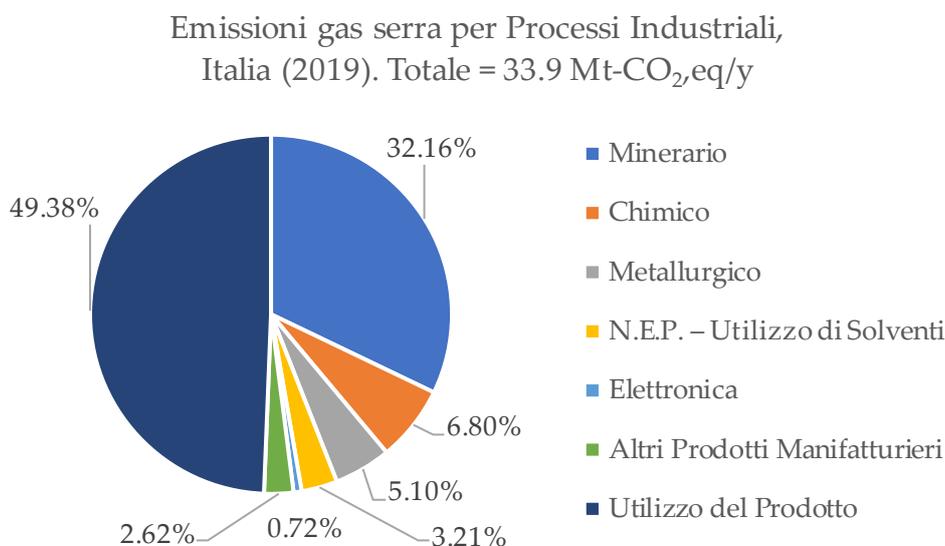


Figura 1.8 - CO₂,eq relativa al settore dei Processi Industriali e Utilizzo del Prodotto, Italia anno 2019 [ISPRA, 2021].

Tabella 1.6 - Valori delle emissioni relativi al settore dei Processi Industriali e Utilizzo del Prodotto, Italia anno 2019 [ISPRA, 2021].

Settore Processi Industriali	Mt-CO ₂ ,eq/y	% Rispetto settore Processi Industriali	% Rispetto totale Italia
Minerario	10.9	32.16%	2.61%
Chimico	2.3	6.80%	0.54%
Metallurgico	1.7	5.10%	0.41%
N.E.P. - Utilizzo di Solventi	1.1	3.21%	0.26%
Elettronica	0.2	0.72%	0.06%
Altri Prodotti Manifatturieri	0.9	2.62%	0.21%
Utilizzo del Prodotto	16.8	49.38%	4.01%
Totale	33.9	100%	8.10%

I processi industriali presi in esame si suddividono in settore *Minerario*, *Chimico*, *Metallurgico* ed *Elettronico*. I prodotti minerali includono cemento, vetro, calce e altri processi che fanno uso di carbonati. I prodotti chimici e i loro processi saranno affrontati nel dettaglio nel Capitolo **Error! Reference source not found.** I prodotti metallurgici includono acciaio e ferro, leghe del ferro, alluminio e zinco. L'industria elettronica include le emissioni di fluoruri generate dalla costruzione di semiconduttori.

L'acronimo *N.E.P. (Non Energy Products)* si riferisce a tutti quei prodotti derivanti da combustibili fossili con scopo non energetico (al contrario, ad esempio, di benzina e gasolio) quali i lubrificanti, le cere, l'urea e gli asfalti. L'*Utilizzo di Solventi* può liberare vapori nel corso, ad esempio, di utilizzo di pitture, colle e prodotti domestici.

Altri Prodotti Manifatturieri include le emissioni derivate dalla produzione di cibo, carta e in particolare vino.

Utilizzo del Prodotto include le emissioni generate da aerosol per uso medico, equipaggiamenti elettrici, refrigerazione di aria e sistemi antincendio. Tali emissioni sono dovute principalmente all'ossido nitroso (N₂O), esafluoruro di zolfo (SF₆) e idrofluorocarburi (HFCs): tutti prodotti che presentano un elevato valore di *Global Warning Potential*.

1.4. Europa

La raccolta dei dati sulle emissioni di gas serra riguardanti l'Unione Europea (compresa anche la Gran Bretagna) si basa principalmente sul report "*Annual European Union greenhouse gas inventory 1990-2019 and inventory report 2021*" redatto dalla European Environment Agency (2021).

Nel 2019, in Europa, sono state emesse circa 4067 Mt-CO_{2,eq}, il 28.3% in meno rispetto al 1990. Ciò significa che, grazie alle nuove tecnologie e ad un uso più consapevole delle risorse sono stati fatti passi in avanti, ma ancora non basta per raggiungere gli obiettivi prefissati dal "*Fit for 55%*" (Commissione Europea, 2021). Sarà quindi necessario aumentare lo sforzo nel redigere documenti scientifici che ricercano e analizzano processi più sostenibili dal punto di vista ambientale, come proposto nel presente lavoro di tesi.

Rispetto al totale, tali emissioni sono costituite principalmente da biossido di carbonio, che contribuisce a più dell'80%, mentre la restante parte può essere ascritta a metano, ossido nitroso e fluoruri (European Environment Agency, 2021). Si può notare dalla Figura 1.9 che gli andamenti europei sono analoghi al panorama italiano, riportati in Figura 1.1. Questa concordanza a livello di dati può risiedere nel fatto che l'Italia rientra tra le prime potenze economiche e quindi industriali europee: ciò le conferisce un peso notevole nelle statistiche europee.

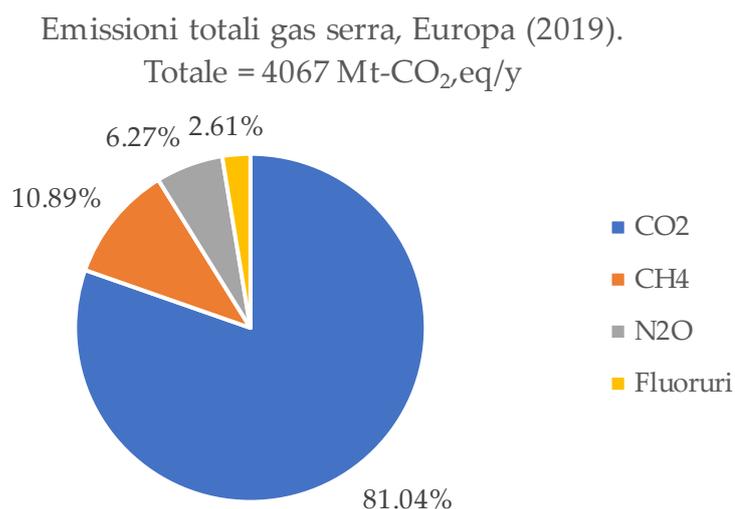


Figura 1.9 - Gas serra europei in CO₂,eq, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].

Le emissioni di CO₂ equivalente sono poi suddivise in egual modo tra i macrosettori citati all'interno del Paragrafo 1.2: *Energia, Processi Industriali, Agricoltura e Rifiuti*. Anche per quanto riguarda il panorama europeo, la maggior parte delle emissioni di gas serra, come si evince dalla Figura 1.10, derivano dal settore energetico, il quale è responsabile circa del 77% (3132 Mt-CO₂,eq/y), il restante quantitativo delle emissioni è suddiviso tra gli altri macrosettori (European Environment Agency, 2021).

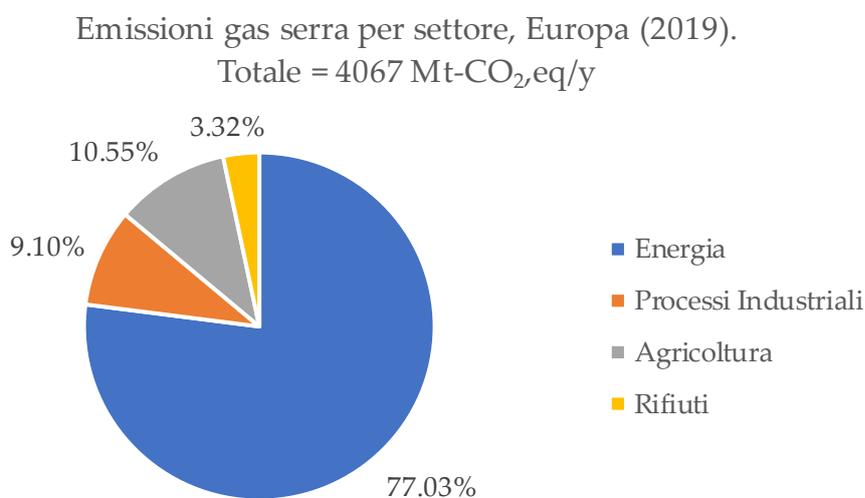


Figura 1.10 - CO₂,eq relativa ai macrosettori europei, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].

1.4.1. Settore dell'Energia

Dal 1990 al 2019, il settore energetico in Europa ha diminuito le proprie emissioni di CO₂ equivalente del 28% circa, passando da 4358 Mt/y a 3132 Mt/y. Questa riduzione è dovuta, analogamente al caso italiano, all'impiego sempre più frequente di energie rinnovabili.

Nel 2019, la CO₂ generata dalla produzione di energia ha contribuito al 74% delle emissioni totali di gas serra. Nuove tecnologie e processi di cattura e riutilizzo della CO₂ rappresentano una valida soluzione nel cercare di arginare tali emissioni.

Anche il settore energetico europeo è descritto attraverso diverse categorie, in linea con la suddivisione effettuata nella panoramica italiana:

- *Industrie Energetiche;*
- *Trasporto ad uso civile;*
- *Industrie Manifatturiere e Costruzioni;*
- *Emissioni Fuggitive;*
- *Altri Settori*, nel quale rientrano nuovamente le emissioni legate al settore commerciale, residenziale, civile e militare.

In Figura 1.11 è riportata la suddivisione delle emissioni di gas serra, in termini di CO₂ equivalente, tra i settori riportati nell'elenco summenzionato.

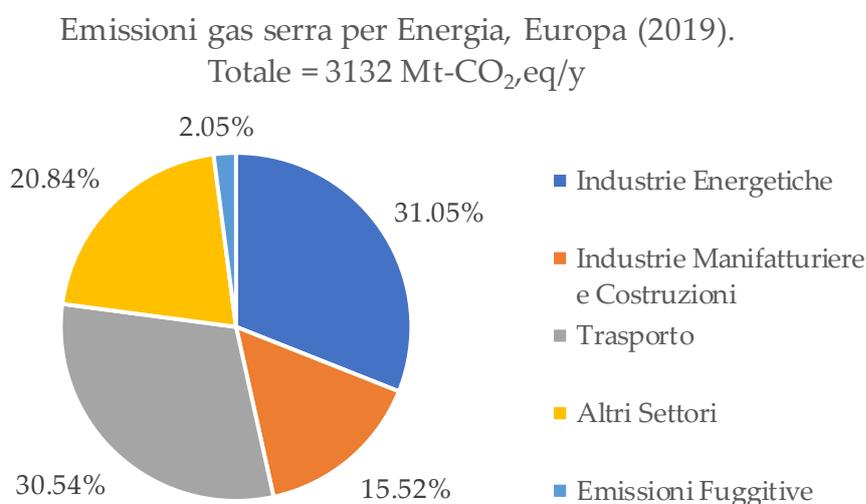


Figura 1.11 - CO₂,eq relativa al settore dell'Energia, Europa anno 2019
[European Environment Agency, 2021].

Dalla Figura 1.11 notiamo che la somma delle emissioni dovute alle industrie energetiche e a quelle manifatturiere contribuisce approssimativamente al 50% delle emissioni totali all'interno del settore energetico. Per godere di una visione più dettagliata circa i contributi di tali industrie all'interno del settore e più in generale nel panorama europeo, la Tabella 1.1 riporta i valori delle emissioni totali di gas serra (European Environment Agency, 2021).

Tabella 1.7 - Valori delle emissioni relativi al settore dell'Energia, Europa anno 2019 [European Environment Agency, 2021].

Settore Energia	Mt-CO _{2,eq} /y	% Rispetto settore Energia	% Rispetto totale Europa
Industrie Energetiche	972.4	31.05%	23.91%
Industrie Manifatturiere e Costruzioni	486.1	15.52%	11.95%
Trasporto	956.6	30.54%	23.53%
Altri Settori	652.6	20.84%	16.05%
Emissioni Fuggitive	64.4	2.05%	1.58%
Totale	3132	100%	77.03%

1.4.1.1. Settore delle Industrie Energetiche

All'interno di questo settore sono riportate le emissioni di gas serra derivanti dalla produzione di elettricità pubblica e generazione di calore, dalle raffinerie petrolifere e da altre industrie energetiche che si occupano della produzione di combustibili solidi; all'interno di quest'ultime sono comprese anche le emissioni dovute all'uso di energia propria per l'estrazione di carbone o gas.

Le emissioni totali sono pari a 972.4 Mt-CO_{2,eq}/y e si suddividono come riportato in Figura 1.12 (European Environment Agency, 2021).

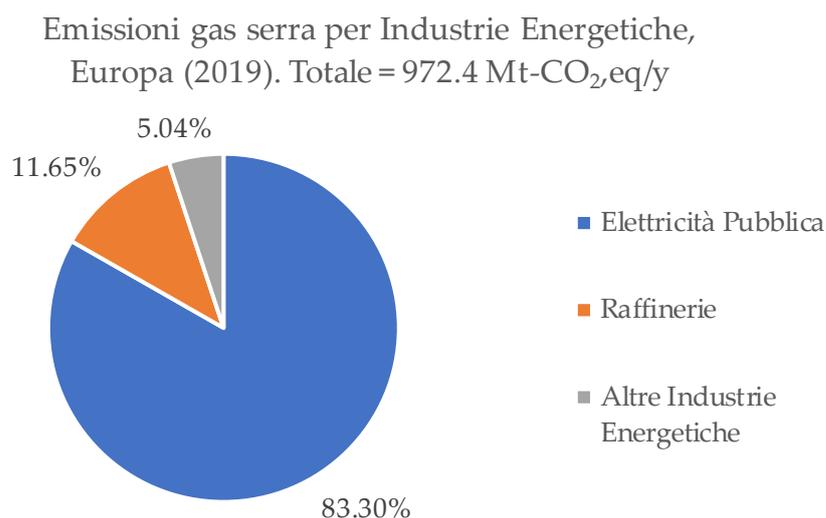


Figura 1.12 - CO₂,eq relativa al settore delle Industrie Energetiche, Europa anno 2019 [European Environment Agency, 2021].

La Tabella 1.8 riporta i valori delle emissioni e il relativo peso per il settore Industrie Energetiche.

Tabella 1.8 - Valori delle emissioni relativi al settore delle Industrie Energetiche, Europa anno 2019 [European Environment Agency, 2021].

Settore Industrie Energetiche	Mt CO ₂ ,eq/y	% Rispetto settore Industrie Energetiche	% Rispetto totale Europa
Elettricità Pubblica	810.0	83.30%	19.92%
Raffinerie	113.325	11.65%	2.79%
Altre Industrie Energetiche	49.054	5.04%	1.21%
Totale	972.4	100%	23.91%

Come si evince in Tabella 1.8 l'*Elettricità Pubblica* risulta la prima, e di misura, in termini di emissioni totali europee. Ciò lo si deve principalmente al fatto che il 40.3% dell'energia elettrica è prodotta mediante la combustione di fonti solide (*i.e.* carbone) che sono le più inquinanti. Ad ogni modo, dal 1990 ad oggi l'utilizzo di tali combustibili è diminuito notevolmente a favore di un incremento nell'utilizzo di combustibili gassosi (*i.e.* gas naturale) e biomasse. A tal proposito, la Figura 1.13 riassume la percentuale di utilizzo dei diversi combustibili.

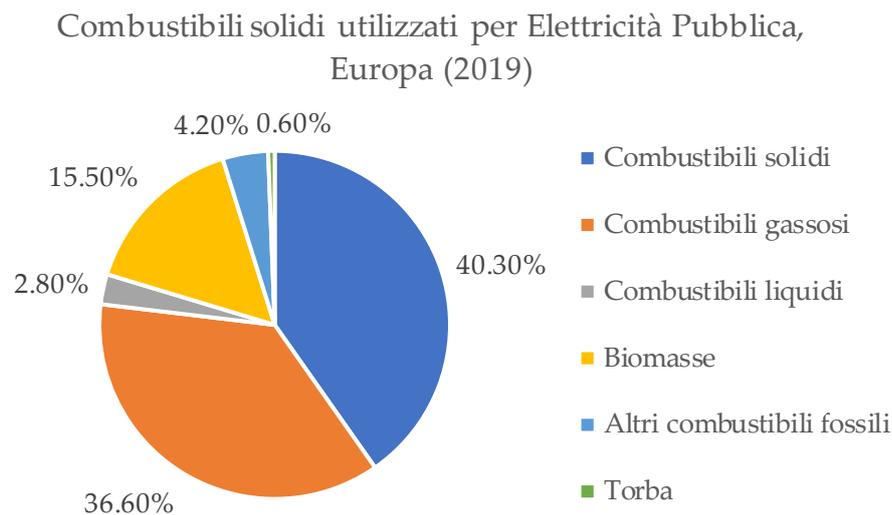


Figura 1.13 - Utilizzo dei combustibili per l'Elettricità Pubblica, Europa anno 2019 [European Environment Agency, 2021].

Nel 2019, il 34.6% dell'energia elettrica europea è stata prodotta tramite l'utilizzo di fonti rinnovabili, principalmente grazie all'eolico (36%) e all'idrico (33%), che rappresentano i due terzi dell'energia prodotta da rinnovabili, il restante proviene dal fotovoltaico (15%), biocarburanti solidi (8%) e altre fonti rinnovabili (8%), (Eurostat, 2020, Sandbag e Agora Energiewende, 2020).

Le emissioni derivanti dalle Raffinerie, secondo le direttive dell'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2006), comprendono le attività per la produzione di prodotti petroliferi includendo la combustione *in situ* per la produzione di energia elettrica e termica.

1.4.1.2. Settore delle Industrie Manifatturiere e Costruzioni

Questa categoria include le sole emissioni dovute al consumo di energia nelle *Industrie Manifatturiere e delle Costruzioni*, escludendo al contempo quelle generate dal processo stesso. Le emissioni causate da tale settore sono 486.07 Mt-CO₂,eq/y di cui circa il 98.7% sono da imputare alla CO₂ (~ 479.9 Mt-CO₂/y), (European Environment Agency, 2021). Pertanto, i dati raccolti (Tabella 1.9) e mostrati in Figura 1.14 si rifanno unicamente alle emissioni di CO₂.

Emissioni gas serra per Industrie Manifatturiere e Costruzioni, Europa (2019). Totale = 479.9 Mt-CO₂/y

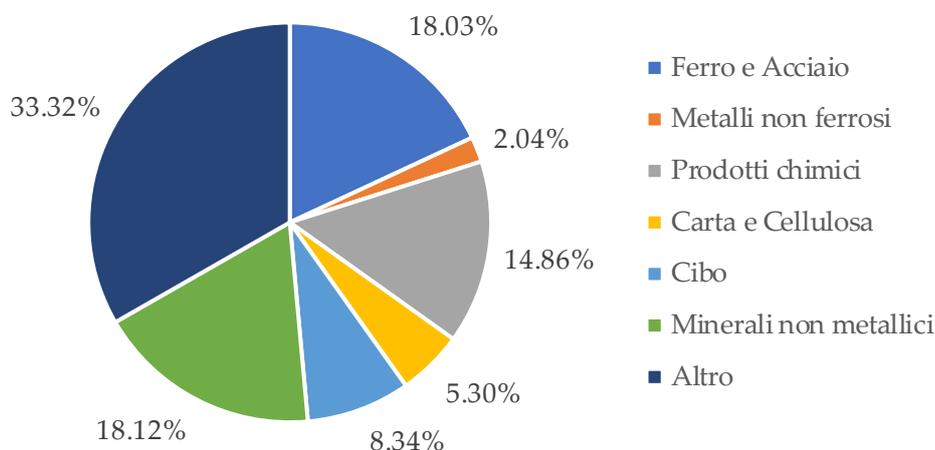


Figura 1.14 - CO₂ relativa al settore delle Industrie Manifatturiere e Costruzioni, Europa anno 2019 [European Environment Agency, 2021].

Tabella 1.9 - Valori delle emissioni relativi al settore delle Industrie Manifatturiere e Costruzioni, Europa anno 2019 [European Environment Agency, 2021].

Settore Industrie Manifatturiere e Costruzioni	Mt-CO ₂ /y	% Rispetto settore Industrie Manifatturiere e Costruzioni	% Rispetto totale Europa
Ferro e Acciaio	86.5	18.03%	2.13%
Metalli non ferrosi	9.8	2.04%	0.24%
Prodotti chimici	71.3	14.86%	1.75%
Carta e Cellulosa	25.4	5.30%	0.63%
Cibo	40.0	8.34%	0.98%
Minerali non metallici	86.9	18.12%	2.14%
Altro	159.9	33.32%	3.93%
Totale	479.9	100%	11.80%

All'interno della categoria *Altro*, alcuni Stati riportano i dati delle emissioni che non rientrano nelle altre categorie riportate in Tabella 1.9.

1.4.2. Settore dei Processi Industriali (e Utilizzo del Prodotto)

Le emissioni di gas serra, all'interno di questo settore, sono responsabili del 9.1% (370 Mt-CO₂,eq/y) delle emissioni totali dell'Europa. Tali emissioni sono state ridotte del 30% dal 1990 al 2019. Ancora una volta, le diminuzioni sono da imputare ad una

crescente attenzione al fenomeno del riscaldamento globale e all'impiego di sistemi di abbattimento sempre più efficaci. Bisogna anche osservare che tra gli altri fattori che hanno determinato la diminuzione di tali emissioni rientrano la minore attività economica in diversi settori, nei primi anni '90, e una riduzione della produzione di cemento, ferro e acciaio a seguito della crisi economica del 2009 (European Environment Agency, 2021).

In questo settore sono riportate le emissioni fuggitive e dei sottoprodotti che si originano in seguito ai diversi processi industriali e utilizzo del prodotto. Esse seguono la stessa suddivisione effettuata per il panorama italiano, come riportato in Figura 1.15, e i loro valori sono presenti in dettaglio in Tabella 1.10.

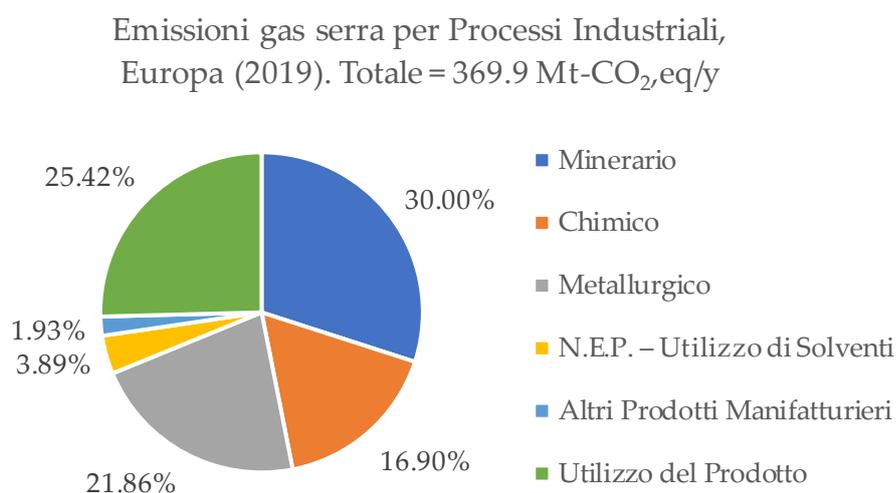


Figura 1.15 - CO₂,eq relativa al settore dei Processi Industriali e Utilizzo del Prodotto, Europa anno 2019 [European Environment Agency, 2021].

Tabella 1.10 - Valori delle emissioni relativi al settore dei Processi Industriali e Utilizzo del Prodotto, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].

Settore Processi Industriali	Mt-CO ₂ ,eq/y	% Rispetto settore Processi Industriali	% Rispetto totale Europa
Minerario	111.0	30.00%	2.73%
Chimico	62.5	16.90%	1.54%
Metallurgico	80.9	21.86%	1.99%
N.E.P. - Utilizzo di Solventi	14.4	3.89%	0.35%
Altri Prodotti Manifatturieri	7.1	1.93%	0.18%
Utilizzo del Prodotto	94.0	25.42%	2.31%
Totale	369.9	100%	9.10%

I processi di ogni settore industriale analizzati per il calcolo delle emissioni di gas serra sono gli stessi di quelli presentati nel Paragrafo 1.3.2, e, analogamente l'analisi dettagliata riguardante i processi chimici è rimandata nel Capitolo **Error! Reference source not found.** Relativamente al settore dell'*Elettronica*, l'assenza di dati è principalmente dovuta alla scelta della maggior parte degli Stati membri di non rendere pubbliche tali informazioni.

1.5. Confronto delle emissioni tra Italia ed Europa

Per consentire una visione d'insieme dell'analisi svolta, si riporta di seguito, in Figura 1.16, un grafico riassuntivo in cui sono evidenziate le emissioni di gas serra per ciascuno dei settori considerati. Tali valori, per poter eseguire un confronto logico tra il panorama italiano e quello europeo, sono espressi in valore percentuale, in modo tale da mostrare se i settori pesino in egual modo o vi siano andamenti diversi.

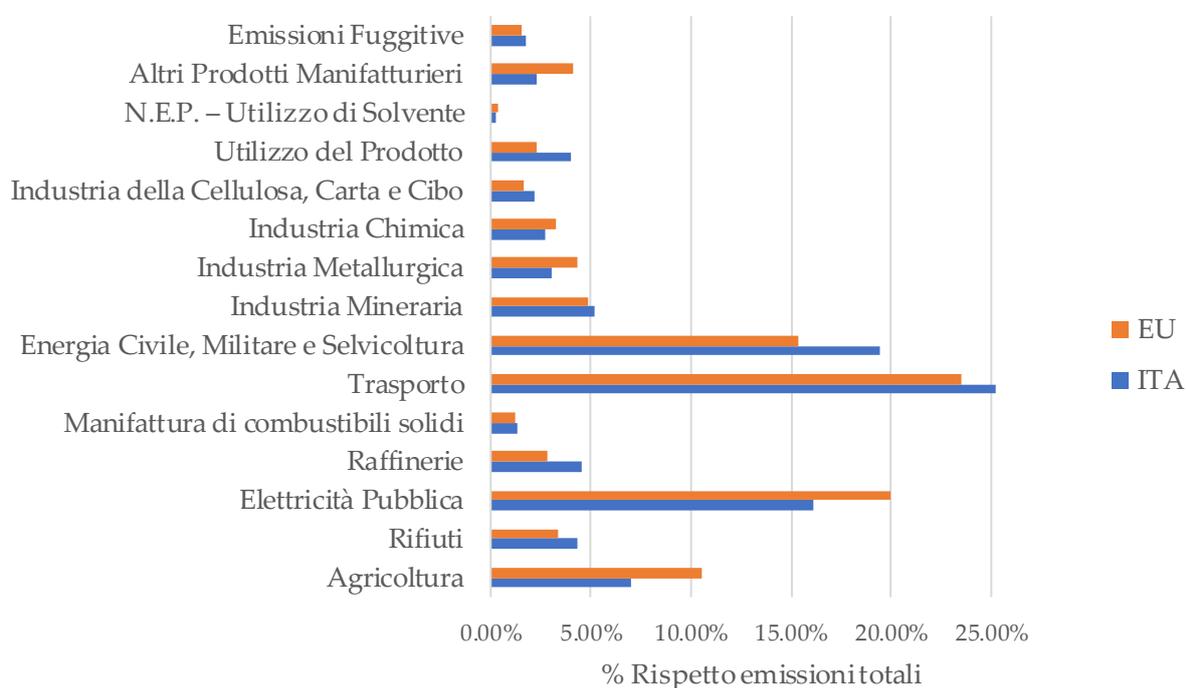


Figura 1.16 - Confronto degli andamenti tra Italia ed Europa, anno 2019.

Come si evince dalla Figura 1.16, gli andamenti risultano sufficientemente confrontabili. In entrambi i casi, il maggior contributo alle emissioni di gas serra è dovuto al settore per la produzione di energia (sommando tutte le emissioni per ogni ambito di tale settore), seguito da quello dei trasporti. Ci si attende che nei prossimi

anni, grazie all'uso delle fonti rinnovabili e a nuove tipologie di combustibili "green", tali emissioni diminuiscano notevolmente.

Il settore rilevante per il lavoro di tesi proposto è quello chimico, ossia emissioni derivanti dall'*Industria Chimica*, dalle *Raffinerie* e da *N.E.P.* e *Utilizzo di Solventi*. Con riferimento alla Figura 1.16, gli andamenti mostrano una notevole concordanza, il che evidenzia l'esigua differenza tra le tecnologie e i sistemi di abbattimento impiegati in Italia o nel resto d'Europa. Infatti, sommando le percentuali di ogni categoria citata precedentemente, si ottiene per l'Italia un contributo complessivo del 7.55% da confrontare col dato del 6.43% per l'Europa. Per quanto il loro apporto possa sembrare di poco conto, in termini quantitativi il loro peso è rilevante (per l'Italia 31.6 Mt-CO_{2,eq}/y e per l'Europa 261.4 Mt-CO_{2,eq}/y). Per tali ragioni, questo lavoro si pone l'obiettivo di identificare una possibile soluzione per la riduzione di tali emissioni, che si possa attuare nel breve periodo. Ad ogni modo, prima di affrontare una tale sfida, è necessario indagare più approfonditamente quali processi chimici risultino principalmente responsabili.

2 Analisi del settore chimico

Il settore dell'industria chimica è responsabile delle emissioni di gas serra derivanti dalla produzione di composti organici e inorganici. Nell'ambito del settore chimico, ISPRA (2021) ed European Environment Agency (2021) hanno individuato i seguenti processi quali maggiormente critici dal punto di vista delle emissioni:

- *Ammoniaca;*
- *Prodotti petrolchimici;*
- *Acido adipico;*
- *Acido nitrico;*
- *Nero fumo;*
- *Prodotti fluorochimici;*
- *Carburo di calcio;*
- *Carbonato di sodio.*

Le Figure Figura 2.1 e Figura 2.2 riportano i contributi alle emissioni di gas serra da parte dei principali composti chimici per l'Italia e l'Europa.

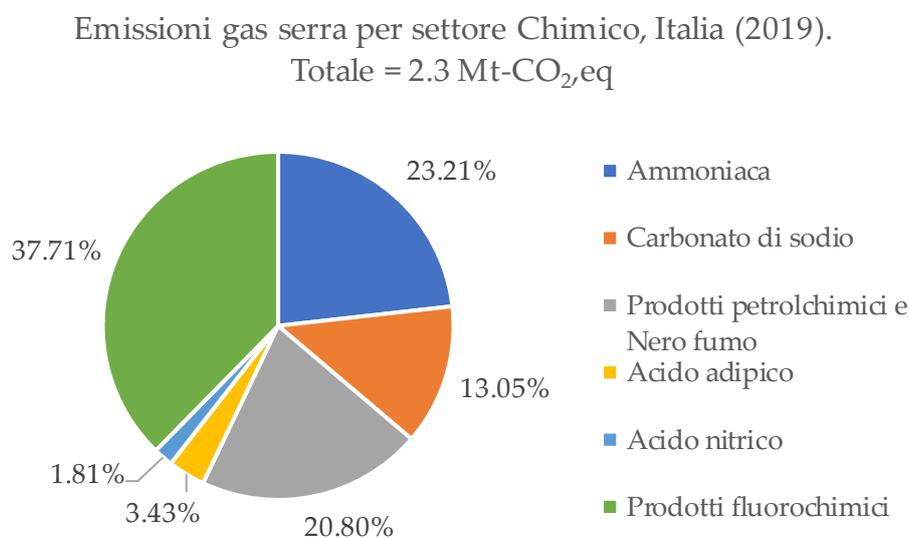


Figura 2.1 - CO₂,eq relativa al settore Chimico italiano, anno 2019 [ISPRA, 2021].

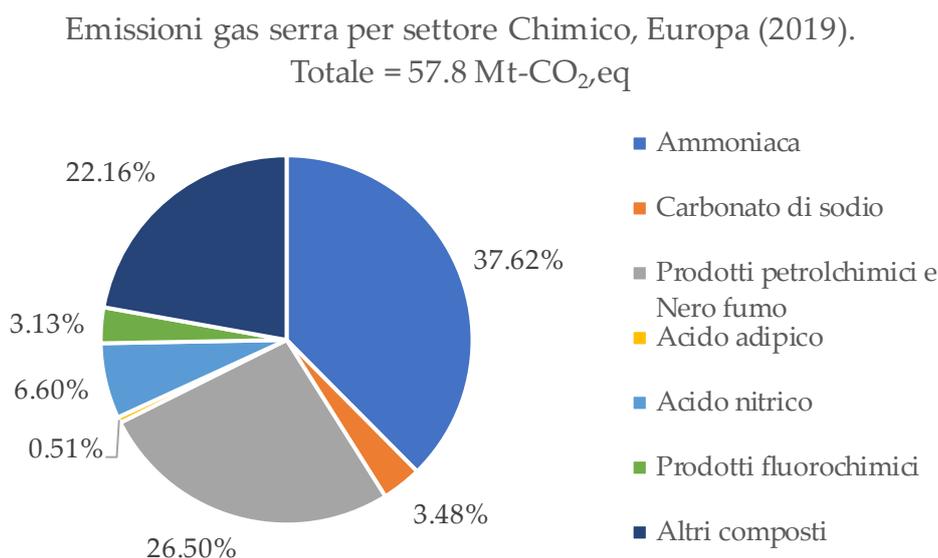


Figura 2.2 - CO₂,eq relativa al settore Chimico europeo, anno 2019
[European Environment Agency, 2021].

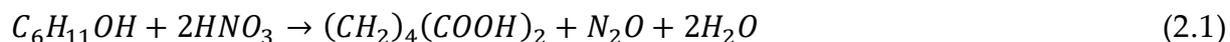
Le emissioni di gas serra associate ai prodotti fluorochimici (*i.e.* trifluorometano, tetrafluorometano) non saranno investigate ulteriormente, in quanto in Europa non sono rilevanti (~ 3%). Contrariamente allo scenario europeo, in Italia, tali emissioni hanno un impatto maggiore (~ 37%) dovuto al fatto che, come comunicato dalla multinazionale Solvay, è stato sviluppato un nuovo progetto per la loro riduzione, ma non ancora installato (ISPRA, 2021; Solvay Group, 2020).

Tra il 1990 e il 2019, le emissioni associate al settore chimico in Italia e in Europa sono diminuite. Questo grazie ad una riduzione significativa delle emissioni di ossido nitroso, con punte del 94%. Al contrario, relativamente alle emissioni di anidride carbonica e metano, esse sono rimaste stabili negli anni, con una diminuzione del 12% e del 7%, rispettivamente (European Environment Agency, 2021).

L'industria chimica può essere identificata come la diretta responsabile della combustione delle fonti fossili e delle conseguenti emissioni di CO₂; nel contempo essa, mediante la fornitura di materiali e prodotti (*e.g.*, materiali isolanti, additivi per carburanti e molti altri) che aiutano a migliorare l'efficienza energetica, contribuisce ad una netta riduzione delle emissioni stesse (Hans-Joachim Leimkühler, 2010). Nei paragrafi successivi, seguiranno approfondimenti focalizzati sui composti chimici che hanno un maggior impatto in termini di emissioni di gas serra generate dalla loro produzione.

2.1. Acido adipico (C₆H₁₀O₄)

L'acido adipico è prodotto tramite l'ossidazione di una miscela composta da cicloesanone e cicloesano da parte dell'acido nitrico, supportata da catalizzatore a base di rame secondo la reazione:



L'acido adipico è impiegato nella produzione di fibre e tecnopolimeri di PA66 (Poliammide 66), poliuretani, resine, plastificanti, lubrificanti, adesivi, additivi, prodotti farmaceutici, insetticidi, erbicidi (Radici Group, 2022).

In Italia le emissioni di gas serra dovute al processo di produzione dell'acido adipico sono pari a 82.3 kt-CO₂,eq/y mentre in Europa sono pari 324.2 kt-CO₂,eq/y (ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021). Tali emissioni si suddividono tra N₂O, che è un prodotto della reazione, e CO₂ è uno dei sottoprodotti della reazione $C_6H_{11}OH + 2HNO_3 \rightarrow (CH_2)_4(COOH)_2 + N_2O + 2H_2O$ (2.1), in seguito all'ossidazione del cicloesanone. In Tabella 2.1 sono riportati i valori delle emissioni di questi due gas.

Tabella 2.1 - Resoconto emissioni a seguito della produzione di acido adipico, anno 2019 [ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021].

Zona	Produzione [kt/y]	CO ₂ [kt/y]	N ₂ O [kt/y]
Italia	76	1.7	0.26
Europa	n.d.	17.3	0.99

Come si evince dalla Tabella 2.1, è riportato anche il dato riguardante la produzione annua. In Italia la produzione è effettuata presso la società italiana Radici Group di Novara. In Europa l'acido adipico è prodotto unicamente da Francia, Germania e Italia, ma le prime due nazioni non rendono disponibili i dati riguardanti la produzione; questo giustifica la mancanza di un dato.

Dal 1990 al 2019 si è assistito ad una diminuzione di circa il 99% delle emissioni di N₂O grazie all'installazione di sistemi di abbattimento catalitici (European Environment Agency, 2021).

2.2. Acido nitrico (HNO₃)

La produzione di acido nitrico avviene principalmente attraverso il processo Ostwald (ChemEurope, 2022b). Trattasi di un processo che coinvolge più passaggi, il primo consiste nell'ossidazione catalitica con aria dell'ammoniaca a dare NO; il secondo nell'ossidazione di NO a NO₂ e la dimerizzazione di NO₂; il terzo, infine, nell'assorbimento degli ossidi di azoto in acqua a dare acido nitrico. Di seguito è riportata la reazione globale.



L'acido nitrico è utilizzato in molte applicazioni industriali per le sue qualità "ossidanti" o "acide". I suoi utilizzi attuali includono la produzione di composti a base di azoto principalmente per la fertilizzazione, l'acido adipico, poliuretani, nitrocellulosa, prodotti per la pulizia, procedure di estrazione/separazione degli elementi e trattamento di superfici nella metallurgia (Yara Italia, 2022).

In Italia le emissioni dovute alla produzione di acido nitrico sono pari a 46.5 kt-CO_{2,eq}/y mentre in Europa sono pari 4030 kt-CO_{2,eq}/y (ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021). Nella produzione di acido nitrico il gas serra in questione è l'N₂O, sottoprodotto generato dall'alta temperatura dell'ossidazione catalitica dell'ammoniaca. In Tabella 2.2 sono presenti i dati raccolti.

Tabella 2.2 - Resoconto emissioni a seguito della produzione di acido nitrico, anno 2019 [ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021].

Zona	Produzione [kt/y]	N ₂ O [kt/y]
Italia	421	0.15
Europa	16,302	13

Della produzione in Italia, se ne occupano due aziende: Yara Italia nel polo chimico di Ravenna e Radici Group in quello di Novara. Si noti che il dato relativo alla produzione europea di acido nitrico non è del tutto veritiero in quanto alcune nazioni decidono di tenerlo confidenziale.

Come per l'acido adipico, l'elevata efficienza dei sistemi di abbattimento ha condotto a una diminuzione delle emissioni di N₂O del 92% dal 1990.

2.3. Prodotti petrolchimici e nero fumo

All'interno dei prodotti petrolchimici rientrano:

- *Etilene;*
- *Ossido di etilene;*
- *Stirene;*
- *Propilene;*
- *Metanolo.*

Il loro utilizzo spazia su più campi, dal settore dell'industria della plastica e della gomma fino all'utilizzo come precursori di altri prodotti chimici.

Il nero fumo (o "*carbon black*") è un pigmento, prodotto dalla combustione incompleta di prodotti petroliferi pesanti. Industrialmente è ottenuto dal cracking di una miscela di PAH (idrocarburi policiclici aromatici) ad alte temperature. È prevalentemente utilizzato in vernici plastiche, elastomeri, adesivi, paste, film e pneumatici per le sue proprietà antistatiche.

Le emissioni di gas serra derivanti dalla produzione dei prodotti petrolchimici e del nero fumo possono essere sommate, poiché entrambe derivanti da processi chimici organici. In Italia le emissioni dovute alla loro produzione sono circa 480 kt-CO_{2,eq}/y mentre in Europa sono 15,304 kt-CO_{2,eq}/y (ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021). I gas inquinanti più rilevanti generati da queste tipologie di processo sono CO₂ e CH₄. Per garantire una migliore visione d'insieme, si riportano i dati in Tabella 2.3.

Tabella 2.3 - Resoconto emissioni a seguito della produzione di nero fumo e dei prodotti petrolchimici, anno 2019 [ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021].

Zona	Produzione [kt/y]	CO ₂ [kt/y]	CH ₄ [kt/y]
Italia	2300	476.6	0.15
Europa	n.d.	14,390	43.5

Come per gli altri composti, in Europa non sono disponibili dati riguardanti la produzione. In Italia, la produzione di carbon black è pari a 210.4 kt/y; per quanto riguarda i composti petrolchimici, sono prodotti dalle società italiane Versalis e

Syndial Spa. La produzione dell'etilene è uguale a 1040 kt/y, quella dello stirene a 511 kt/y e quella del propilene a 538.2 kt/y.

Al contrario dell'acido adipico e acido nitrico, in cui si è riscontrato un ottimo abbattimento delle emissioni di gas serra, in questo caso la diminuzione dei gas emessi dal 1990 al 2019 è del 3%.

2.4. Carbonato di sodio (Na_2CO_3)

La produzione di carbonato di sodio avviene attraverso il processo Solvay (ChemEurope, 2022c). Esso è un processo a più passaggi, il primo consiste nel riscaldamento, sul fondo del reattore, di carbonato di calcio; il secondo nell'aggiunta di una soluzione concentrata di cloruro di sodio e ammoniaca, allo scopo di far precipitare il bicarbonato di sodio; il terzo e ultimo passaggio nel riscaldamento del bicarbonato di sodio che si converte in carbonato di sodio. Di seguito la reazione complessiva.



Il carbonato di sodio è utilizzato come additivo alimentare, inoltre trova impiego nella fabbricazione del vetro, nell'industria della carta e nella produzione di detersivi.

La CO_2 è il gas serra emesso dal processo poiché è un sottoprodotto della reazione, in seguito alla "calcinazione" (processo di trattamento termico applicato a minerali e altri materiali solidi al fine di ottenere una decomposizione termica, una transizione di fase o la rimozione di una frazione volatile) del carbonato di calcio, primo passaggio del processo Solvay. Le emissioni italiane sono pari a 301 kt- CO_2 ,eq/y e quelle europee a 2008 kt- CO_2 ,eq/y (ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021), come riportato in Tabella 2.4.

Tabella 2.4 - Resoconto emissioni a seguito della produzione di carbonato di sodio, anno 2019 [ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021].

Zona	Produzione [kt/y]	CO_2 [kt/y]
Italia	910	301
Europa	n.d.	2008

In Italia, la produzione di carbonato di sodio ha esclusivamente luogo presso lo stabilimento Solvay di Rosignano Marittimo (LI). Dal 1990 al 2019 le emissioni di CO₂ sono state ridotte di circa il 10%.

2.5. Ammoniaca

L'ammoniaca è prodotta industrialmente tramite il processo Haber-Bosch (ChemEurope, 2022a). La sintesi avviene per mezzo della reazione tra azoto e idrogeno che, tramite l'ausilio di un catalizzatore a base di ferro, è favorita ad alte temperature.



L'ammoniaca è uno dei composti chimici maggiormente utilizzati nell'industria di processo. È il precursore della quasi totalità dei fertilizzanti azotati minerali, tantoché l'(International Energy Agency, 2021a) la definisce come *“un ponte tra l'azoto presente nell'aria e il cibo che mangiamo”*. Mentre il 70% circa dell'ammoniaca è utilizzato proprio per la produzione di fertilizzanti, il resto è impiegato per un'ampia gamma di applicazioni industriali, come la plastica, gli esplosivi e le fibre sintetiche. In futuro l'ammoniaca potrebbe anche servire come vettore energetico a basse emissioni di carbonio (International Energy Agency, 2021a).

Le emissioni di gas serra generate dalla produzione dell'ammoniaca si riferiscono unicamente alla CO₂. Essa è emessa sia a causa dell'utilizzo di combustibili fossili per la produzione dell'energia necessaria per il processo, sia perché la CO₂ è un sottoprodotto della reazione che porta alla sintesi dell'idrogeno. Le emissioni italiane di tale gas sono pari a 531.26 kt-CO_{2,eq}/y mentre quelle europee sono pari a 21,721 kt-CO_{2,eq}/y (come riportato in Tabella 2.5).

Tabella 2.5 - Resoconto emissioni a seguito della produzione di ammoniaca, anno 2019 [ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021].

Zona	Produzione [kt/y]	CO ₂ [kt/y]
Italia	465	531
Europa	15,552	21,721

In Italia, dal 2009, un solo impianto è operativo per la produzione dell'ammoniaca: esso è situato nel polo chimico di Ferrara e gestito da Yara Italia. In Europa, l'ammoniaca è prodotta dalla quasi totalità dei Paesi in primis Germania e Polonia.

Sempre su scala europea, si è assistito a una diminuzione del 33% dal 1990 al 2019 in termini di emissioni di CO₂; in particolare Italia, Bulgaria, Grecia e Romania le hanno ridotte notevolmente. Tale riduzione è da ricondursi principalmente alla scelta della materia prima utilizzata per la sintesi dell'idrogeno, necessario al processo Haber-Bosch: dalla gassificazione del carbone (processo che impiega vapore, ossigeno o aria, per ossidare parzialmente il carbone e ottenere come risultato del gas di sintesi), processo altamente inquinante, ci si è gradualmente spostati al gas naturale.

Come si è potuto notare dalle Figure Figura 2.1 e Figura 2.2, e dalla successiva analisi dei dati, l'ammoniaca è il composto chimico che inquina maggiormente nel panorama italiano ed europeo. È responsabile di più di un terzo delle emissioni totali di gas serra derivanti dall'industria chimica. Pertanto, nei prossimi capitoli, si svilupperà uno studio più approfondito di tale processo, analizzando quale sia la sezione più problematica, in termini sia di emissioni di gas serra, sia di consumo energetico.

3 Sintesi dell'ammoniaca

3.1. Ciclo dell'azoto

L'azoto è il gas maggiormente presente all'interno dell'atmosfera terrestre (circa il 78% in volume) ed è un componente chiave di aminoacidi essenziali, proteine, vitamine e DNA. Le piante sono in grado di assimilare l'azoto unicamente tramite l'assorbimento di sostanze come l'ammoniaca e i nitrati (prodotte da specifici batteri denominati azotofissatori) che sono convertite in forme organiche dalle stesse piante. In tal modo, l'azoto contenuto nelle piante passa agli animali che se ne nutrono e successivamente viene metabolizzato e restituito all'ambiente tramite le loro escrezioni, andando a costituire il cosiddetto "Ciclo dell'Azoto" (Butera, 2021). Nella Figura 3.1, è riportato uno schema esplicativo del "Ciclo dell'Azoto" a livello naturale.

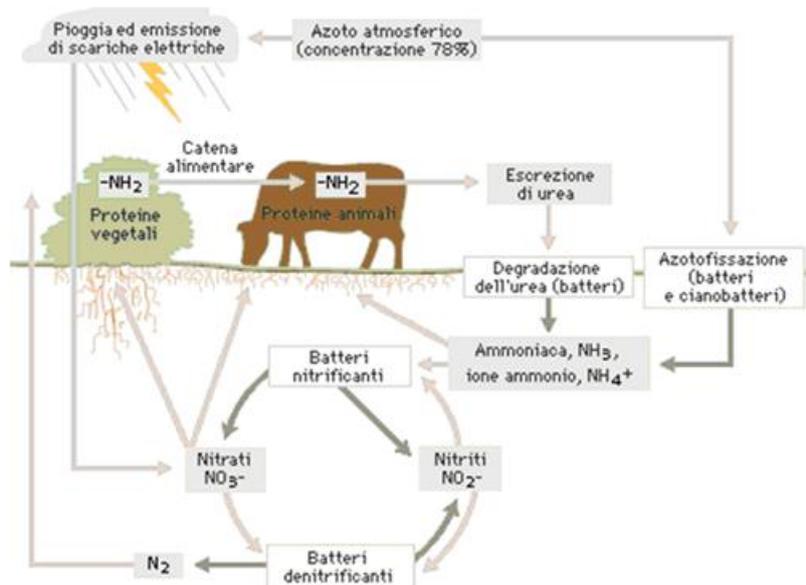


Figura 3.1 - Schema rappresentativo del "Ciclo dell'Azoto" [ILSA S.p.A.].

All'inizio del XX secolo, l'Uomo iniziò ad alterare questo ciclo naturale, sfruttando l'azoto gassoso prelevato dall'atmosfera al fine di creare fertilizzanti artificiali che aumentassero la produttività agricola, il che ha avuto, tuttavia, l'effetto di raddoppiare la produzione totale di azoto reattivo (*i.e.* composti chimici sintetizzati a partire dalla

molecola di N₂) rispetto alla quantità preindustriale prodotta dagli ecosistemi naturali (Erisman et al., 2015).

I fertilizzanti artificiali sono generalmente prodotti a partire dall'ammoniaca. È intuibile quindi, come tra l'ammoniaca e il cibo prodotto tramite agricoltura esista un legame pressoché indissolubile. L'aumento della popolazione mondiale porterà conseguentemente ad un aumento della domanda di ammoniaca, del 40% circa entro il 2050, passando da 185 Mt a circa 260 Mt di ammoniaca prodotta annualmente, come riportato all'interno del report *"Ammonia Technology Roadmap"* (International Energy Agency, 2021a).

I dati riportati nel Paragrafo 2.5 hanno evidenziato come l'ammoniaca sia il composto chimico più critico in termini di emissioni di gas climalteranti, sia in Italia che in Europa. Ampliando lo spettro di ricerca, nell'anno 2020, si può notare come la sola produzione di ammoniaca sia stata responsabile a livello mondiale dell'1.3% delle emissioni di CO₂ e del consumo del 2% di energia elettrica (International Energy Agency, 2021a).

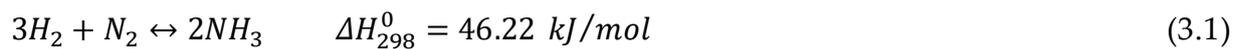
Le emissioni dirette di CO₂ derivanti dalla produzione di ammoniaca sono state pari a 450 Mt/y, mentre quelle indirette (causate principalmente dalla generazione dell'energia elettrica richiesta per alimentare il processo produttivo) sono state di 170 Mt/y. In conclusione, la sintesi dell'ammoniaca emette circa 2.4 tCO₂/tNH₃, il doppio rispetto a quella della produzione dell'acciaio e il triplo rispetto al cemento (International Energy Agency, 2021a).

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 comprendere appieno i principali punti critici e agire in maniera mirata per apportare i miglioramenti ove possibile.

3.2. Produzione dell'ammoniaca

Il processo maggiormente impiegato per la sintesi di ammoniaca è il processo Haber-Bosch, sviluppato durante la Prima Guerra Mondiale da due chimici tedeschi, Fritz Haber e Carl Bosch. Tale processo è in grado di fissare artificialmente l'azoto, e, ad oggi, più del 96% dell'ammoniaca è prodotta tramite questo metodo, utilizzando combustibili fossili come materie prime (International Energy Agency, 2021a).

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. Tuttavia, a tali temperature la cinetica di reazione è molto lenta, dal momento che l'energia di dissociazione dell'azoto è molto alta (941 kJ/mol). Pertanto, industrialmente, la reazione è condotta grazie all'utilizzo di un catalizzatore, attivo a temperature relativamente alte (> 400 °C). La pressione invece, se alta, favorisce la reazione giacché avviene con una diminuzione del numero di moli. La sintesi procede grazie alla seguente reazione:



L'energia richiesta dal processo è generata quasi completamente dalla reazione stessa. Essendo tale reazione esotermica, è possibile recuperare del calore; ciò nonostante, è necessario fornire un'esigua porzione di energia elettrica.

In condizioni operative normali, non tutto il quantitativo dei reagenti è portato a conversione completa, rendendo necessario l'utilizzo di un condensatore per la separazione dell'ammoniaca e il ricircolo dei reagenti.

La Figura 3.2 riporta uno schema semplificato del processo Haber-Bosch.

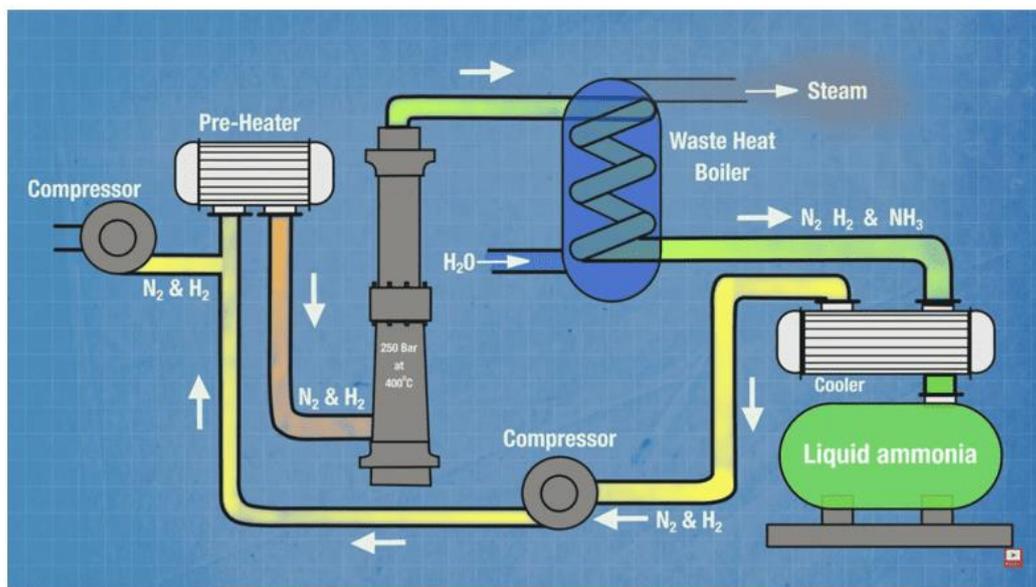


Figura 3.2 -Schema semplificato relativo al processo Haber-Bosch [Lima, 2022].

Sempre dalla Figura 3.2, si possono distinguere chiaramente il compressore, necessario per raggiungere le alte pressioni, e uno scambiatore adibito al preriscaldamento dei

reagenti. Segue il reattore e infine la sezione di separazione che sfrutta un condensatore per separare l'ammoniaca, ottenendo così un prodotto liquido.

In conclusione, analizzando unicamente il processo Haber-Bosch propriamente detto, esso non risulta particolarmente dannoso dal punto di vista ambientale, dal momento che le uniche emissioni di CO₂ sono generate indirettamente dall'utilizzo di energia elettrica per i compressori. Pertanto, seguirà l'analisi dei processi che producono i reagenti richiesti per la reazione di sintesi dell'ammoniaca, con l'obiettivo analogo di individuare le principali fonti di emissioni di gas serra.

3.3. Produzione dell'idrogeno

I due processi maggiormente impiegati per la produzione di idrogeno sono:

- *Reforming con vapore*, ove le materie prime comprendono il gas naturale o altri combustibili leggeri a base di carbonio, come il GPL (gas di petrolio liquefatto) e la nafta;
- *Ossidazione parziale*, ove le materie prime includono combustibili liquidi e il carbone, che non contiene idrogeno (se non in tracce). Pertanto, il carbone va incontro al processo di gassificazione che avviene attraverso reazione di pirolisi (*i.e.* decomposizione termica) e successive reazioni dei residui solidi con gas reattivi quali ossigeno e vapore acqueo (gas contenete l'idrogeno).

In base al tipo di processo scelto e in base alla materia prima utilizzata, vi è una notevole differenza in termini di CO₂ emessa e di energia richiesta.

Industrialmente, il metodo di sintesi di idrogeno più comune (72.5%) è il primo: in particolare, si distingue il cosiddetto *steam methane reforming* (SMR), il quale impiega il gas naturale come fonte da cui ricavare l'idrogeno. Segue poi l'ossidazione parziale del carbone (22.4%) e, infine, la restante parte si suddivide fra altri processi secondari (Industrial Efficiency Technology Database (IETD), 2018).

La domanda di energia termica per il processo basato sul gas naturale è di 28 GJ/t_{NH₃}, rispetto ai 36 GJ/t_{NH₃} richiesti per l'utilizzo del carbone.

Attualmente il Paese leader nella sintesi dell'ammoniaca è la Cina, dal momento che, a livello globale, ne produce il 30% del totale, pari a circa 55 Mt/y. Tale produzione, rende la Cina il maggior responsabile di emissioni di CO₂ collegate ad essa (45%): a maggior ragione, considerando che la produzione cinese si basa per l'85% sull'utilizzo di carbone (International Energy Agency, 2021a).

In questo lavoro di tesi, come processo per la produzione di idrogeno, sarà analizzato il *reforming* con vapore, trattandosi di quello più comunemente adottato a livello mondiale.

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. Inoltre, essa fornisce calore per produrre il vapore, che è utilizzato come reagente nella fase di *reforming*. Si noti che anche la conversione del gas, essendo esotermica, contribuisce a fornire il calore necessario per la produzione del vapore. La fornace utilizza come combustibile sia gas naturale, sia gas di processo, ovvero il residuo derivante dal processo di purificazione dell'idrogeno. In Figura 3.3 è presente uno schema a blocchi semplificato del processo.

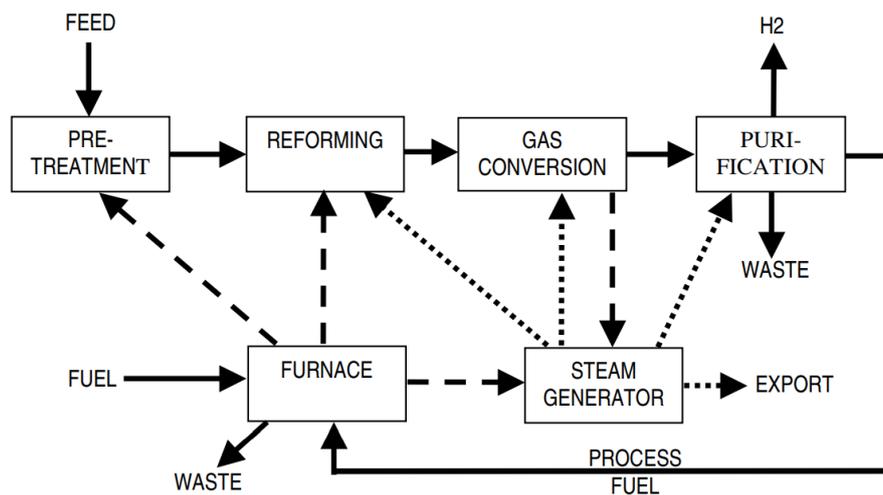


Figura 3.3 - Schema riassuntivo relativo al processo di *reforming* con vapore (SMR). Linea continua: portate materiali di processo; linea a puntini: portate materiali di vapore; linea spezzata: flussi termici [Molburg & Doctor, 2003].

Come si può notare dalla Figura 3.3, all'interno di tale impianto, è di fondamentale importanza la giusta integrazione del calore.

Il pretrattamento è utilizzato per la rimozione di eventuali tracce di zolfo, al fine di evitare la formazione di ossidi di zolfo (SO_x), velenosi per il catalizzatore del *reformer*.

Nello step di *reforming*, avviene la formazione del gas di sintesi (comunemente noto anche come *syngas*), grazie alla reazione riportata nell'Equazione $CH_4 + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO + 3H_2$ (3.2), che coinvolge metano e acqua allo stato vapore:



La reazione è endotermica, e dunque favorita ad alte temperature ($> 700 \text{ }^\circ\text{C}$). Data la sua natura, è quindi necessario fornire calore al sistema. Esso è fornito dall'esterno mediante scambio termico attraverso parete, in quanto i livelli di temperatura lo consentono. Infatti, per una temperatura del gas all'interno dei tubi tra i 700 e gli 800 $^\circ\text{C}$, la temperatura di parete esterna raggiunge i 900 - 1000 $^\circ\text{C}$, intervalli operativi in cui le leghe di Ni-Cr riescono ancora a resistere. La pressione, invece, presenta un effetto negativo sulla conversione del metano all'equilibrio, in quanto la reazione avviene con un aumento del numero di moli.

La composizione del gas in uscita dal *reformer* dipende dal rapporto molare H_2O/CH_4 (compreso in genere tra 2 e 5) in alimentazione: all'aumentare del rapporto aumenta la conversione di CH_4 . Ad ogni modo, non è necessario raggiungere la conversione totale di CH_4 , dal momento che è quasi completamente raggiunta negli stadi successivi.

Per facilitare la reazione, si utilizza un catalizzatore a base di nichel. Industrialmente, si impiega un reattore catalitico di tipo tubulare, i cui tubi sono attraversati all'interno dal gas naturale e riscaldati esternamente tramite l'ausilio dei fumi caldi in uscita dalla fornace. Lo scambio di calore avviene per radiazione e convezione. Il calore sensibile dei gas di combustione generati nella fornace è utilizzato per preriscaldare i gas di reazione e per generare vapore surriscaldato ad alta pressione.

Il *syngas* così ottenuto è ricco in H_2 e in CO ; pertanto, si sfrutta la reazione di *Water Gas Shift* (WGS) per aumentare la quantità di idrogeno presente nel gas (Equazione $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (3.3)).



La reazione è esotermica e quindi favorita a basse temperature, anche se è necessaria una temperatura elevata per ottenere un'adeguata velocità di reazione. Per ovviare questo problema, è prassi utilizzare un sistema di reattori a due stadi. Nella prima fase, è richiesta una temperatura elevata in ingresso, tipicamente 350 $^\circ\text{C}$, che aumenterà nel reattore a causa della natura esotermica della reazione. A questa temperatura, la reazione è promossa da un catalizzatore a basso costo a base di ferro e la conversione

è bassa. Nella seconda fase, il processo è portato ad una temperatura più bassa (190 - 210 °C) in modo tale da aumentare la concentrazione all'equilibrio di H_2 . Un catalizzatore a base di rame, più costoso, è utilizzato per raggiungere l'equilibrio a una velocità ammissibile (Molburg & Doctor, 2003). Entrambi i reattori sono a strati adiabatici con raffreddamenti intermedi.

A valle dei due reattori, si ottiene una corrente con alto contenuto di H_2 , ma anche di CO_2 in seguito alla reazione di WGS. Inoltre, è anche presente dell'acqua che, insieme alla CO_2 , è rimossa. Tradizionalmente, l'idrogeno è ricavato mediante *Pressure Swing Adsorption* (PSA), una tecnica che sfrutta setacci molecolari multipli ed è composta da quattro fasi: adsorbimento, depressurizzazione, rigenerazione, pressurizzazione. Nel processo, la corrente transita attraverso il letto del setaccio dove le impurità sono adsorbite selettivamente sotto pressione. Dopo che la fase di adsorbimento è completata, la rigenerazione è compiuta depressurizzando. Il letto è nuovamente pressurizzato per ripetere il processo di adsorbimento. I letti operano in sincronia per consentire la generazione continua di idrogeno (Zeochem, 2022). Grazie a questo step di purificazione, si ottiene una corrente di idrogeno pura al 99.99 %mol.

La produzione di idrogeno tramite il *reforming* con vapore è dannosa per l'ambiente; infatti, le emissioni di CO_2 sono di circa 9 kg_{CO_2}/kg_{H_2} (Sun & Elgowainy, 2019). Le emissioni derivano sia dalla combustione della fonte fossile (e.g., gas naturale), che ha lo scopo di fornire il calore richiesto dall'impianto, sia dalla conversione del gas naturale stesso in idrogeno. Il gas naturale in ingresso è suddiviso tra quello utilizzato come materia prima, circa il 60%, mentre la restante parte utilizzata come combustibile (International Energy Agency, 2021a).

L'impianto di SMR è responsabile dell'80%, circa, delle emissioni di CO_2 generate dall'intero processo di sintesi dell'ammoniaca (International Energy Agency, 2021a; Byun et al., 2022).

3.4. Produzione dell'azoto

La fonte di azoto richiesta per il processo Haber-Bosch è ricavata tramite il frazionamento dell'aria, dal quale si ottiene, inoltre, una corrente di ossigeno; alternativamente grazie all'utilizzo di un *reformer* secondario. Quest'ultimo è installato all'interno del convenzionale impianto di SMR a valle del *reformer* citato nel Paragrafo 3.3, qualora l'ossigeno non fosse un prodotto di interesse, con l'obiettivo di produrre e regolare la quantità di idrogeno e azoto gassosi.

Le reazioni nel *reformer* secondario avvengono all'interno di due reattori in serie: il primo, situato nella sezione superiore, è la zona di combustione, mentre il secondo, situato nella sezione inferiore, è la zona di catalisi nella quale è impiegato un catalizzatore al nichel a base di ossido di alluminio (Al_2O_3). Il gas di processo uscente dal *reformer* primario entra nel secondario attraverso la sezione superiore. L'aria è introdotta in camera di combustione, in cui l'ossigeno è bruciato: la reazione libera calore, aumentando la temperatura dei gas e ottenendo come prodotto azoto. Il gas parzialmente ossidato passa attraverso la zona di catalisi continuando la conversione del metano in idrogeno. Seguono poi i processi di purificazione per ottenere una corrente con il rapporto H_2/N_2 desiderato per la sintesi dell'ammoniaca (AL-Dhfeery & Jassem, 2012).

Dal momento che la corrente di ossigeno ricopre un ruolo chiave all'interno del presente lavoro di tesi, si è scelto di indagare più approfonditamente il processo che ricava l'azoto tramite il frazionamento dell'aria.

Sono diverse le tipologie di processo che sono adottate per separare l'azoto dall'aria, le quali possono essere classificate come processi criogenici (a bassa temperatura), processi di adsorbimento e separazione con membrane. Di questi, i processi criogenici rappresentano oltre il 90% della produzione mondiale di azoto (Bocker et al., 2013). La scelta della tecnologia di separazione per una particolare applicazione dipende dai requisiti specifici per l'uso del gas. Mentre la separazione criogenica può soddisfare quasi tutti i requisiti del prodotto, questo non è il caso per l'adsorbimento e le membrane che inoltre lavorano con portate di aria inferiori rispetto alla separazione criogenica.

Il frazionamento dell'aria ha inizio con la condensazione di parte di essa: è necessario, quindi, essere al di sotto del punto critico, che corrisponde ad una temperatura critica pari a $-140.5\text{ }^\circ\text{C}$ e ad una pressione critica di 37.7 bar. Pertanto, per raggiungere tali temperature estremamente al di sotto dello zero, si sfrutta o l'espansione isoentalpica tramite valvola di laminazione, grazie all'effetto Joule-Thomson, o un turbo espansore.

Il processo criogenico più semplice è quello che utilizza una singola colonna di frazionamento, ma esso produce come componenti a specifica unicamente azoto gassoso e una piccola quantità di azoto liquido. Dal momento che, all'interno del lavoro di tesi proposto, è necessario anche ottenere una corrente di ossigeno gassoso, si ricorrerà al processo che impiega due colonne. Il principio della rettifica a doppia colonna, denominato anche "processo Linde", 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. Per fornire una sufficiente velocità di scambio di flusso di calore, è richiesta una differenza di temperatura di almeno 2 °C (Bocker et al., 2013), dal momento che il calore prodotto dalla condensazione del reflusso della HPC è sfruttato dal ribollitore della LPC. Tale concetto si desume se si riportano gli andamenti della tensione di vapore di azoto e ossigeno, in funzione della temperatura (Figura 3.4).

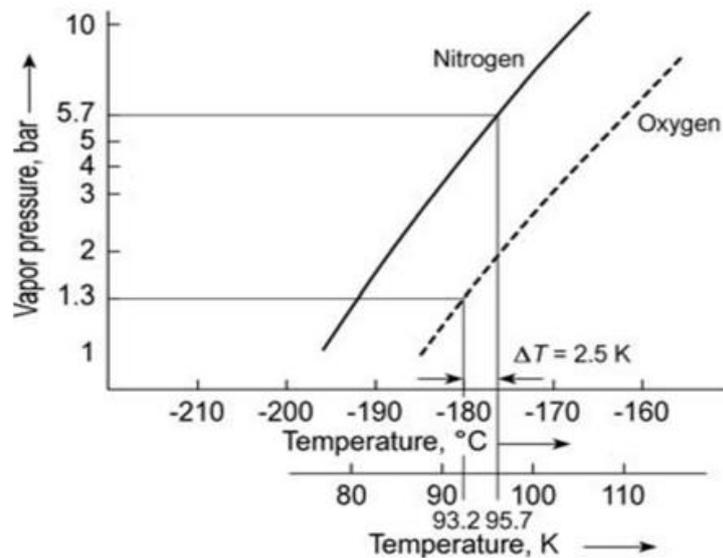


Figura 3.4 - La differenza di temperatura determina le pressioni operative delle colonne [Bocker et al., 2013].

Dal grafico riportato in Figura 3.4 si nota che per ottenere una differenza di temperatura tra l'azoto e l'ossigeno maggiore del minimo richiesto ($\Delta T = 2 \text{ °C}$) le pressioni devono essere diverse (5.7 e 1.3 bar). Ecco, dunque, il motivo per cui le due colonne operano a diverse pressioni. In Figura 3.5 è riportata questa particolare configurazione.

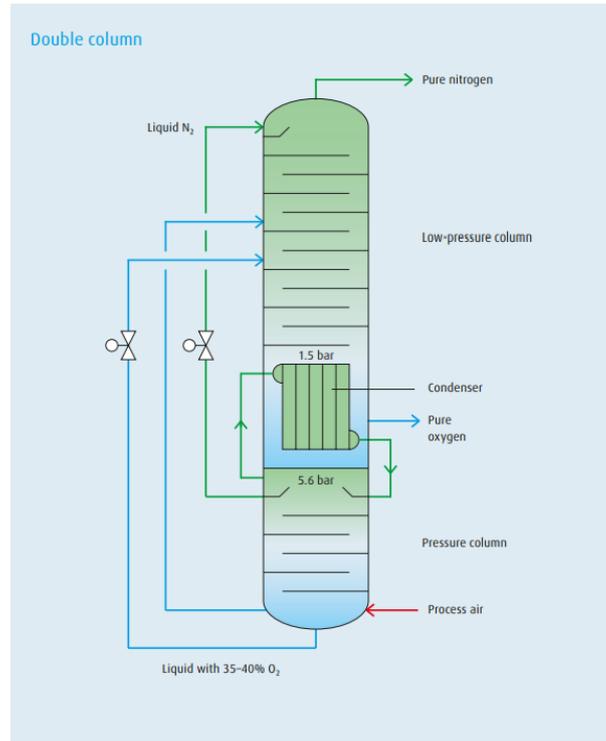


Figura 3.5 - Rappresentazione della doppia colonna Linde sovrapposta [Linde, 2019].

Il processo prevede che l'aria atmosferica sia filtrata, per eliminare eventuali impurità (e.g., polveri) e alimentata ad un compressore a tre stadi con raffreddamento intermedio. Una volta compressa, l'aria è divisa in due correnti, con portate massive diverse, e raffreddata grazie ai prodotti gassosi ottenuti dalle colonne di frazionamento (azoto e ossigeno gassosi). La corrente di portata maggiore è inviata alla colonna di distillazione ad alta pressione (HPC) dove avviene la separazione dell'azoto. La seconda corrente, invece, è espansa e poi inviata alla colonna di distillazione a bassa pressione (LPC). La portata ricca di azoto in uscita dalla testa dell'HPC è inizialmente condensata grazie allo scambio di calore con la corrente di ossigeno entrante nel ribollitore dell'LPC, e infine depressurizzata prima di essere inviata in cima all'LPC. Il prodotto liquido di fondo dell'HPC, ricco di ossigeno, è inviato anch'esso all'LPC dopo essere stato espanso isoentalpicamente attraverso una valvola di laminazione. Dall'LPC, otteniamo i due prodotti desiderati: la corrente uscente dalla testa, pura in azoto, e la corrente di coda, pura in ossigeno, entrambe in forma liquida. Il prodotto di taglio laterale, uscente dalla parte medio-superiore della colonna, è scartato, mentre quello estratto dalla zona medio-inferiore, è inviato alla colonna laterale (ArC, *argon column*) in cui l'argon è separato ad alta purezza dall'ossigeno (Aneke & Wang, 2015).

La Figura 3.6 riporta un tipico impianto per la liquefazione e separazione dell'aria.

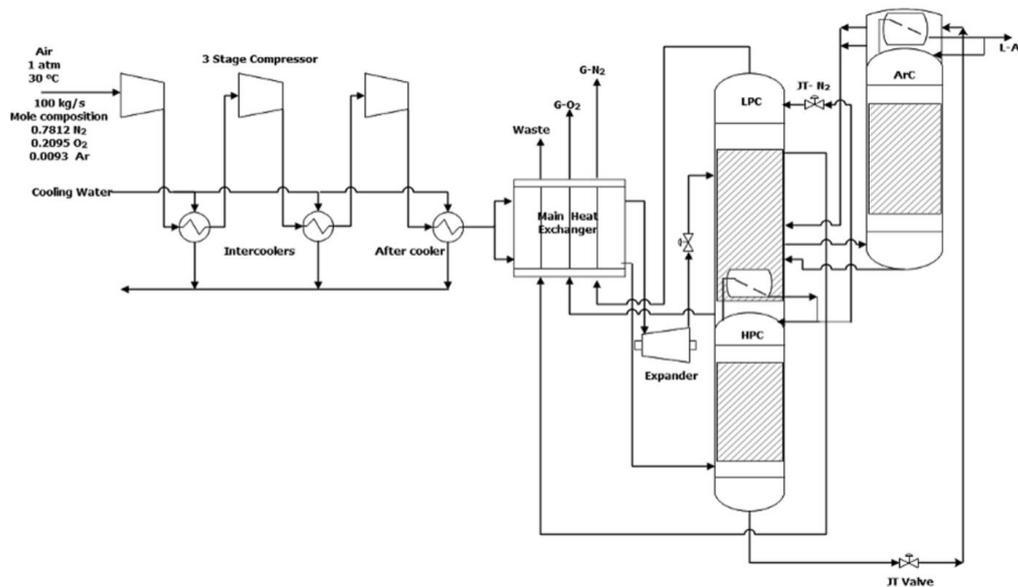


Figura 3.6 - Schema convenzionale dell'impianto ASU con tre stadi di compressione [Aneke & Wang, 2015].

Dato l'impiego di compressori, tale processo richiede un significativo utilizzo di energia elettrica. Infatti, il consumo relativo alla produzione di azoto è di circa 0.1 kWh/kg_{N₂}, mentre quello correlato alla produzione di ammoniaca è di 0.3 GJ/t_{NH₃} (Rouwenhorst et al., 2020). Le emissioni di gas serra generate da questo impianto 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} (Alleanza per il Clima Italia onlus, 2011).

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 dell'azoto e dell'idrogeno.

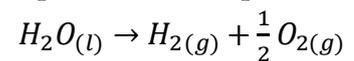
3.5. Nuove tecnologie per la sintesi di ammoniaca

Le tecnologie ad "impatto zero" che hanno come obiettivo la decarbonizzazione dell'industria dell'ammoniaca sono attualmente in fase di sviluppo. Alcune di esse sono pronte per essere implementate nell'industria già da oggi, altre hanno diversi ostacoli da superare prima di essere pienamente immesse sul mercato. Il futuro è incerto e fattori quali il ritmo dell'innovazione e la diminuzione dei costi tecnologici

possono influire sulla diffusione della tecnologia. In ogni caso, il raggiungimento di una riduzione delle emissioni nel settore dell'ammoniaca richiederà un massiccio spostamento degli investimenti verso tecnologie a emissioni zero.

3.5.1. Elettrolisi dell'acqua

Una tecnologia relativamente matura e particolarmente promettente è la produzione di idrogeno grazie all'elettrolisi dell'acqua, in cui è sfruttata l'energia elettrica per separare l'idrogeno e l'ossigeno all'interno di una cella elettrochimica. Tale cella è costituita da due elettrodi, anodo e catodo, in cui avvengono rispettivamente le reazioni di ossidazione e riduzione, e un elettrolita, in cui vi è il passaggio degli ioni. L'acqua pura non è adatta come elettrolita a causa della sua bassa conducibilità. Si utilizzano pertanto soluzioni acquose di idrossido di potassio (KOH) o di sodio (NaOH), cloruro di sodio (NaCl) e acido cloridrico (HCl). Il potenziale di cella da applicare, nel caso ideale, ai due elettrodi è di 1.2 V, ma dal momento che vi sono reazioni irreversibili che avvengono sulla superficie degli elettrodi, tale potenziale aumenta diventando pari a 1.4 V (Haussinger et al., 2012). Gli elettrolizzatori operano ad una temperatura media al di sotto di quella di ebollizione dell'acqua, quindi tra i 70 - 90 °C; la pressione invece è pari a quella atmosferica, anche se in alcune applicazioni può raggiungere i 30 bar. La reazione complessiva è riportata nell'Equazione



(3.4), dove al catodo avviene la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), mentre all'anodo quella dell'ossigeno (OER): per entrambe le reazioni è richiesto l'ausilio un catalizzatore, in modo tale da abbassare la sovra tensione agli elettrodi. Gli elettrolizzatori che sono impiegati industrialmente sono quelli alcalini (ACE), composti da un elettrolita liquido a base di una soluzione acquosa di idrossido di potassio al 20 - 40 wt%, e quelli a membrana polimerica (PEM).



Attraverso l'impiego di tale tecnologia e sfruttando le fonti rinnovabili per produrre e fornire l'energia elettrica all'impianto, è quindi possibile azzerare le emissioni di gas serra. Ad oggi, l'idrogeno ottenuto dall'elettrolisi dell'acqua non è in grado di soddisfare la richiesta per la sintesi dell'ammoniaca su scala industriale. L'elettrolizzatore più grande presente sul mercato è in grado di produrre 100 kg/h di idrogeno (HydrogenPro, 2022), valore che non raggiunge la richiesta, di almeno 5 t/h, necessaria per la produzione di 750 t/d di ammoniaca, impianto considerato di medie-piccole dimensioni (Thyssenkrupp Uhde, 2022).

3.5.2. Riduzione diretta dell'azoto

Una soluzione alternativa è rappresentata dalla riduzione diretta elettrocatalitica dell'azoto (NRR). È un processo a più fasi, che coinvolge sei protoni e sei elettroni, caratterizzato da una cinetica di reazione lenta, a causa dell'elevata energia di legame che l'azoto possiede. La reazione complessiva è riportata nell'Equazione $N_2 + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2NH_3$ $E^0 = -0.148 V$ vs RHE (3.5), in cui è anche indicato il potenziale standard da applicare ai due elettrodi per far avvenire la reazione, rispetto a un elettrodo di riferimento (RHE, elettrodo a idrogeno reversibile).



Nei liquidi, specialmente nelle soluzioni acquose, l'abbondanza di acqua si traduce in un'elettrolisi estremamente competitiva per l'idrogeno. In teoria, dato un elettrocatalizzatore altamente attivo, la NRR può procedere in una stretta regione di potenziali negativi senza indurre la riduzione dell'acqua a idrogeno, a qualsiasi condizione di pH. Di conseguenza, l'ammoniaca potrebbe essere generata soltanto a potenziali più negativi della riduzione dell'acqua. Uno dei problemi cardine di questa nuova tecnologia è trovare un materiale che funga da elettrocatalizzatore, in modo tale da favorire unicamente la reazione di riduzione di azoto. Quindi, mentre al catodo avviene la NRR, all'anodo, come nel caso dell'elettrolisi dell'acqua, procede la reazione di evoluzione dell'ossigeno, caratterizzata da alte sovra tensioni.

Attualmente la ricerca si sta concentrando su celle che possiedano un elettrolita liquido e che operino a temperatura ambiente (tecnologia già matura nel caso dell'acqua). Tuttavia, l'efficienza di Faraday è compresa tra l'1% e il 10%, e ciò rende questa tecnologia ben lontana da un possibile uso industriale (Li et al., 2020; Tavella et al., 2022).

3.5.3. Pirolisi del metano

La pirolisi del metano, nota anche come *cracking* del metano o "idrogeno turchese", è la scomposizione ad alta temperatura del metano in idrogeno gassoso e residuo carbonioso. Questo processo si presenta come una valida alternativa al più comune SMR, in quanto tutto il carbonio contenuto nel metano è catturato in forma solida anziché essere emesso come anidride carbonica. La pirolisi del metano richiede circa la metà dell'energia richiesta dal *reforming* con vapore per produrre la stessa quantità di idrogeno (Sanchez-Bastardo et al., 2021). Inoltre, il sottoprodotto solido di carbonio può essere venduto sul mercato come nero fumo.

Di seguito, si riportano le principali varianti della pirolisi del metano (Daliah, 2021):

- *Pirolisi al plasma.* La forma più matura di pirolisi del metano, la quale utilizza una torcia al plasma dove il gas pirolizza a temperature comprese tra 1000 °C (plasma freddo) e 2000 °C (plasma caldo). *Gazprom*, multinazionale russa, è l'unica società attualmente attiva in questo campo. La sua tecnologia al plasma freddo è supportata da un catalizzatore al nichel che permette di raggiungere efficienze di conversione del metano dell'80%, ma è ancora su scala di laboratorio.
- *Pirolisi termica.* In questo processo, il metano si dissocia in idrogeno e carbonio a temperature comprese tra 1000 °C e 1500 °C. La differenza, rispetto al processo summenzionato, si basa sul tipo di reattore utilizzato. Attualmente, tutte le piattaforme tecnologiche della pirolisi termica sono su scala di laboratorio e si stima che raggiungeranno una scala commerciale non prima del 2030.
- *Pirolisi catalitica.* Nella pirolisi catalitica, il metano si scinde in idrogeno e carbonio su un catalizzatore metallico, tipicamente a base di nichel o ferro, a temperature inferiori ai 1000 °C. Anche in questo caso, le tecnologie esistenti non sono ancora mature.

Nonostante le differenze, tutte le diverse tecnologie condividono sfide tecniche comuni: alte temperature di processo necessarie per ottenere alte conversioni, purezza dell'idrogeno gassoso e separazione del carbonio solido dalla fase gassosa per evitare l'avvelenamento/intasamento del catalizzatore (se presente) e il blocco del reattore.

Nel complesso, il panorama tecnologico della pirolisi del metano è frammentato tra le varie tecnologie, senza processi maturi. Inoltre, il mercato globale del nero fumo è oggi stimato essere di circa 15 Mt/y (Fairfield Market Research, 2021). Nel caso in cui tale quantitativo fosse prodotto attraverso la sola pirolisi del metano, ciò permetterebbe di conseguire una produzione di idrogeno di 6 Mt/y, ovvero soltanto il 7% circa della richiesta mondiale di idrogeno (International Energy Agency, 2021b). Pertanto, la diffusione della pirolisi del metano su scala globale porterebbe ad un crollo del mercato del nero fumo, rendendolo sostanzialmente un prodotto di bassissimo o nullo valore.

3.5.4. Gassificazione delle biomasse

Un'altra possibile alternativa per la produzione dell'idrogeno richiesto per la sintesi dell'ammoniaca è la gassificazione delle biomasse lignocellulosiche.

La gassificazione delle biomasse è un processo termochimico che decompone la materia biologica e produce *syngas*, il quale può essere utilizzato per alimentare il ciclo

Haber-Bosch. Un agente ossidante (*i.e.* aria o vapore) è utilizzato per ossidare parzialmente la biomassa solida e pressurizzare il sistema in modo che il gas prodotto possa essere convogliato all'utilizzatore finale (Frattini et al., 2016). La composizione della miscela gassosa dipende dal substrato biologico utilizzato come alimentazione in ingresso e dal modello di reattore (*i.e.* a corrente ascensionale, a turbolenza, letto fluido). Il *syngas* così ottenuto è una combinazione di diversi gas che richiede trattamenti di purificazione per produrre la miscela N_2/H_2 da fornire agli impianti di sintesi dell'ammoniaca.

Gli impianti di ammoniaca esistenti hanno solitamente capacità produttive molto elevate, che superano in genere le 1500 t_{NH_3}/d , arrivando anche a toccare valori di 3000 t_{NH_3}/d . Per essere competitivi, è necessario avere capacità produttive simili per gli impianti di ammoniaca a biomassa. Un tale livello di produzione richiederebbe all'incirca 2000 tonnellate di biomassa secca al giorno, il che pone requisiti elevati alla logistica e alla movimentazione della stessa (Andersson & Lundgren, 2014). Dal momento che la capacità di produzione è limitata dalla disponibilità della materia prima e dati gli alti costi di progetto, la gassificazione delle biomasse è una tecnologia non ancora diffusa, tantoché, ad oggi, non è in corso di realizzazione alcun impianto (International Energy Agency, 2021a).

3.5.5. Ammoniaca blu

L'ammoniaca è classificata come "blu" se l'idrogeno utilizzato per la sua sintesi è ricavato da materie prime fossili, come il gas naturale e il carbone, e l'anidride carbonica rilasciata è trattata con processi di CCUS, acronimo che sta per cattura, utilizzo e stoccaggio della CO_2 (*Carbon capture, utilization and storage*). Questo tipo di processo non è comunque in grado di rimuovere tutti i gas inquinanti prodotti; le efficienze di cattura, infatti, variano tra il 53% e il 90% (Howarth & Jacobson, 2021). Per condurre il procedimento di cattura dell'anidride carbonica è richiesta energia, e spesso essa è di natura elettrica, generata da fonti fossili. Ne consegue che la quasi totalità degli attuali impianti non fa alcuno sforzo nel catturare le emissioni indirette derivanti da tale generazione di energia (Howarth & Jacobson, 2021). L'installazione di questo tipo di soluzione, all'interno di un impianto di SMR, renderà il processo maggiormente ecosostenibile; di contro, però, porterà ad una diminuzione dell'efficienza energetica del 5% - 14% (Fondazione Eni Enrico Mattei, 2021) e inoltre ad un aumento dei costi del 10% - 25% (International Energy Agency, 2021a).

3.5.6. Ciclo di Allam

Una possibile alternativa per diminuire le emissioni di gas serra, derivanti direttamente dalla produzione di idrogeno e indirettamente dalla produzione di azoto, risiede in un nuovo ciclo termodinamico, che prende il nome di "Ciclo di Allam" (Allam et al., 2013). In questo nuovo processo, il gas naturale è bruciato con ossigeno all'interno di un combustore. L'effluente è una corrente composta da CO₂ e acqua ad alta temperatura e pressione, la quale, successivamente, è espansa in turbina generando energia elettrica. L'acqua presente nella corrente è in seguito separata all'interno di un condensatore, ottenendo così una corrente liquida, composta da acqua, e una gassosa, da CO₂. La corrente di CO₂ è compressa e raffreddata, portandola in condizioni supercritiche, e ricircolata al combustore in modo tale da mitigare la temperatura di reazione elevata. Un'esigua parte (3 - 5 wt%) della CO₂ utilizzata come fluido di lavoro è spurgata ma, essendo in condizioni supercritiche (e dunque con una densità simile alla fase liquida), è facilmente trasportabile per essere venduta, o pronta per essere stoccata. In conclusione, tale processo permette non solo di non emettere gas inquinanti, ma di ricavare anche correnti di acqua e CO₂ riutilizzabili in altre sezioni di impianto o in processi limitrofi o alternativamente vendibili.

L'idea che sta alla base di questo lavoro di tesi è quella di studiare e analizzare il Ciclo di Allam come una possibile tecnologia di cattura della CO₂, integrandolo ad un impianto convenzionale di ammoniaca, rendendola quindi una forma alternativa di "ammoniaca blu", e introducendo variazioni innovative ai lavori presenti attualmente in letteratura. Il modo in cui tali modifiche saranno analizzate e implementate è approfondito in dettaglio nel seguente capitolo.

4 Decarbonizzazione della produzione di ammoniaca tramite il Ciclo di Allam

4.1. Introduzione al Ciclo di Allam

Le centrali a gas convenzionali per la produzione di energia elettrica bruciano fonti fossili ed aria sfruttando due cicli termodinamici tra loro integrati. Il primo di essi è il "Ciclo di Brayton-Joule", in cui l'aria è compressa e utilizzata come comburente: i gas esausti, derivanti dalla camera di combustione, vengono dunque espansi in una turbina a gas per la produzione di energia elettrica. Il secondo è invece noto come il "Ciclo di Rankine", il quale, sfruttando i gas esausti uscenti dalla turbina del primo ciclo summenzionato, vaporizza una corrente d'acqua al fine di alimentare una turbina a vapore. L'unione di questi due processi prende il nome di "Ciclo Combinato" (Figura 4.1).

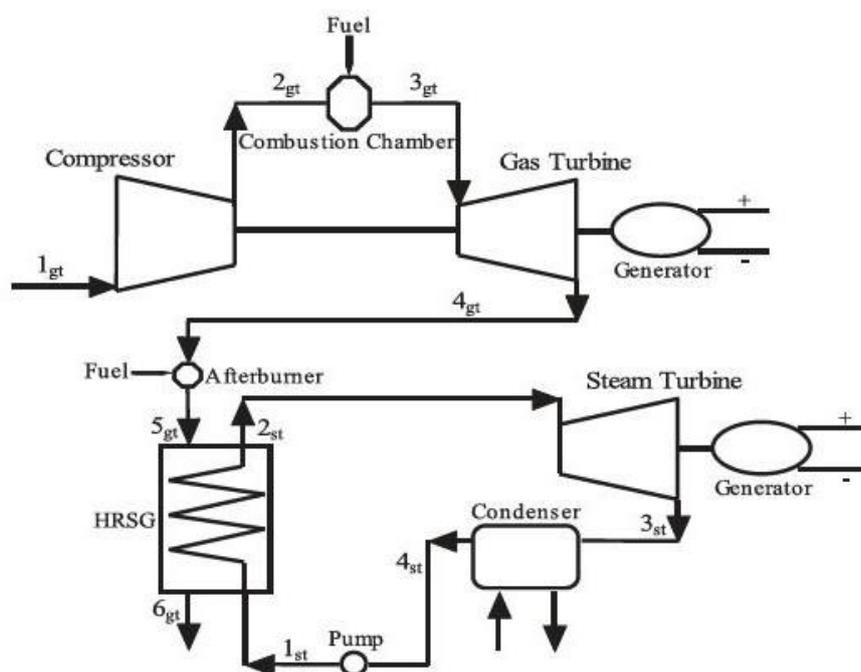


Figura 4.1 - Schema semplificato di un Ciclo Combinato [Almajali & Quran, 2021].

A differenza del Ciclo Brayton-Joule, il Ciclo Rankine opera a temperature più basse, come si può notare in Figura 4.2, e trattasi di un ciclo chiuso.

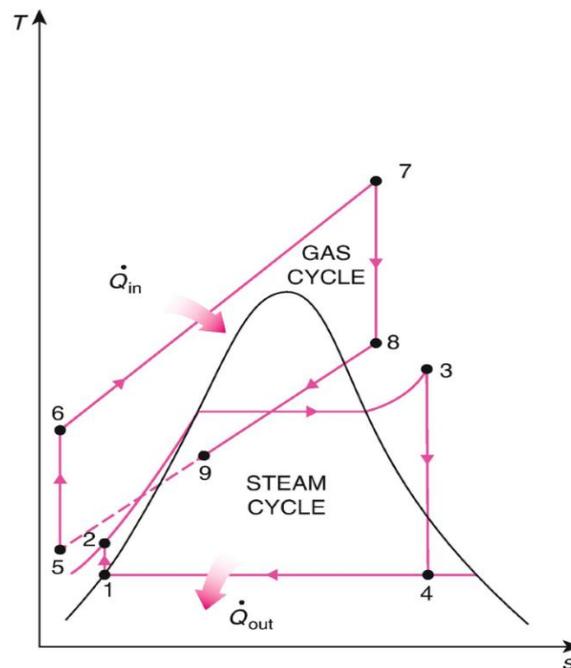


Figura 4.2 - Rappresentazione di un classico Ciclo Combinato su un diagramma T-s [Zohuri & McDaniel, 2019].

Dal momento che l'aria utilizzata nella reazione di combustione è composta per il 78% circa in volume da azoto, i sottoprodotti principali sono ossidi di azoto e anidride carbonica.

Un sistema convenzionale di cattura delle emissioni carboniose è il lavaggio con ammine applicato ai gas uscenti dallo scambiatore di calore (presente in Figura 4.1). Trattasi di un processo che permette di catturare l'anidride carbonica da portate gassose tramite assorbimento chimico, purificarla, e infine comprimerla in modo tale da essere stoccata. Tali operazioni richiedono apparecchiature costose e portano al consumo di energia e di conseguenza, possono abbattersi sulle prestazioni economiche di una centrale elettrica (WRAL TechWire, 2018). L'aumento del costo delle apparecchiature e quello relativo al consumo di elettricità sono circa pari al 120% ed al 42%, rispettivamente, rispetto ad un impianto convenzionale senza alcuna tecnologia di cattura di CO₂ (International Energy Agency, 2012). Il Ciclo di Allam si pone l'obiettivo di rivoluzionare completamente la produzione di energia elettrica a partire da fonti fossili: il motivo principale, come citato nel capitolo precedente, risiede nell'impiego di anidride carbonica come fluido di lavoro.

Il Ciclo di Allam-Fetvedt, in breve Ciclo di Allam, fu ideato nel 2013 (Allam et al., 2013). Le figure chiave che ne hanno permesso l'ideazione e lo sviluppo sono: l'ingegnere inglese Rodney John Allam, l'ingegnere americano Jeremy Eron Fetvedt, lo scienziato americano Miles R. Palmer ed infine l'imprenditore americano G. William Brown. Questo ciclo è stato riconosciuto dall'Istituto di Tecnologia del Massachusetts (MIT) come una delle dieci "*breakthrough technologies*" del 2018 (MIT, 2018) e definito da Forbes come "*game changer*" (Forbes, 2019). Il brevetto del Ciclo di Allam è attualmente posseduto da NET Power, con sede nel polo tecnologico di Durham, Carolina del nord. Tra i principali investitori figurano: Exelon Corporation, società energetica americana; McDermott International, fornitore globale di soluzioni ingegneristiche ed edili per l'industria energetica; 8 Rivers Capital, fornitore di soluzioni a zero emissioni, nonché primo investitore; Oxy Low Carbon Ventures (OLCV), società energetica internazionale. Recentemente anche Baker Hughes, azienda nel campo dei servizi petroliferi, ha deciso di investire in tale tecnologia (WRAL TechWire, 2022).

La fattibilità di questo nuovo ciclo a zero emissioni è stata dimostrata dalla costruzione, nel maggio 2018, di un impianto pilota da 50 MW_{el} alimentato a gas naturale a La Porte, Texas. Attualmente, l'obiettivo di NET Power è quello di portare a compimento un impianto che possa produrre 300 MW_{el}.

Nel Ciclo di Allam convenzionale (Figura 4.3) 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 senza degradare le prestazioni economiche del sistema di generazione di energia (WRAL TechWire, 2018). Il ciclo sfrutta le particolari proprietà termodinamiche dell'anidride carbonica, in condizioni supercritiche, come fluido di lavoro. Infatti, essa è caratterizzata da una più bassa viscosità e più alta densità rispetto al vapore acqueo comunemente impiegato nei cicli termodinamici, andando così a diminuire le perdite di carico dell'impianto. Questo sistema raggiunge efficienze elevate e non richiede apparecchiature, processi o costi aggiuntivi per catturare, purificare e comprimere la CO₂ prodotta. Le apparecchiature più importanti che rendono possibile tale ciclo sono: il combustore, la turbina e il recuperatore.

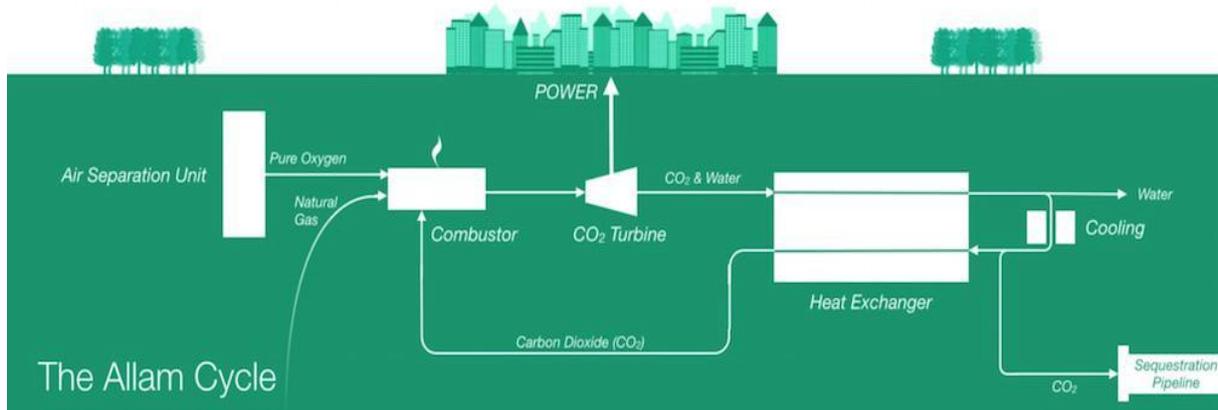


Figura 4.3 - Schema semplificato del Ciclo di Allam [Forbes, 2019].

4.2. Analisi delle apparecchiature

4.2.1. Combustore

Il combustore utilizzato nell'impianto pilota in Texas è stato progettato dall'azienda multinazionale giapponese Toshiba Corporation: trattasi di una camera di combustione con raffreddamento per traspirazione che può vantare una progettazione meccanica dettagliata tale da consentirle di resistere ad alti valori di pressione (300 - 400 bar) (Allam et al., 2013). Nel processo di raffreddamento per traspirazione (Figura 4.4), il fluido refrigerante è alimentato attraverso una matrice porosa, formando un film sottile (*film layer*) sulla superficie, riducendo la temperatura di quest'ultima (Kilic, 2018). Come fluido refrigerante nel Ciclo di Allam si utilizza la corrente di ricircolo contenente CO₂, in modo da raggiungere una temperatura di uscita dei gas esausti compresa tra i 500 e i 1400 °C (Allam et al., 2013). La matrice porosa può essere costituita da materiale ceramico, leghe di nichel, ossido di alluminio e leghe di zirconio.

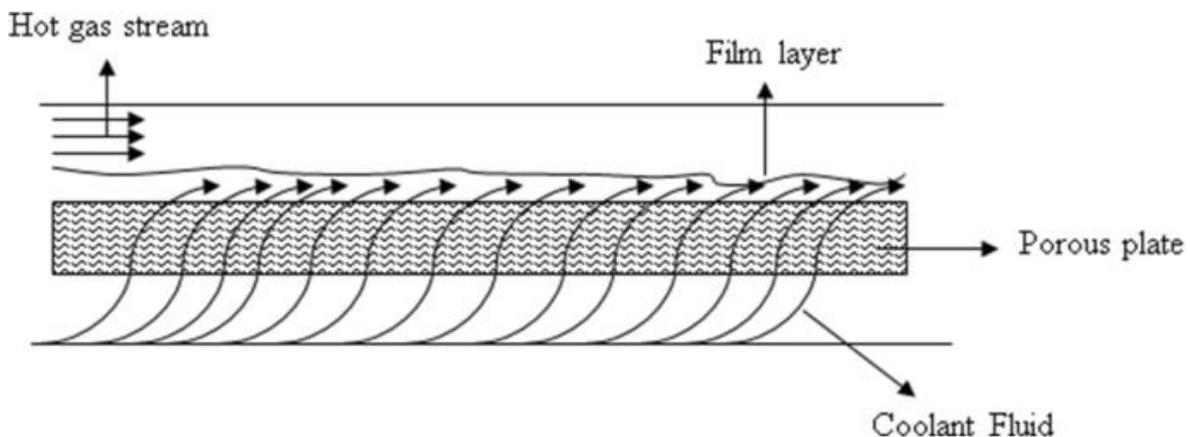


Figura 4.4 - Funzionamento del raffreddamento per traspirazione [Kilic, 2018].

4.2.2. Turbina

Analogamente al combustore, anche la turbina utilizzata all'interno dell'impianto pilota in Texas è stata sviluppata dalla compagnia Toshiba Corporation, integrando tecnologie che si possono ritrovare sia nelle turbine a gas che in quelle a vapore: ciò le consente di essere impiegata in presenza di elevate temperature e pressioni in ingresso.

Più precisamente, per far fronte alle alte temperature, si utilizzano due tecnologie incorporate da tempo nelle turbine a gas: il cosiddetto "raffreddamento a film", una tecnica con cui viene insufflata aria all'interno di fori presenti nella turbina in modo da proteggerla dalle elevate temperature (G. Zhang et al., 2022), e rivestimenti termici, solitamente utilizzati per il rotore, le pale mobili e le lame fisse. Essi sono generalmente costituiti da materiali (*e.g.*, ossido di zirconio stabilizzato con ittrio, YSZ) che possono raggiungere temperature di circa 1400 °C (U.S. Department of Energy, 2022).

Per resistere all'elevata pressione in ingresso, invece, si utilizza una struttura a doppio guscio, costituita da diversi involucri interni e da uno esterno: un espediente a cui sono già solite ricorrere le turbine a vapore convenzionali. La tecnologia di raffreddamento consente di progettare l'involucro esterno, ed il primo strato interno, utilizzando acciai con aggiunta di cromo, molibdeno e vanadio (CrMoV). Leghe a base di nichel sono invece utilizzate per il secondo involucro interno, che racchiude l'area di scarico, in cui le temperature superano i 700 °C e il raffreddamento è dunque applicato sulla superficie esterna. Per quanto riguarda il rotore, sono utilizzati due diversi tipi di materiale: la parte centrale, in leghe di nichel; le estremità, in acciaio CrMoV (Allam et al., 2013).

Generalmente, la turbina espande i gas uscenti dal combustore portandoli da una pressione di 300 - 400 bar ad una di circa 30 - 60 bar (Allam et al., 2013).

4.2.3. Recuperatore

La costruzione dello scambiatore di calore multi-flusso (il "recuperatore") utilizzato nell'impianto pilota in Texas è stata affidata alla compagnia britannica Heatric, divisione dell'azienda Meggitt Limited (UK), leader mondiale nella produzione di scambiatori di calore a diffusione. Il recuperatore deve essere in grado di resistere ad alte pressioni e temperature, massimizzando il recupero del calore dalla corrente uscente della turbina, che in genere ha una temperatura tra i 700 - 800 °C (Allam et al., 2013). Essa ha l'obiettivo di scaldare la corrente di ricircolo di CO₂ da 50 °C, temperatura richiesta per la separazione dell'acqua, fino a raggiungere alte temperature, per alimentarla nuovamente al combustore; pertanto, è necessario

lavorare con elevate superfici specifiche di scambio. Lo scambiatore prodotto da Heatric sfrutta la saldatura per diffusione (tecnica in grado di saldare metalli simili o dissimili senza l'uso di materiali d'apporto) ed è formato da acciaio inossidabile e leghe di nichel (Allam et al., 2013).

4.3. 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), a una fornace generando un flusso di gas caldi impiegati per fornire il calore richiesto dalle reazioni che avvengono nel processo. La corrente gassosa, in seguito, è dispersa in atmosfera causando emissioni di gas serra (*e.g.*, CO₂ e CH₄). Per evitare tali emissioni, si è scelto di inviare direttamente i 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. Ciò è dovuto al fatto che la corrente di coda contiene dei residui di metano non convertito (12 mol%) dalle reazioni nella sezione SMR, e di idrogeno non separato (25 mol%) dalla PSA, il quale possiede un potere calorifico inferiore (*Lower Heating Value*, LHV) maggiore rispetto a quello del metano (120 MJ/kg rispetto ai 50 MJ/kg del metano).

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, il cui azoto è 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. Ciò è dovuto al fatto che il rapporto stechiometrico tra ossigeno e idrogeno è minore rispetto a quello tra ossigeno e metano (O₂/H₂=0.5 vs. O₂/CH₄=2). Le proposte di processo summenzionate rappresentano una innovazione dal punto di vista della letteratura presente per il Ciclo di Allam integrato all'impianto Haber-Bosch (Wang et al., 2021; Byun et al., 2022).

I gas uscenti dal combustore sono espansi in turbina e, prima del raffreddamento nel recuperatore, essendo ad alta temperatura, forniscono tutto il calore necessario alle apparecchiature presenti nella sezione SMR, eliminando definitivamente la fornace aggiuntiva.

Il ciclo non necessita di acqua per il suo funzionamento, escludendo quella utilizzata come fluido refrigerante negli scambiatori di calore, ma al contrario la produce a seguito delle reazioni di combustione. Questa quantità è tale da poter soddisfare una parte del vapore richiesta dalla sezione SMR, riducendone il consumo di acqua.

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 4.5 si riporta un diagramma a blocchi che rappresenta l'integrazione di tutti e tre i processi (SMR, ASU e Ciclo di Allam):

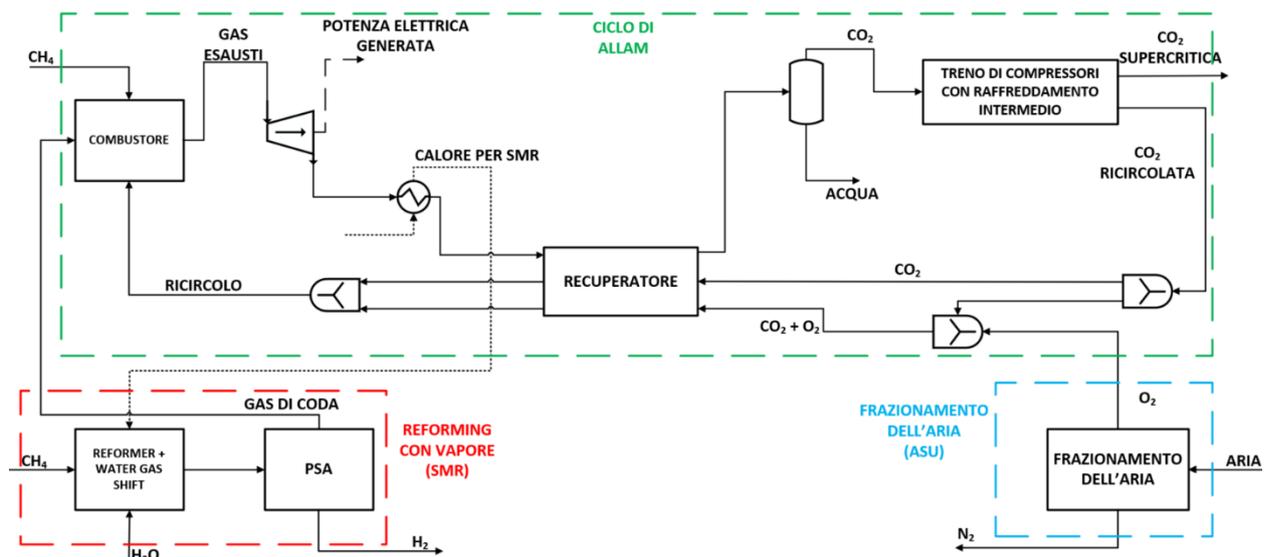


Figura 4.5 - Diagramma a blocchi esplicativo dell'integrazione tra la produzione ammoniacale (sezioni ASU e SMR) e Ciclo di Allam. Il riquadro verde racchiude il Ciclo di Allam, il rosso la sezione di reforming con vapore e il blu la sezione di frazionamento dell'aria. Le linee piene si riferiscono alle portate materiali; le linee a puntini si riferiscono ai flussi termici; le linee spezzate si riferiscono alla potenza elettrica.

A fronte di queste innovazioni, il funzionamento delle apparecchiature presenti nel Ciclo di Allam e nelle sezioni di SMR e ASU rimane il medesimo di quello descritto precedentemente. L'integrazione dei processi è analizzata nel dettaglio, nel paragrafo successivo, tramite l'utilizzo di simulatori di processo.

4.4. Simulazione di processo e analisi dei risultati

Per dimostrare la fattibilità dell'integrazione proposta si è scelto di effettuare delle simulazioni di processo con UniSim® Design R491 (2022), commercializzato dalla compagnia statunitense Honeywell, software di simulazione di processo. La sezione

relativa al processo Haber-Bosch “propriamente detto” (vedasi Figura 3.2) non è stata simulata in quanto, dall’analisi effettuata nei capitoli precedenti sulle modalità di produzione dell’ammoniaca, i processi maggiormente inquinanti sono quelli delle materie prime. In virtù di ciò, si è scelto di simulare esclusivamente le sezioni di SMR e ASU e la loro successiva integrazione con il Ciclo di Allam; tutte le simulazioni sono state effettuate in condizioni stazionarie e utilizzando come modello termodinamico l’equazione di stato di Peng-Robinson (Wang et al., 2021).

Nei sottoparagrafi del Paragrafo 4.4 seguirà una spiegazione dettagliata delle simulazioni svolte, comprensive di schemi di processo e tabelle riassuntive. Per evitare confusione nei riguardi delle apparecchiature comuni presenti nelle diverse sezioni, si è scelto di inserire accanto al loro nome una lettera di riconoscimento: “a” per l’SMR; “b” per l’ASU; “c” per il Ciclo di Allam.

4.4.1. Simulazione: *reforming* con vapore (SMR)

Il modello sviluppato si basa sui lavori di: Soltani et al. (2014) e Bassani et al. (2020), entrambi svolti sulla scia di una pubblicazione del Dipartimento di Energia statunitense (Molburg & Doctor, 2003). Lo schema del processo, estrapolato da UniSim® Desing R491, è presentato in Figura 4.6.

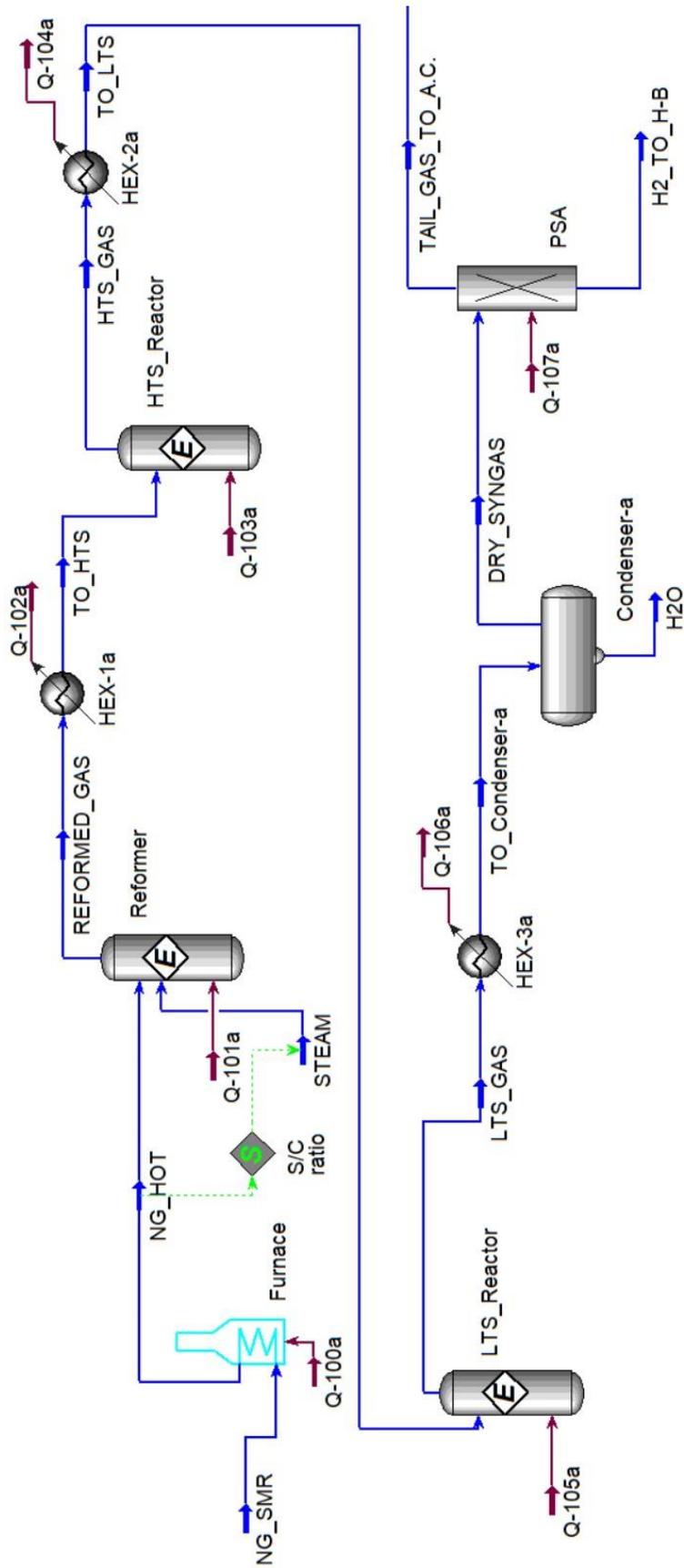


Figura 4.6 - Schema della simulazione relativa al processo di reforming con vapore (SMR).

Per maggiore semplicità, in questo studio si assume che il gas naturale alimentato al processo (*NG_SMR*) sia metano puro. Come specificato nel Paragrafo 3.4 l'impiego di un *reformer* secondario è superfluo dal momento che è necessario ottenere una corrente di ossigeno da alimentare al Ciclo di Allam; pertanto, come riportato in Molburg e Doctor (2003) esso non sarà simulato. Nel *reformer* primario, assumendo un rapporto molare H_2O/CH_4 pari a 4, un *syngas* contenente H_2 e CO (*REFORMED_GAS*) è prodotto dalla reazione tra metano e vapore (Equazione $CH_4 + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO + 3H_2$ (4.1)). Successivamente sono presenti due reattori per la reazione di *Water Gas Shift* (WGS): uno ad alta temperatura (*HTS_Reactor*) e l'altro a bassa temperatura (*LTS_Reactor*), che convertono il monossido di carbonio prodotto nel *reformer* in anidride carbonica e idrogeno (Equazione $CO + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (4.2)).



Il *syngas* prodotto è raffreddato prima di entrare nei reattori *HTS* e *LTS* dal momento che, data l'esotermicità della WGS, il processo è favorito a temperature più basse. Il flusso gassoso in uscita dai reattori (*LTS_GAS*) è costituito da H_2 , CO , CO_2 , H_2O e dal metano rimanente. Dopo la separazione e la rimozione dell'acqua per mezzo di un condensatore, la corrente rimanente (*DRY_SYNGAS*) entra nell'unità di purificazione dell'idrogeno (*PSA*) da cui si ottiene una corrente di idrogeno, destinata all'Haber-Bosch, e una di coda, destinata al combustore del Ciclo di Allam. Quest'ultima apparecchiatura è simulata come se fosse un semplice separatore di componenti, a causa della natura complicata dei processi di purificazione.

Si effettuano le seguenti assunzioni per la progettazione del modello:

- la *pressure swing adsorption* è in grado di separare il 90 mol% dell'idrogeno con una purezza del 100% circa (Zeochem, 2022);
- il *reformer* e i due reattori *HTS* e *LTS* sono simulati come "reattori all'equilibrio" (*equilibrium reactor*): trattasi di un modello semplificato in cui si considerano solo le reazioni di equilibrio specificate dall'utente, ottenendo come risultato delle correnti in equilibrio termodinamico.

In totale, sono state eseguite quattro diverse simulazioni variando esclusivamente la portata di gas naturale in ingresso alla sezione *SMR* in modo tale da ottenere l'idrogeno richiesto per la produzione di 750, 1000, 2000 e 3000 t/d di ammoniaca, classici valori di produttività da impianti convenzionali per la sintesi di ammoniaca (American Institute of Chemical Engineers (AIChE), 2016).

In Tabella 4.1 si riportano i dati relativi alla simulazione del processo da 1000 t/d di ammoniaca.

Tabella 4.1 - Correnti principali relative al processo di reforming con vapore (SMR) per una produzione equivalente di 1000 t/d di NH₃.

Portata materiale	Condizioni operative			Composizione molare [n/n%]				
	m [t/h]	T [°C]	P [bar]	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O
NG_SMR	19.5	38.0	30.0	100%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
REFORMED_GAS	107.3	815.0	19.5	2.4%	6.0%	6.5%	43.7%	41.3%
HTS_GAS	107.3	428.0	18.0	2.4%	10.9%	1.6%	48.6%	36.4%
LTS_GAS	107.3	213.0	17.0	2.4%	12.5%	0.1%	50.1%	34.9%
DRY_SYNGAS	56.5	38.0	16.6	3.7%	19.0%	0.2%	76.7%	0.4%
H2_TO_H-B	7.4	38	1.6	0.0%	0.0%	0.0%	100%	0.0%
TAIL_GAS_TO_A.C.	49.1	38	1	11.9%	61.4%	0.5%	24.8%	1.4%

I principali risultati ottenuti dalle simulazioni sono riassunti in Tabella 4.2. Per ogni scenario, sono evidenziate le correnti in uscita alla sezione (*i.e.* H₂ prodotto e Gas di coda, rispettivamente H₂_TO_H-B e TAIL_GAS_TO_A.C. in Figura 4.6), il consumo di acqua e la potenza termica richiesta dalla fornace e dai reattori.

Tabella 4.2 - Risultati relativi alla sezione di reforming con vapore (SMR) per varie potenzialità di impianto (750 - 3000 t/d NH₃).

NH ₃ [t/d]	H ₂ prodotto [t/h]	Gas di coda [t/h]	H ₂ O richiesta [t/h]	W-SMR [MW _{th}]
750	5.5	36.8	65.8	118.3
1000	7.4	49.1	87.7	157.7
2000	14.8	98.1	175.5	315.4
3000	22.2	147.2	263.2	473.1

Dalla Tabella 4.2 si evince come ogni valore dei dati riportati scala perfettamente con la capacità produttiva dell'impianto: i rapporti reciproci tra la corrente materiale di ammoniaca e gli altri dati rimangono costanti ad ogni scenario indagato.

Per una corretta integrazione tra il Ciclo di Allam e la sezione SMR, nei quattro casi presi in esame, è necessario che la corrente gassosa uscente dalla turbina del ciclo soddisfi la richiesta di potenza termica, indicata con $W-SMR$, delle apparecchiature summenzionate, i cui valori totali sono riportati in Tabella 4.2. Si noti inoltre che, ad una tonnellata di idrogeno, corrisponde una produzione di circa sette tonnellate di gas di coda, da destinare al Ciclo di Allam.

4.4.2. Simulazione: frazionamento dell'aria (ASU)

La simulazione e verifica del processo di frazionamento dell'aria sono basate principalmente sui lavori di Ebrahimi et al. (2015), Haseli & Sifat (2021) e Bucsa et al. (2022). Lo schema del processo è riportato in Figura 4.7:

Come già spiegato nel capitolo precedente, l'aria in ingresso (*FEED_AIR*), a temperatura ambiente e pressione atmosferica, è alimentata a un treno di compressione, con raffreddamento intermedio, a tre stadi. A valle del secondo scambiatore di calore (*HEX-2b*), la corrente è divisa in due, mediante un separatore (*Splitter-1b*), in modo da migliorare l'efficienza del processo di raffreddamento criogenico nel primo scambiatore di calore multi-flusso (*MHEX-1b*), ove entrambe le correnti di aria vengono preraffreddate per mezzo dello scambio di calore con le portate in uscita di ossigeno e di azoto. Successivamente, l'aria entra nella colonna ad alta pressione (*HPC*, da 50 piatti) dove avviene la prima distillazione. La corrente di testa, composta per il 98 mol% di azoto, è condensata in modo tale da fornire calore al ribollitore dell'*LPC*. Le correnti in uscita dalla testa e dalla coda dell'*HPC* sono raffreddate attraverso un secondo scambiatore di calore multi-flusso (*MHEX-2b*) utilizzando l'azoto ad alta purezza prodotto nella seconda colonna, a bassa pressione (*LPC*, da 60 piatti): inoltre, tra l'*MHEX-2b* e la *LPC* sono poste due valvole (*Valve-2b* e *Valve-3b*) per regolarne la pressione. L'ossigeno liquido, ottenuto dal fondo della *LPC*, è pompato all'*MHEX-1b* e riscaldato. L'azoto, prodotto di testa della *LPC*, è invece riscaldato in due fasi per raggiungere le condizioni ambientali.

Per simulare la colonna Linde, si è optato di utilizzare una configurazione composta da due colonne distinte, accoppiando il calore generato dal condensatore della *HPC* con quello richiesto dal ribollitore della *LPC*. Si è scelto, inoltre, di non simulare la colonna per il recupero dell'argon, in quanto processo che oltrepassa i limiti di indagine del presente elaborato.

La simulazione del processo quantifica un ammontare di azoto in linea con gli impianti di frazionamento dell'aria (ASU) esistenti di medio-larga scala (X. Zhang et al., 2014; Fortune, 2022) ed è in grado di soddisfare la produzione di ammoniaca in tutte le casistiche indagate (vedasi Tabella 4.3); pertanto, si è scelto di simulare la sezione ASU un'unica volta e i risultati ottenuti non variano con la capacità produttiva.

Tabella 4.3 - Correnti principali relative alla sezione di frazionamento dell'aria (ASU).

Portata materiale	Condizioni operative			Composizione molare [n/n%]		
	\dot{m} [t/h]	T [°C]	P [bar]	N ₂	O ₂	Ar
FEED_AIR	360.0	25.0	1.0	78.0%	21.0%	1.0%
TO_Splitter-1b	360.0	30.0	6.6	78.0%	21.0%	1.0%
HPC_FEED-1	115.2	-173.0	6.6	78.0%	21.0%	1.0%
HPC_FEED-2	244.8	-164.1	6.5	78.0%	21.0%	1.0%
LPC_FEED-1	212.1	-192.7	1.0	64.2%	35.0%	0.8%
LPC_FEED-2	147.9	-195.5	1.0	98.0%	1.9%	0.1%
O2_TO_A.C.	79.4	0.1	4.7	0.0%	99.3%	0.7%
N2_TO_H-B	280.6	27.0	1.0	98.0%	1.5%	0.5%

Dall'analisi dei risultati si ricava che per poter operare la sezione in esame è richiesta una potenza elettrica pari a 27.1 MW_{el}. Rapportando tale dato rispetto alla quantità di ossigeno prodotta (O2_TO_A.C.), si ottiene il lavoro specifico, pari a 1.31 MJ/kg_{O2}, e in linea con i valori trovati in letteratura, compresi tra 1.30 e 1.39 MJ/kg_{O2} (Bucsa et al., 2022).

4.4.3. Simulazione del Ciclo di Allam

La simulazione è stata effettuata tenendo conto dei dati tecnici e delle condizioni operative riportate nei lavori di Allam et al. (2013), Mancuso et al. (2015) e Wang et al. (2021). Lo schema della simulazione è presentato in Figura 4.8.

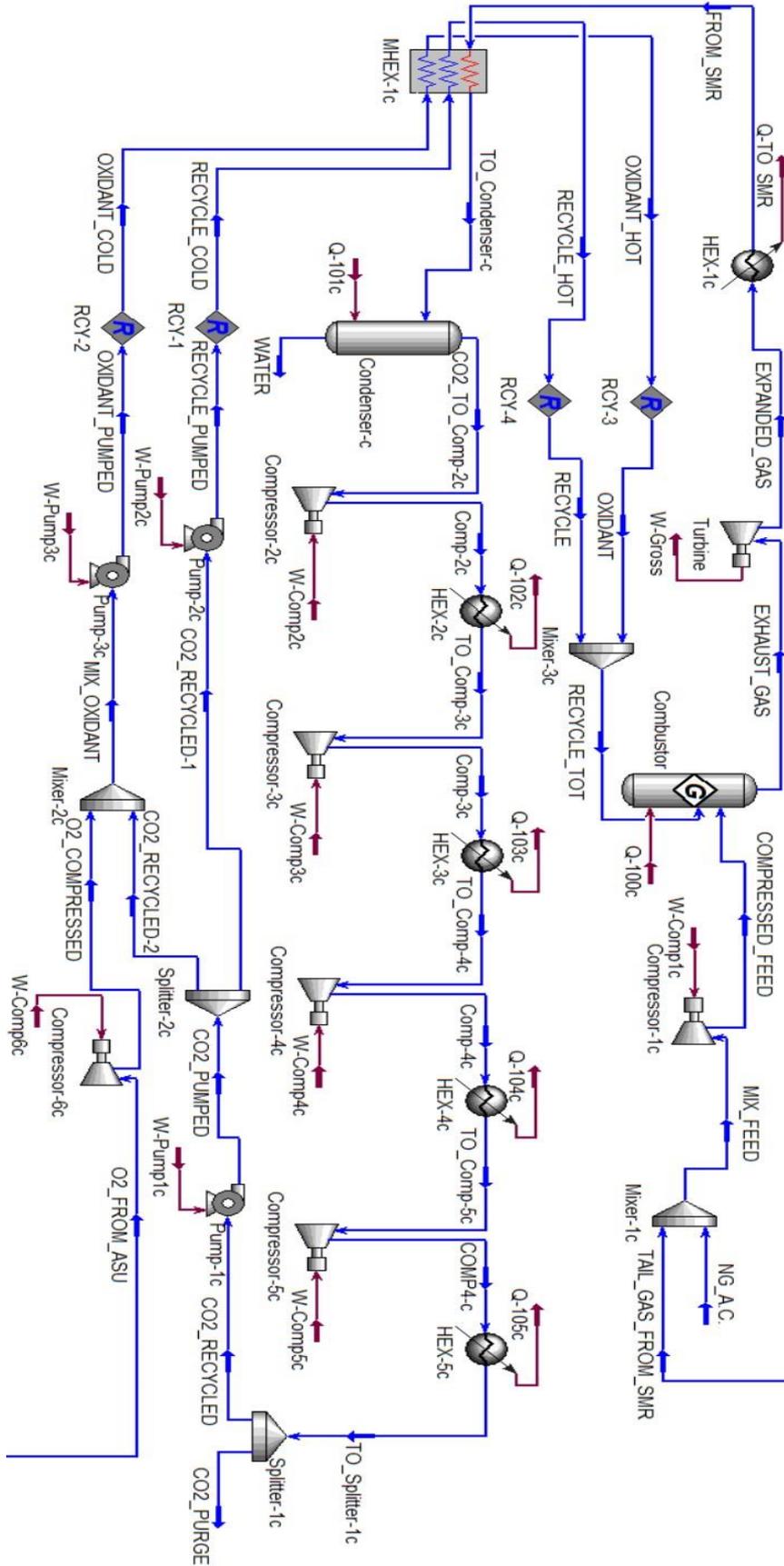


Figura 4.8 - Schema della simulazione relativa al Ciclo di Allam.

La corrente di ossigeno ($O_2_FROM_ASU$) proveniente dalla sezione ASU e una parte (40 %wt, $CO_2_RECYCLED-2$) della corrente di anidride carbonica riciclata ($CO_2_RECYCLED$) sono miscelate e pompate al combustore (*Combustor*), dopo essere passate attraverso uno scambiatore di calore multi-flusso ($MHEX-1c$). Oltre a quest'ultima corrente, all'ingresso del combustore sono alimentate la restante parte (60 %wt, $CO_2_RECYCLED-1$) della corrente di CO_2 riciclata, dopo essere stata pompata e riscaldata all'interno dell' $MHEX-1c$, e la corrente compressa di combustibile ($COMPRESSED_FEED$), composta dai gas di coda provenienti dalla sezione SMR e dal gas naturale aggiuntivo ($NG_A.C.$). Le reazioni che avvengono all'interno del combustore sono l'ossidazione totale del metano e dell'idrogeno:



I gas esausti ($EXHAUST_GAS$), perlopiù formati da anidride carbonica (95 mol%) e acqua (3 mol%), sono prima espansi in turbina generando potenza elettrica e in seguito sono inviati alla sezione SMR allo scopo di fornire il calore richiesto dalle apparecchiature. La corrente di ritorno ($FROM_SMR$), essendo ancora ad alta temperatura, è raffreddata all'interno dell' $MHEX-1c$, in controcorrente rispetto alle due correnti di CO_2 riciclata, fino al raggiungimento di una temperatura tale da poter permettere la separazione dell'acqua in un condensatore (*Condenser-c*). I gas così ottenuti ($CO_2_TO_Comp-2c$), ad elevata purezza in CO_2 (> 98 mol%), attraversano un treno a quattro stadi di compressione con raffreddamento intermedio, raggiungendo condizioni supercritiche. Una porzione della corrente ($CO_2_RECYCLED$) è separata e ricircolata, mentre la restante parte (CO_2_PURGE) viene allontanata, e pronta per essere utilizzata o stoccata.

Si è scelto di adottare le seguenti assunzioni per la progettazione del modello:

- la corrente di gas naturale aggiuntiva è pura in metano;
- l'ossigeno è alimentato in quantità stechiometriche rispetto al metano e all'idrogeno presenti;
- il combustore è simulato come un "reattore di Gibbs" (*Gibbs reactor*): trattasi di un modello di reattore semplificato che garantisce la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs della portata effluente ad una specifica pressione e temperatura;
- per simulare lo scambio di calore tra i gas caldi uscenti dalla turbina e la sezione SMR è stato utilizzato uno scambiatore fittizio ($HEX-1c$), a cui è stato imposto come grado di libertà il flusso termico richiesto dalle apparecchiature;

- la corrente di anidride carbonica spurgata rappresenta il 3 wt% del totale uscente dal treno di compressione.

Le simulazioni sono state effettuate variando i valori della portata massica del gas naturale alimentato alla sezione SMR, il quale varia in funzione della quantità di idrogeno richiesta per il processo di sintesi dell'ammoniaca nelle quattro casistiche citate precedentemente (Paragrafo 4.4.1). Si è inoltre deciso di far variare la temperatura operativa del combustore tra 1110, 1200, 1300 e 1400 °C: intervallo operativo coerente con il brevetto della tecnologia (Allam et al., 2013). Tale scelta è dettata dal fatto che trattasi di valori in grado di soddisfare sia la domanda di potenza termica richiesta dalla sezione SMR, sia la domanda di potenza elettrica richiesta dalla sezione ASU.

La Tabella 4.4 riporta i dati riguardanti la simulazione del Ciclo di Allam in cui vengono processati i gas di coda in uscita dall'impianto da 1000 t/d di ammoniaca e in cui la temperatura del combustore è fissata a 1200 °C.

Tabella 4.4 - Correnti principali relative al Ciclo di Allam per una produzione equivalente di 1000 t/d di NH₃ e una temperatura del combustore di 1200 °C.

Portata Materiale	Condizioni operative			Composizione molare [n/n%]						
	ṁ [t/h]	T [°C]	P [bar]	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	O ₂	Ar
NG_A.C.	9.5	38	1	100%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
COMPRESSED_FEED	58.6	821.6	305	35.2%	45.1%	0.4%	18.2%	1.0%	0.0%	0.0%
RECYCLE_TOT	2619.5	551.5	300	0.0%	95.5%	0.5%	0.0%	0.4%	3.0%	0.7%
EXHAUST_GAS	2678.1	1200	300	0.0%	95.2%	0.5%	0.0%	3.6%	0.0%	0.7%
EXPANDED_GAS	2678.1	839	30	0.0%	95.2%	0.5%	0.0%	3.6%	0.0%	0.7%
TO_Condenser-c	2678.1	50	29	0.0%	95.2%	0.5%	0.0%	3.6%	0.0%	0.7%
CO2_TO_Comp-2c	2641.2	40	29	0.0%	98.4%	0.5%	0.0%	0.4%	0.0%	0.7%
WATER	36.9	40	29	0.0%	0.9%	0.0%	0.0%	99.1%	0.0%	0.0%
CO2_PURGE	79.2	20	100	0.0%	98.4%	0.5%	0.0%	0.4%	0.0%	0.7%
CO2_RECYCLED	2562.0	20	100	0.0%	98.4%	0.5%	0.0%	0.4%	0.0%	0.7%
O2_FROM_ASU	57.5	0.1	4.7	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	99.3%	0.7%

4.4.4. Risultati principali

L'integrazione del Ciclo di Allam ad un impianto convenzionale per la sintesi di ammoniaca è discussa tenendo conto dei risultati ottenuti (Tabella 4.5) dall'analisi effettuata mediante l'ausilio di simulatori di processo, e tenendo conto delle semplificazioni e assunzioni fatte.

Tabella 4.5 - 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).

NH ₃ [t/d]	T Combustore °C	Gas di coda [t/d]	Gas naturale alimentato [t/d]	CO ₂ spurgata [t/d]	O ₂ richiesto [t/d]	Acqua prodotta [t/d]	Potenza generata [MW]	Potenza netta erogabile [MW]	% Consumo interno	% Consumo totale
750	1100	883.3	171.1	1426.3	1035.7	663.8	252.2	147.3	41.6%	41.6%
1000		1177.7	228.2	1901.7	1380	885.1	336.2	205.3	38.9%	38.9%
2000		2355.4	456.4	3803.2	2761	1770.3	672.5	437.9	34.9%	34.9%
3000		3533	684.6	5704.2	4142.9	2655.4	1008.8	670.4	33.5%	33.5%
750	1200	883.3	171.1	1426.3	1035.7	663.8	271.2	166.3	38.7%	38.7%
1000		1177.7	228.2	1901.7	1380	885.1	361.5	230.6	36.2%	36.2%
2000		2355.4	456.4	3803.2	2761	1770.3	723.1	488.5	32.4%	32.4%
3000		3533	684.6	5704.2	4142.9	2655.4	1084.7	746.3	31.2%	31.2%
750	1300	883.3	171.1	1426.3	1035.7	663.8	290.1	185.2	36.2%	36.2%
1000		1177.7	228.2	1901.7	1380	885.1	386.7	255.8	33.8%	33.8%
2000		2355.4	456.4	3803.2	2761	1770.3	773.4	538.9	30.3%	30.3%
3000		3533	684.6	5704.2	4142.9	2655.4	1160.2	821.8	29.2%	29.2%
750	1400	883.3	171.1	1426.3	1035.7	663.8	308.8	203.9	34.0%	34.0%
1000		1177.7	228.2	1901.7	1380	885.1	411.7	280.8	31.8%	31.8%
2000		2355.4	456.4	3803.2	2761	1770.3	823.5	588.9	28.5%	28.5%
3000		3533	684.6	5704.2	4142.9	2655.4	1235.3	896.9	27.4%	27.4%

In Tabella 4.5 sono riportati i valori delle portate materiali in ingresso e in uscita dal Ciclo di Allam, in funzione della temperatura del combustore e della produzione di ammoniaca: i gas di coda, provenienti dalla sezione SMR, il gas naturale e l'ossigeno impiegati come materie prime per permettere il funzionamento della tecnologia, l'acqua e l'anidride carbonica in condizioni supercritiche come prodotti. Si noti come l'ossigeno fornito dalla sezione di frazionamento dell'aria, pari a circa 1906 t/d (Tabella 4.3), 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 far sì che il processo operi correttamente, la restante parte (ovvero il 25 e il 50% rispetto al totale di ossigeno da alimentare al combustore) debba necessariamente essere acquistata. L'acqua prodotta, invece, può essere riutilizzata in diversi campi: se si decidesse di impiegarla come materia prima all'interno della sezione SMR, non basterebbe a soddisfare l'intera richiesta ma, per ogni valore di produzione di ammoniaca indagato, ne ridurrebbe il consumo del 40 %wt circa.

Sempre in Tabella 4.5, sono indicati i valori della potenza elettrica generata dall'espansione in turbina dei gas uscenti dal combustore e della potenza elettrica 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 il fabbisogno elettrico del Ciclo di Allam stesso, sia della sezione ASU. A tal proposito, le ultime due colonne della Tabella 4.5 evidenziano la percentuale di potenza elettrica impiegata per uso interno e per l'integrazione dei processi.

La potenza elettrica generata dalla turbina cresce all'aumentare della temperatura del combustore, mentre quella richiesta dal Ciclo di Allam non varia con essa. A tal proposito, in Figura 4.9, si riportano le trasformazioni termodinamiche che avvengono nel Ciclo di Allam (*i.e.* compressione, combustione, espansione e recupero termico) su un diagramma temperatura ed entropia (T-s). Tali trasformazioni sono le medesime che avvengono all'interno del Ciclo Brayton-Joule.

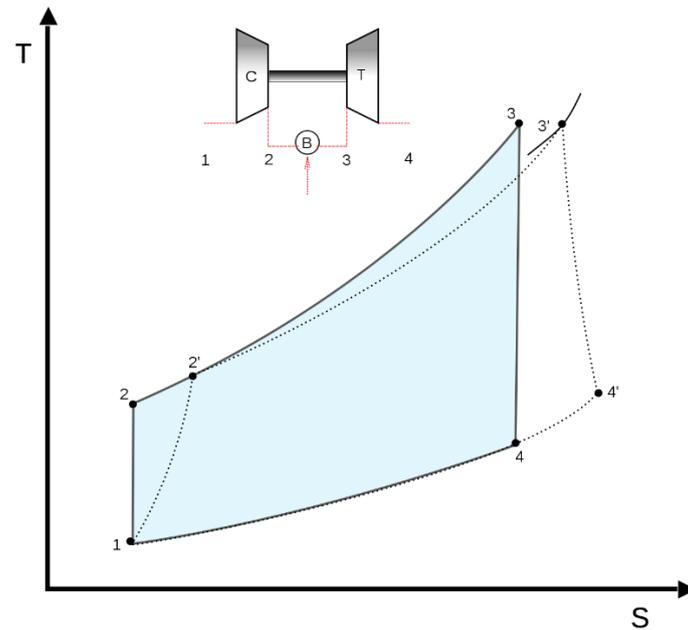


Figura 4.9 - Rappresentazione del Ciclo Brayton-Joule su un diagramma T-s. Le linee piene si riferiscono alle trasformazioni ideali (isoentropiche); le linee a puntini alle trasformazioni non ideali (non-isoentropiche) [Wikipedia, 2022].

Le curve 2'-3' e 4'-1', riportate in Figura 4.9, sono isobare e il loro valore di pressione è pari a quello del combustore (300 bar) e a quello del recuperatore (30 bar): la pendenza della prima è evidentemente maggiore della seconda.

Le curve 1'-2' e 3'-4' rappresentano il lavoro richiesto (compressione) e il lavoro ottenuto (espansione) dal ciclo. Si noti come, tenendo fisse le temperature in ingresso e in uscita dalla fase di compressione ($T_{1'}$ e $T_{2'}$), come effettuato nelle simulazioni del Ciclo di Allam, e aumentando quella in ingresso alla turbina ($T_{3'}$), in seguito all'espansione ($3' \rightarrow 4'$), anche la temperatura in uscita dalla turbina ($T_{4'}$) sia maggiore. In virtù del fatto che le curve isobare hanno una pendenza differente, all'aumentare di $T_{3'}$ aumenterà anche la differenza $T_{3'} - T_{4'}$. Pertanto, a parità di potenza richiesta, all'aumentare della temperatura in ingresso alla turbina, il ciclo è in grado di generare una maggiore quantità di potenza elettrica. L'aumento della temperatura è tuttavia vincolato alle proprietà meccaniche dei materiali, i quali, oltre un valore soglia (solitamente attorno ai 1400 °C) andrebbero incontro a stress termico (U.S. Department of Energy, 2022).

La potenza generata dalla turbina, inoltre, cresce all'aumentare della portata di gas da essa processata. Tale valore è tuttavia strettamente legato al diametro dei tubi, dalla relazione:

$$\dot{m} = \rho \cdot \dot{Q} = \rho \cdot A \cdot v \quad (4.5)$$

Da essa è dunque possibile ricavare il diametro richiesto per poter processare un determinato valore di portata. I valori delle portate e della densità della miscela gassosa (misurata a 300 bar e alle diverse temperature del combustore) sono ricavati dal simulatore di processo, mentre il valore della velocità, essendo la miscela composta principalmente da anidride carbonica (95 mol%) e quindi corrosiva, è assunto pari a 20 m/s (Knoope et al., 2013). La densità della miscela gassosa diminuisce all'aumentare della temperatura, di conseguenza anche l'area dei tubi aumenta. Dal momento che il diametro dei tubi non varia significativamente tra gli estremi dell'intervallo di temperature del combustore indagato, in Tabella 4.6 sono riportati unicamente i valori calcolati a 1100 e 1400 °C.

Tabella 4.6 - Risultati delle analisi relative al diametro interno dei tubi per varie potenzialità di impianto (750 - 3000 t/d NH₃) e temperature del combustore di 1100 e 1400 °C.

T [°C]	NH ₃ [t/d]	Portata materiale [t/h]	Densità [kg/m ³]	Portata volumetrica [m ³ /s]	Area [m ²]	Diametro interno [m]
1100	750	2009	105.9	5.3	0.26	0.58
	1000	2678		7.0	0.35	0.67
	2000	5357		14.1	0.70	0.95
	3000	8033		21.1	1.05	1.16
1400	750	2009	87.7	6.4	0.32	0.64
	1000	2678		8.5	0.42	0.73
	2000	5357		17.0	0.85	1.04
	3000	8033		25.4	1.27	1.27

Il massimo diametro interno di un tubo standard in acciaio inossidabile, materiale necessario per resistere alla corrosività della corrente, si aggira intorno ai 0.8 m (Crane Co., 2013): ciò implica che il ricorso a tubi di maggiore diametro richiederebbe una progettazione specifica. Dati gli alti valori di portate circolanti nel Ciclo di Allam, in linea con la letteratura (International Energy Agency, 2015), le casistiche che rientrano all'interno del diametro standard sono le prime due (750 e 1000 t/d di ammoniaca), ma anch'esse richiedono l'utilizzo di tubi dall'elevato diametro. Una soluzione possibile per risolvere il problema degli alti valori di portata è quella di lavorare con più tubi in

parallelo. Come riportato da Cengel e Cimbala (2015), per una tubazione che si divide in due o più in parallelo e poi si ricostituisce in corrispondenza di un nodo (punto in cui si ha una variazione delle caratteristiche idrauliche o geometriche del sistema), la portata totale è la somma delle portate nelle singole tubazioni mentre la perdita di carico è la stessa in ciascuna perché il carico in un nodo è lo stesso per tutte le tubazioni che si congiungono in esso. Prendendo in esame lo scenario che lavora con la maggior quantità di portata materiale (impianto con capacità produttiva pari a 3000 t_{NH3}/d) e a 1100 °C, assumendo sempre che la velocità del fluido sia pari a 20 m/s, il tubo standard con diametro interno maggiore (*i.e.* 0.8 m) è in grado di processare il 48% circa rispetto al totale (*i.e.* 8033 t/d). La restante parte, dunque, necessita l'impiego di un secondo tubo, dal diametro di 0.8 m e un terzo, più piccolo, da 0.25 m.

Inoltre, la temperatura operativa massima a cui determinate tipologie di acciaio inossidabile (*e.g.*, AISI 310 e AISI 330) resistono è tra 1150 e 1250 °C (Tvikon, 2022). In virtù dello stress termico a cui gli attuali acciai possono resistere è possibile operare l'impianto per una temperatura in uscita al combustore di 1200 °C, rimuovendo le possibilità di temperature operative di 1300 e 1400 °C le quali garantiscono una maggiore generazione di elettricità (vedasi Tabella 4.5).

Da un'analisi preliminare, l'integrazione del Ciclo di Allam ad un impianto per la produzione di ammoniaca sembrerebbe dunque essere possibile, dal momento che il fabbisogno elettrico richiesto per operare il processo ASU e il calore richiesto dalle apparecchiature della sezione SMR sono soddisfatti e vi è generazione di potenza elettrica vendibile nonché cattura delle correnti di CO₂ dell'intero impianto integrato. I limiti di tale tecnologia, tuttavia, potrebbero risiedere sia nella massima temperatura a cui il materiale dei tubi è in grado di resistere, sia nella quantità della portata processata, poiché richiederebbe l'utilizzo di tubi con un diametro eccessivo o l'impiego di tubazioni in parallelo, preferendo quindi una produzione di "ammoniaca blu" (volendo usare la stessa convenzione dei colori associati alle vie di produzione dell'idrogeno) su bassa scala.

4.5. Analisi dei costi

Lo studio di fattibilità di un processo chimico non può prescindere dall'analisi dei costi. Prima che un impianto industriale possa essere messo in funzione, è richiesta una disponibilità pecuniaria per acquistare e installare i macchinari e le attrezzature. È necessario ottenere terreni e strutture di servizio, e l'impianto deve essere costruito completo di tutte le tubature, apparecchiature, sistemi di controllo e i servizi principali

ed ancillari. Tali costi sono indicati con il termine inglese *Capital Expenditures* (CapEx). Inoltre, è essenziale disporre di denaro per il pagamento delle spese di gestione dell'impianto, come ad esempio l'acquisto regolare di materie prime. Quest'altro tipo di costi è definito come *Operative Expenditures* (OpEx).

Dunque, per dimostrare l'economicità dell'integrazione del Ciclo di Allam a un convenzionale processo Haber-Bosch, si è deciso di effettuare uno studio dei costi supplementari, confrontando l'impianto con e senza integrazione. Di seguito, il calcolo di CapEx ed OpEx per i processi: SMR, frazionamento dell'aria e Ciclo di Allam. Per effettuare tale calcolo si assumono 8000 ore lavorative all'anno e una vita media di dieci anni per l'ammortamento delle apparecchiature delle singole sezioni di impianto (*i.e.* SMR, ASU e Ciclo di Allam).

4.5.1. CapEx ed OpEx: *reforming* con vapore (SMR)

Per il calcolo dei CapEx ed OpEx del processo di *reforming* con vapore si è scelto di utilizzare dei moltiplicatori, calcolati su scala mondiale, pubblicati dall'International Energy Agency (2019). Quello relativo ai CapEx mette in relazione il costo di acquisto e di installazione delle apparecchiature richieste per la produzione di idrogeno annua, ed è pari a 390 USD/t_{H2}. Quello per il calcolo degli OpEx rapporta il costo di acquisto di gas naturale in ingresso (che rappresenta l'82% degli OpEx) e l'acquisto delle altre materie prime necessarie per il funzionamento del processo (*e.g.*, vapore) con la produzione di idrogeno annua, ed è pari a 970 USD/t_{H2}. Pertanto, i costi di tale sezione (Tabella 4.7) sono stati calcolati moltiplicando la quantità di idrogeno prodotta in un anno, per soddisfare la richiesta delle quattro casistiche della sintesi di ammoniaca, per il moltiplicatore adatto, ottenendo così i valori dei costi annui. Prima di fare ciò la quantità di idrogeno è stata convertita in tonnellate prodotte all'anno grazie all'ipotesi di 8000 ore lavorative annue.

Tabella 4.7 - CapEx, OpEx e totale dei costi relativi alla sezione di *reforming* con vapore (SMR) per varie potenzialità di impianto (750 - 3000 t/d NH₃).

NH ₃ [t/d]	H ₂ [t/y]	CapEx [MUSD]	CapEx [MUSD/y]	OpEx [MUSD/y]	Totale [MUSD/y]
750	44,382	173	17.3	43.1	60.4
1000	59,176	231	23.1	57.5	80.6
2000	118,353	462	46.2	115.0	161.2
3000	177,530	692	69.2	172.6	241.8

4.5.2. CapEx ed OpEx: frazionamento dell'aria (ASU)

Per il calcolo di CapEx ed OpEx della sezione di frazionamento dell'aria si è scelto di utilizzare un approccio differente rispetto alla sezione SMR. Il metodo è definito come Approccio Gerarchico (*Hierarchical Approach*), sviluppato negli anni '80 dello scorso secolo da J.M. Douglas (Douglas, 1988) nell'ambito del *Conceptual Design* di processi chimici. L'Approccio Gerarchico è essenzialmente un'analisi dall'alto verso il basso (*top-down analysis*), organizzata come una sequenza di compiti raggruppati in livelli. Ogni livello contiene un meccanismo decisionale basato sull'identificazione di decisioni progettuali. Mantenendo la soluzione ottimale, ad ogni livello, la soluzione procede attraverso un approccio che man mano entra sempre di più nel dettaglio. Tale approccio è costituito da cinque livelli (1 - 5) (Dimian et al., 2014). Essendo l'ASU già simulata, grazie ai lavori presenti in letteratura, ad ogni livello è possibile calcolare un potenziale economico mediante i dati ottenuti della singola simulazione effettuata, che come citato precedentemente (Paragrafo 4.4.2), è in grado di soddisfare il quantitativo di azoto da fornire per la sintesi dell'ammoniaca in tutti e quattro gli scenari indagati.

L'analisi dei cinque livelli summenzionati richiede la raccolta dei dati riguardanti il processo, i costi di vendita e acquisto di prodotti e reagenti, e ovviamente raccolta di tutte le informazioni richieste per il calcolo dei costi.

Il livello 1 è una decisione di tipo "booleano": consiste infatti nella scelta di optare per un processo continuo o discontinuo. Nel caso in questione, si è deciso di impiegare un impianto continuo, dal momento che le portate di processo sono ampiamente maggiori di 5000 t/y, valore oltre il quale è vivamente consigliato l'utilizzo di tali impianti (al di sotto delle 500 t/y si preferisce invece ricorrere a processi discontinui). Si noti che nella configurazione a più bassa capacità produttiva, ossia 750 t/d, l'impianto conduce alla sintesi di 250,000 t/y di ammoniaca, ossia un valore 50 volte superiore alla soglia suggerita per orientarsi verso un processo continuo.

Il livello 2 si concentra unicamente sulle correnti entranti e uscenti dall'impianto, ignorando completamente ciò che avviene all'interno. Il potenziale economico di livello 2 (EP_2) è quindi calcolato come il guadagno derivante dalla vendita dei prodotti, azoto e ossigeno gassosi, meno il costo delle materie prime, ovvero l'aria (Equazione $EP_2 = (Vendita N_2 e O_2) - (Acquisto dell'aria)$ [USD/y] (4.6)).

$$EP_2 = (Vendita N_2 e O_2) - (Acquisto dell'aria) \quad [USD/y] \quad (4.6)$$

In Tabella 4.8 sono riportati i dati riguardanti l'acquisto e la vendita dei composti chimici summenzionati. Il costo dell'aria non nullo, dovuto unicamente ai pretrattamenti, e il valore di vendita dei prodotti sono presi da Salas et al. (2021).

Tabella 4.8 - Costo del pretrattamento dell'aria e valore di vendita di azoto e ossigeno [Salas et al., 2021].

Corrente	m ³ [t/y]	Prezzo [USD/t]
Aria	2,880,000	10
O ₂	685,089	155.1
N ₂	1,984,435	86.5

Il potenziale economico di livello 2 è pari a 249.1 MUSD/y.

All'interno del potenziale economico di livello 3 rientra il calcolo dei costi di reattori e compressori. Nel caso in esame non vi è la presenza di reattori; pertanto, saranno calcolati unicamente CapEx ed OpEx dei compressori. Sempre riferendoci al primo livello e per maggior rigore espositivo, la sezione ASU prevede anche la presenza di una pompa, il cui costo è però possibile trascurare. Per il calcolo dei CapEx è possibile utilizzare le formule di Guthrie (Guthrie, 1969), che permettono di valutare il costo di investimento e di installazione di differenti apparecchiature grazie a equazioni non lineari che tengono conto delle dimensioni caratteristiche, delle condizioni operative e dei materiali. Per tali formule è inoltre richiesta la conoscenza dell'indice di costo *Marshall & Swift* (M&S) aggiornato all'anno corrente. Di seguito, se ne riporta la formula:

$$CapEx_{Compressori} = \frac{M\&S}{280} 517.5 \cdot bhp^{0.82} (2.11 + F_c) \quad [USD] \quad (4.7)$$

L'indice M&S più recente disponibile in letteratura risale all'anno 2020 ed è pari a 2171.6 (Camaraza-Medina et al., 2020): si può osservare come tale valore venga diviso per il M&S del 1969 (pari a 280), anno in cui le formule di Guthrie furono proposte.

Con il termine *bhp* (*british horsepower*), invece, si indica la potenza elettrica richiesta dal compressore. Il parametro F_C è pari a uno.

Gli OpEx dei compressori sono calcolati moltiplicando il costo dell'elettricità per la potenza elettrica lorda consumata dai compressori presenti nel processo. In particolare, si è usato il costo medio dell'elettricità dell'Unione Europea (1° semestre dell'anno 2022) valutato pari a 0.25 USD/kWh (Eurostat, 2022a).

La Tabella 4.9 riporta i risultati di CapEx ed OpEx dei compressori:

Tabella 4.9 - CapEx ed OpEx relativi ai compressori del frazionamento dell'aria (ASU).

Compressore	CapEx [MUSD]	Potenza richiesta [MW]	Opex [MUSD/y]
Compressore-1b	35.1	12.0	24.0
Compressore-2b	36.4	12.5	25.0
Compressore-3b	9.9	2.6	5.1

Il potenziale economico di livello 3 è calcolato mediante l'Equazione $EP_3 = EP_2 - \text{Costo compressori (CapEx + OpEx)}$ [USD/y] (4.8), ed è pari a 186.8 MUSD/y.

$$EP_3 = EP_2 - \text{Costo compressori (CapEx + OpEx)} \quad [\text{USD}/\text{y}] \quad (4.8)$$

Il potenziale economico di livello 4 si concentra sulle apparecchiature richieste per la separazione. Nella sezione ASU sono presenti due colonne, l'HPC e l'LPC. I CapEx di tali colonne sono dati dalla somma tra l'acquisto e installazione del serbatoio di contenimento strutturale (*aka "vessel"*) e dei piatti. Queste particolari colonne non possiedono OpEx in quanto il calore necessario dal ribollitore della LPC è fornito dal condensatore della HPC. Anche in questo caso per il calcolo dei CapEx sono usate le formule di Guthrie (Equazione $CapEx_{vessel} = \frac{M\&S}{280} 101.9 \cdot D^{1.066} H^{0.802} (2.18 + F_C)$ [USD] (4.9) per il *vessel* ed Equazione (4.10) per i piatti).

$$CapEx_{vessel} = \frac{M\&S}{280} 101.9 \cdot D^{1.066} H^{0.802} (2.18 + F_C) \quad [\text{USD}] \quad (4.9)$$

$$CapEx_{piatti} = \frac{M\&S}{280} 4.7 \cdot D^{1.55} H \cdot F_C \quad [\text{USD}] \quad (4.10)$$

L'altezza (H) è calcolata sulla base del numero di piatti e dello spazio tra di essi (nel caso in esame, si è ipotizzata una distanza di 24 pollici tra un piatto e l'altro) attraverso la seguente formula:

$$H = (N_{\text{piatti}} - 1) \cdot H_{\text{spazio tra i piatti}} + 5 \quad [\text{m}] \quad (4.11)$$

Il parametro F_C , assumendo di utilizzare acciaio inossidabile per la costruzione delle colonne, è pari a 4.6 nel caso dell'Equazione $CapEx_{\text{vessel}} = \frac{M\&S}{280} 101.9 \cdot D^{1.066} H^{0.802} (2.18 + F_C)$ [USD] (4.9), mentre nel caso

dell'Equazione $CapEx_{\text{piatti}} = \frac{M\&S}{280} 4.7 \cdot D^{1.55} H \cdot F_C$ [USD] (4.10), utilizzando i piatti a valvola anch'essi in acciaio inossidabile, è pari a 3.1. Il

diametro (D) è ricavato dalla simulazione. I risultati dei CapEx sono riportati nella Tabella 4.10.

Tabella 4.10 - CapEx relativi alla sezione di separazione del frazionamento dell'aria (ASU).

Colonna	D [m]	N piatti	H [m]	CapEx piatti [MUSD]	CapEx vessel [MUSD]
HPC	3.7	50	34.3	0.60	3.0
LPC	4.4	60	40.4	0.94	4.0

Il potenziale economico di livello 4 può essere calcolato come:

$$EP_4 = EP_3 - \text{Costi separazione (CapEx)} \quad [\text{USD}/\text{y}] \quad (4.12)$$

Il valore ottenuto è pari a 186.0 MUSD/y: essendo tale valore ancora largamente positivo, si può passare all'indagine del quinto e ultimo livello.

Il potenziale economico di livello 5 analizza i costi degli scambiatori di calore presenti nell'impianto. All'interno della sezione ASU sono presenti tre scambiatori che sfruttano acqua per il raffreddamento delle correnti uscenti dai compressori e due scambiatori multi-flusso. Il costo dell'acqua di raffreddamento utilizzata nei primi tre scambiatori è di 0.06 USD/gal_{H2O}. Dal momento che l'intero costo per l'acquisto dell'acqua impiegata nella simulazione (1296 t/h) è pari a 160,000 USD/y circa, gli OpEx associati possono essere omessi.

Il costo degli scambiatori per il raffreddamento intermedio può essere trascurato rispetto a quello dei multi-flusso. Infatti, il costo si aggira intorno ai 35,000 - 70,000 USD (Variny et al., 2021) anche per portate maggiori rispetto a quelle

in esame. Pertanto, saranno presi in considerazione unicamente i costi dei due scambiatori multi-flusso, riportati in Tabella 4.11, che possono essere reperiti dalla letteratura (Young et al., 2021).

Tabella 4.11 - CapEx/y relativi agli scambiatori di calore multi-flusso del frazionamento dell'aria (ASU) [Young et al., 2021].

Scambiatore	CapEx [MUSD/y]
MHEX-1b	1.6
MHEX-2b	0.02

Infine, il potenziale economico di livello 5 è ottenuto sottraendo al potenziale economico di livello 4 il costo totale per l'acquisto e installazione degli scambiatori summenzionati (Equazione $EP_5 = EP_4 -$
Costi scambiatori di calore(CapEx) [USD/y] (4.13)).

$$EP_5 = EP_4 - \text{Costi scambiatori di calore(CapEx)} \quad [\text{USD/y}] \quad (4.13)$$

Si ottiene, quindi, un valore di EP_5 pari a 184.3 MUSD/y.

Grazie all'analisi del potenziale economico appena eseguita, si è in grado di estrapolare il valore dei CapEx dell'intera sezione ASU, calcolati sommando i costi di acquisto e installazione delle singole apparecchiature riportati nelle tabelle riassuntive (*i.e.* compressori, colonne di distillazione e scambiatori di calore multi-flusso), ottenendo un valore di 106.5 MUSD. Gli OpEx, invece, sono ottenuti dalla somma del costo dell'elettricità consumata dai compressori e il costo per i processi di pretrattamento dell'aria, pari 82.9 MUSD/y.

4.5.3. CapEx ed OpEx: Ciclo di Allam

Il calcolo dei CapEx relativi al Ciclo di Allam è stato effettuato mediante l'analisi di dati economici forniti dalla relazione redatta dalla International Energy Agency (2015), incentrata sui sistemi di generazione di elettricità per mezzo di turbine a gas. Da tali dati è stato estrapolato un moltiplicatore in grado di rapportare il costo di acquisto e installazione delle apparecchiature presenti nella sezione rispetto all'energia 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/t_{CO2}, (Smith et al., 2021)); il prezzo d'acquisto del gas

naturale aggiuntivo da alimentare al combustore (0.08 USD/kWh, 1° semestre dell'anno 2022 (Eurostat, 2022b)); il prezzo d'acquisto dell'ossigeno eventualmente mancante da alimentare al ciclo, e dunque solo negli scenari in cui si è simulata una produzione di 2000 e di 3000 t/d di ammoniaca (155 USD/to₂, (Salas et al., 2021)). In Tabella 4.12 sono riassunti i valori ottenuti per CapEx ed OpEx.

Tabella 4.12 – CapEx, OpEx e totale dei costi relativi al Ciclo di Allam calcolati per varie potenzialità di impianto (750 - 3000 t/d NH₃) e temperature del combustore (1100 - 1400 °C).

NH ₃ [t/d]	T [°C]	CapEx [MUSD/y]	OpEx [MUSD/y]	Totale [MUSD/y]
750	1100	17.3	10.6	27.9
1000		23.1	14.2	37.3
2000		46.1	64.9	111
3000		69.2	150.4	219.6
750	1200	18.6	10.6	29.2
1000		24.8	14.2	39
2000		49.6	64.9	114.5
3000		74.4	150.4	224.8
750	1300	19.9	10.6	30.5
1000		26.5	14.2	40.7
2000		53.0	64.9	117.9
3000		79.6	150.4	230
750	1400	21.2	10.6	31.8
1000		28.2	14.2	42.4
2000		56.5	64.9	121.4
3000		84.7	150.5	235.2

Dalla Tabella 4.12 si può notare come il costo del Ciclo cresce all'aumentare della temperatura del combustore, questo perché cresce anche la potenza generata dal ciclo e di conseguenza il costo. Gli OpEx nelle ultime due casistiche ad ogni temperatura sono maggiori dei CapEx. Tale andamento è dovuto al costo di acquisto dell'ossigeno

aggiuntivo, il quale incide per il 56% e 71% del totale degli OpEx per la produzione di 2000 e 3000 t/d di ammoniaca, rispettivamente.

Per i calcoli dei CapEx summenzionati si è ipotizzato che essi, all'aumentare della capacità operativa del processo, aumentino in maniera lineare. Per un'analisi più dettagliata è stata utilizzata la legge di potenza nota come "six tenths factor rule" (Peters et al., 2003), la quale, applicata al caso in esame, è data dalla formula (Equazione (4.14)):

$$CapEx = \alpha \cdot (W_{turb})^{0.6} \quad [USD/y] \quad (4.14)$$

$$CapEx = \alpha \cdot (W_{turb})^{0.6} \quad [USD/y] \quad (4.14)$$

Nell'Equazione $CapEx = \alpha \cdot (W_{turb})^{0.6} \quad [USD/y]$ (4.14) vi è la potenza generata dalla turbina (W_{turb}) e il fattore pre-esponenziale α . Il calcolo di quest'ultimo è riportato nell'Equazione $\alpha = \exp(\ln CapEx_{rif} - 0.6 \ln W_{rif})$ (4.15).

$$\alpha = \exp(\ln CapEx_{rif} - 0.6 \ln W_{rif}) \quad (4.15)$$

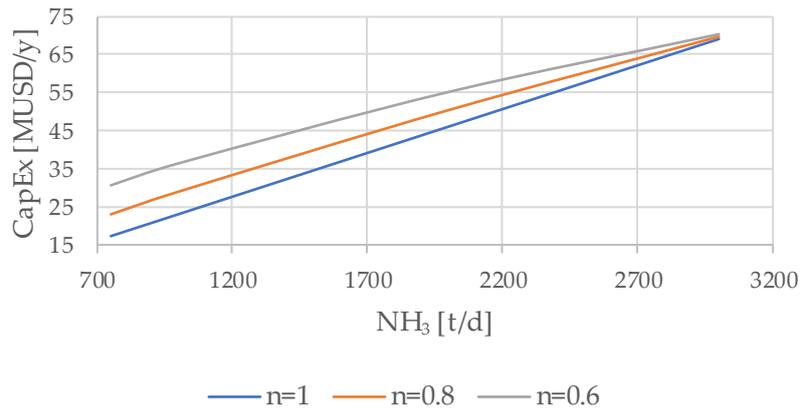
I valori di $CapEx_{rif}$ e W_{rif} , all'interno dell'Equazione $\alpha = \exp(\ln CapEx_{rif} - 0.6 \ln W_{rif})$ (4.15), sono pari a 72.4 MUSD/y e 1056 MW (International Energy Agency, 2015), rispettivamente.

Dal momento che il Ciclo di Allam prevede sei compressori, è possibile sostituire, all'interno dell'Equazione $CapEx = \alpha \cdot (W_{turb})^{0.6} \quad [USD/y]$ (4.14), il generico coefficiente esponenziale 0.6 con un valore che si riferisca specificatamente a tale configurazione: esso è pari a 0.8 (Peters et al., 2003). A tale operazione segue il calcolo di un nuovo fattore pre-esponenziale β (Equazione (4.16)), il quale tiene conto degli stessi dati di riferimento dell'Equazione $\alpha = \exp(\ln CapEx_{rif} - 0.6 \ln W_{rif})$ (4.15).

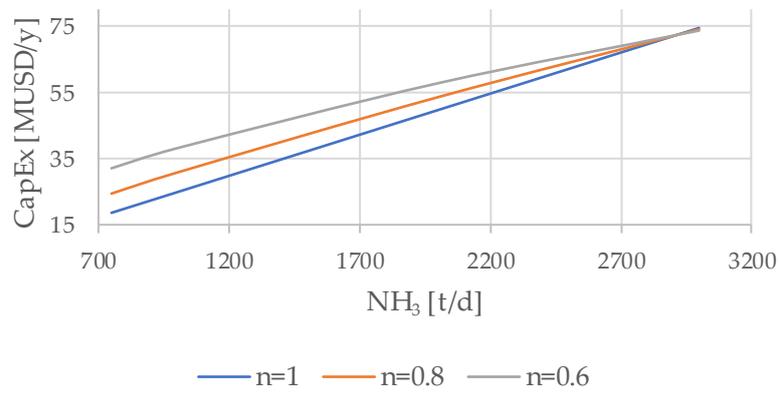
$$\beta = \exp(\ln CapEx_{rif} - 0.8 \ln W_{rif}) \quad (4.16)$$

Gli scostamenti ottenuti dal caso lineare sono riportati, alle diverse temperature del combustore investigate, nelle Figure Figura 4.10 - Figura 4.10.

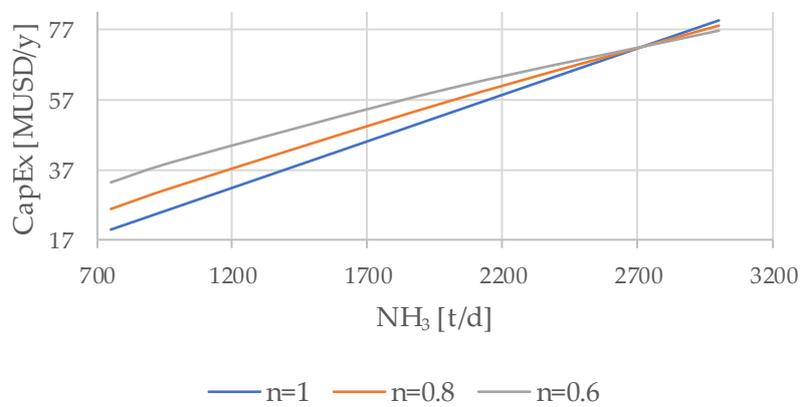
CapEx Ciclo di Allam a T=1100 °C



CapEx Ciclo di Allam a T=1200 °C



CapEx Ciclo di Allam a T=1300 °C



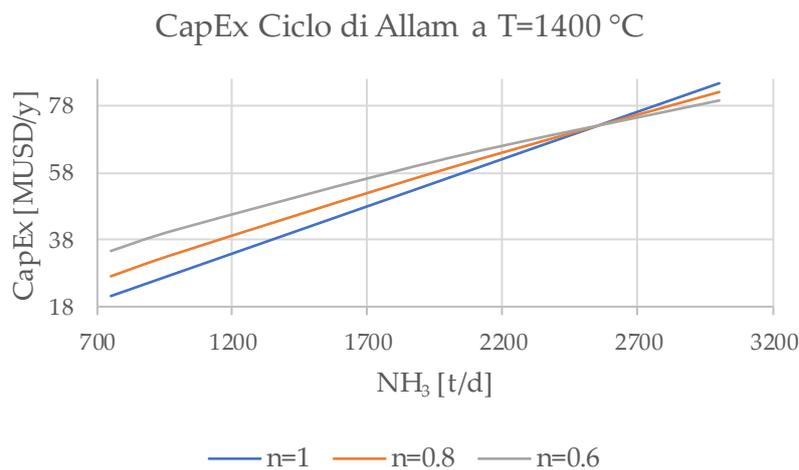


Figura 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 - Andamenti dei CapEx alle diverse temperature del combustore relativi al Ciclo di Allam calcolati tramite: andamento lineare (linee blu), legge di potenza con esponente pari a 0.8 (curve arancioni), legge di potenza con esponente pari a 0.6 (curve grigie). Le curve sono state calcolate tramite la formula: $\text{CapEx} = k \cdot P^n$.

Dagli andamenti riportati, si possono distinguere due zone: la prima, nella quale il valore dei CapEx valutati con andamento lineare (linee di colore blu) sono al di sotto di quelli stimati tramite legge di potenza (curve arancioni e grigie), la seconda, invece, contraddistinta da un comportamento pressoché inverso. La prima zona indica che tramite andamento lineare, il valore dei CapEx è sottostimato rispetto a quello calcolato tramite legge di potenza, mentre la seconda indica che sono sovrastimati. All'aumentare della produzione di ammoniaca, i valori ottenuti tramite i diversi approcci si avvicinano sempre di più fino ad incontrarsi, per poi nuovamente divergere. A temperature del combustore elevate invece, il punto d'incontro delle tre diverse stime si colloca presso valori di portata di ammoniaca prodotta inferiori.

Tra i due approcci utilizzati per il calcolo dei CapEx (*i.e.* lineare e legge di potenza) si suggerisce di utilizzare quello con esponente pari a 0.8, dal momento che esso è correlato ai compressori (apparecchiatura maggiormente presente nel Ciclo di Allam), e quindi evitare errori di sottostima e sovrastima dei costi in seguito al variare della capacità produttiva. Pertanto, nel successivo confronto dei costi tra impianto integrato e non, verranno considerati i CapEx relativi al Ciclo di Allam calcolati con l'approccio summenzionato.

4.5.4. Confronto dei costi tra il ciclo integrato e l'impianto convenzionale

Per consentire una visione d'insieme dell'analisi economica svolta, si riporta di seguito, in

Tabella 4.13, il valore totale dei CapEx e degli OpEx sia dell'impianto convenzionale di sintesi dell'ammoniaca, sia quello con Ciclo di Allam.

Tabella 4.13 - CapEx ed OpEx totali dell'impianto convenzionale e integrato per varie potenzialità di impianto (750 - 3000 t/d NH₃) e temperature del combustore (1100 - 1400 °C).

L'abbreviazione "Conv." indica l'impianto convenzionale mentre quella "Int." indica l'impianto in seguito all'integrazione del Ciclo di Allam. Con Δ%, si indicano gli incrementi percentuali dei CapEx ed OpEx dovuti all'integrazione del Ciclo di Allam all'impianto convenzionale.

NH ₃ [t/d]	T [°C]	Conv. CapEx [MUSD/y]	Conv. OpEx [MUSD/y]	Int. CapEx [MUSD/y]	Δ% CapEx	Int. OpEx [MUSD/y]	Δ% OpEx
750	1100	28.0	126.1	51.0	+82.4%	82.6	-34.5%
1000		33.7	140.5	62.7	+85.9%	100.5	-28.4%
2000		56.8	198.0	107.3	+88.8%	208.7	+5.4%
3000		79.9	255.5	149.7	+87.4%	351.8	+37.7%
750	1200	28.0	126.1	52.4	+87.3%	82.6	-34.5%
1000		33.7	140.5	64.4	+91.1%	100.5	-28.4%
2000		56.8	198.0	110.3	+94.2%	208.7	+5.4%
3000		79.9	255.5	153.9	+92.6%	351.8	+37.7%
750	1300	28.0	126.1	53.7	+92.1%	82.6	-34.5%
1000		33.7	140.5	66.1	+96.1%	100.5	-28.4%
2000		56.8	198.0	113.2	+99.4%	208.7	+5.4%
3000		79.9	255.5	158.0	+97.7%	351.8	+37.7%
750	1400	28.0	126.1	55.0	+96.9%	82.6	-34.5%
1000		33.7	140.5	67.8	+101.1%	100.5	-28.4%
2000		56.8	198.0	116.1	+104.5%	208.7	+5.4%
3000		79.9	255.5	162.0	+102.8%	351.8	+37.7%

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 un andamento opposto: se per il caso in cui la produzione di ammoniaca sia pari a 2000 t/d, l'aumento degli OpEx è trascurabile (meno dell'5.4%), nel caso in cui la produzione sia pari a 3000 t/d l'aumento è quasi del 38% 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. Inoltre, si noti come gli OpEx rimangano costanti all'aumentare della temperatura del combustore in virtù del fatto che, come specificato nel Paragrafo 4.4.4, l'energia elettrica richiesta dal Ciclo di Allam varia unicamente con la portata materiale processata, mentre gli OpEx delle sezioni SMR e ASU non dipendono di per sé dal combustore.

L'aumento dei CapEx dell'impianto integrato è dato dal costo di acquisto e installazione delle apparecchiature presenti nel Ciclo di Allam. Il modello utilizzato per il calcolo dei CapEx è strettamente correlato con la quantità di energia elettrica generata dal processo (come evidenziato dal moltiplicatore riportato nel Paragrafo 4.5.3). Il valore di quest'ultima, come già specificato nel Paragrafo 4.4.4, cresce all'aumentare della temperatura del combustore e della quantità di ammoniaca prodotta, determinando quindi l'aumento dei costi.

Per una visione più dettagliata, si riportano in Figura 4.14 e Figura 4.15 gli incrementi percentuali dei CapEx (calcolati tramite legge di potenza con esponente pari a 0.8) e degli OpEx dovuti all'integrazione del Ciclo di Allam a un impianto convenzionale.

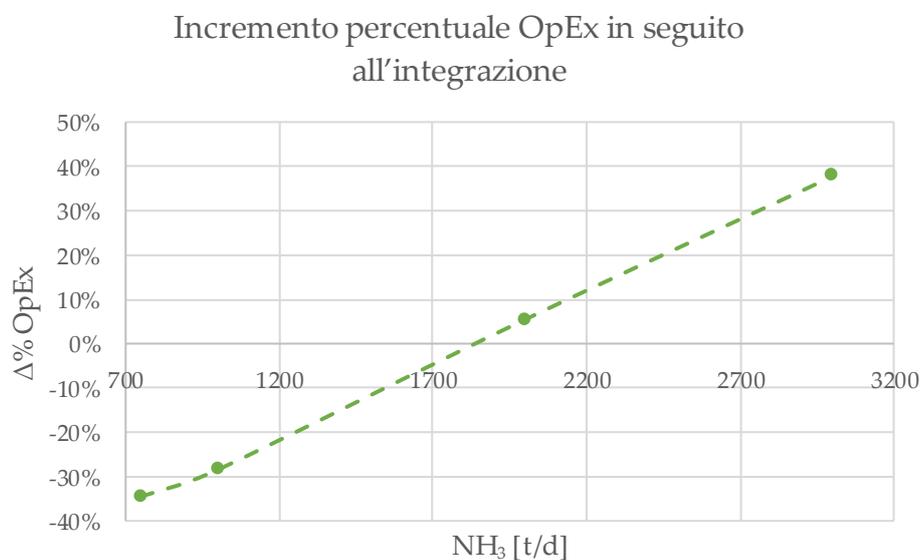


Figura 4.14 - Incremento percentuale degli OpEx.

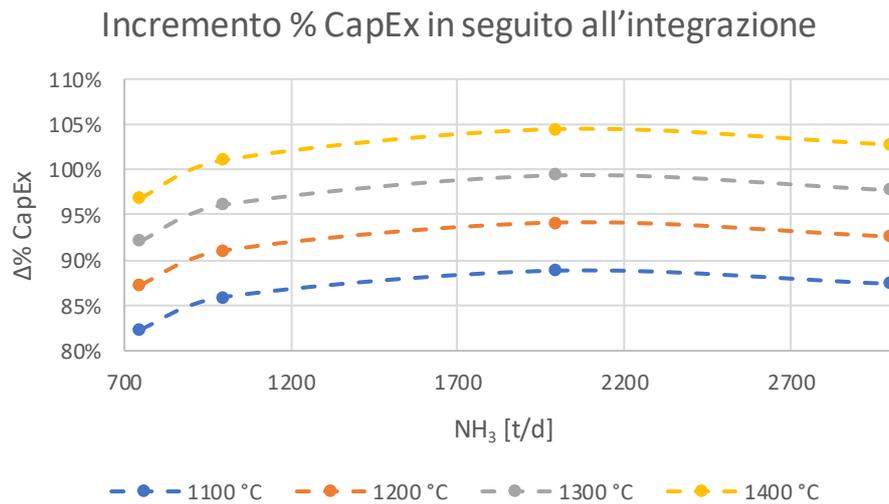


Figura 4.15 - Incremento percentuale dei CapEx calcolati alle diverse temperature del combustore.

L'integrazione del Ciclo di Allam ad un impianto convenzionale di sintesi dell'ammoniaca, in termini di CapEx non modifica le sezioni SMR e ASU, ma ha unicamente un impatto aggiuntivo sulle apparecchiature in esso contenute, portando ad incremento percentuale del 82 - 104%, in base alle condizioni operative selezionate (vedasi Figura 4.15). In termini di OpEx, invece, si azzerava il costo dell'elettricità sfruttata dai compressori della sezione ASU in cui gli unici costi operativi derivano dai pretrattamenti dell'aria, mentre quelli della sezione SMR, sempre a seguito dell'integrazione, non variano.

Le simulazioni effettuate facendo variare la temperatura operativa del combustore (*i.e.* 1100 - 1400 °C) all'interno dell'intervallo proposto nel brevetto del Ciclo di Allam (Allam et al., 2013), 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, ma i tubi attualmente disponibili non resistono a temperature così elevate imponendo un tetto operativo massimo di 1250 °C (Tvikon, 2022). 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 (vedasi Figura 4.15) mentre gli OpEx diminuiscono (vedasi Figura 4.14). 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 1250 °C.

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha avuto l'obiettivo di individuare un processo dell'industria chimica particolarmente inquinante al fine di elaborare delle soluzioni che potessero efficacemente abbattere le emissioni di gas serra. Dopo un'attenta analisi relativa alla distribuzione delle emissioni di gas climalteranti sul suolo italiano ed europeo, si è giunti alla conclusione che l'ammoniaca sia il prodotto al quale è collegato il maggior numero di emissioni, sia dirette che indirette; caratteristica osservata anche su scala planetaria. Specificatamente, si è osservato che i processi più inquinanti nella sintesi dell'ammoniaca sono quelli associati alla produzione delle materie prime richieste dal processo Haber-Bosch. La sezione di *reforming* con vapore ad esempio è responsabile dell'80% delle emissioni di CO₂ generate dall'intero processo di sintesi dell'ammoniaca (International Energy Agency, 2021; Byun et al., 2022). La sezione di frazionamento dell'aria, invece, contribuisce in maniera indiretta alle emissioni di CO₂ a causa dell'alto consumo di energia elettrica (Byun et al., 2022).

Una possibile soluzione per la riduzione delle emissioni di gas serra è stata trovata nell'integrazione del Ciclo di Allam con i due processi summenzionati. Tale ciclo permette infatti di catturare gran parte delle emissioni carboniose degli impianti e, in particolare, sfruttare la CO₂ come fluido di lavoro per la generazione di potenza elettrica. Si è dimostrato che permette un'integrazione efficace alle quattro capacità produttive di ammoniaca indagate, anche se, attualmente, per il *retrofitting* di un impianto Haber-Bosch di larga scala è necessario l'utilizzo di tubi in parallelo. Il limite attuale è dato dall'entità delle temperature massime a cui il materiale di quest'ultimi può resistere, restringendo il campo operativo della temperatura del combustore del Ciclo di Allam ad un massimo di 1250 °C.

I costi di acquisto ed installazione delle apparecchiature, che consentono l'integrazione del Ciclo di Allam, comportano un aumento dei CapEx compreso tra l'82 - 104% (in base alla simulazione presa in esame) rispetto all'impianto convenzionale. Per una maggiore precisione, tale stima è stata effettuata inizialmente con una correlazione lineare (potendo disporre di un moltiplicatore calcolato sulla base dei dati forniti dalla International Energy Agency (2015)) ed in seguito tramite una legge di potenza (*six tenths factor rule*), il cui valore dell'esponente è stato assunto pari a 0.6 e 0.8. Dalle

analisi svolte si è individuato che per basse portate di ammoniaca prodotta si tende a sottostimare il costo dell'impianto, quindi con valori dei CapEx minori rispetto a quelli con andamento lineare. Per il caso in cui l'integrazione risulta favorevole, ovvero su impianti di sintesi dell'ammoniaca di medio-bassa scala, l'aumento dei CapEx è del 82% circa in più rispetto ad uno convenzionale.

Il principale sottoprodotto del Ciclo di Allam è rappresentato dalla CO₂ spurgata, che dalle simulazioni effettuate risulta pari al 3% in massa della corrente totale circolante nel processo. La sua portata cambia in base alla produzione di ammoniaca e varia tra le 475 ktCO₂/y (impianto da 750 tNH₃/d) e le 1900 ktCO₂/y (impianto da 3000 tNH₃/d). Ad oggi, sono globalmente consumati circa 230 Mt/y di anidride carbonica (Figura 0.1): il 57% per la produzione di urea, il 34% per l'EOR (*Enhanced Oil Recovery*), il 6% per il mercato alimentare, e la restante parte è ascritta ad applicazioni secondarie (International Energy Agency, 2019a). Tale mercato si stima sia in crescita nel breve periodo, ma altamente instabile e dunque difficile da prevedere nel lungo termine.

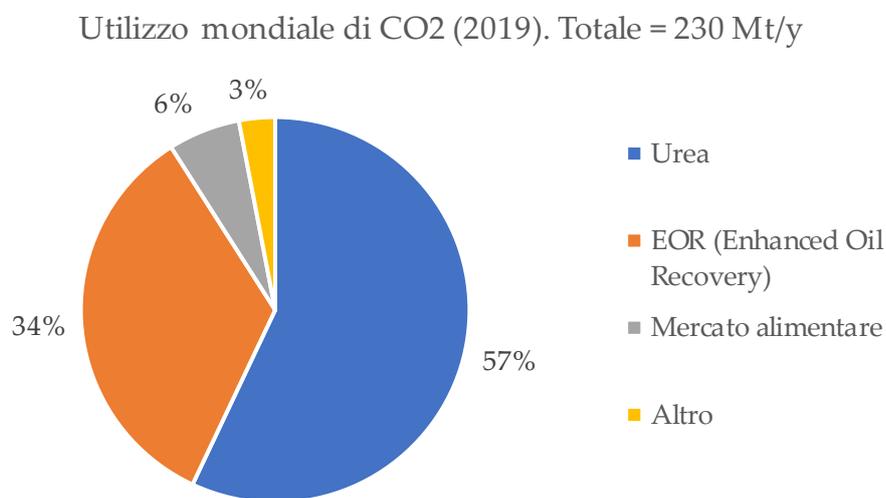


Figura 0.1 - Suddivisione mondiale CO₂ relativamente al settore di utilizzo, anno 2019 [International Energy Agency, 2019].

L'anidride carbonica richiede generalmente una purezza di almeno il 99% volumetrico per ciascuno di tali impieghi (CO₂ Meter, 2022), fatta eccezione per l'EOR (*Enhanced Oil Recovery*), in cui la purezza richiesta è di almeno il 95% (Global CCS Institute, 2013). Pertanto, l'unico campo in cui la CO₂ spurgata può essere utilizzata direttamente risulterebbe essere proprio questo, dal momento che da tutte le simulazioni risulta

presentare una purezza del 98%. In alternativa, è necessario procedere con ulteriori processi di purificazione, in modo da raggiungere le specifiche desiderate.

Sulla base di questo lavoro di tesi, futuri studi potranno proseguire la ricerca eliminando l'assunzione delle correnti di gas naturale composte da puro metano e tenendo in considerazione la composizione del gas nella rete nazionale, ottenendo risultati maggiormente rigorosi dal punto di vista numerico avvicinandosi alle condizioni reali. In aggiunta, si potrebbe pensare di simulare anche il processo Haber-Bosch per la sintesi dell'ammoniaca per aiutare ad esemplificare la visione della totalità dell'integrazione tra gli impianti proposta ed infine ottimizzarne le condizioni operative.

L'Unione Europea, come riportato nell'articolo "*Blending hydrogen into the EU gas system*" redatto dalla Commissione Europea (2022), sostiene che l'idrogeno possa essere immesso nella rete del gas fino a circa il 5 - 10% in volume nell'immediato futuro, senza la necessità di importanti modifiche alle infrastrutture di trasporto e agli impianti per i consumatori finali. Inoltre, verso la fine del decennio, si potrà assistere ad un aumento del volume del 15 - 20% dopo aver apportato le modifiche necessarie. Pertanto, qualora questo scenario dovesse effettivamente realizzarsi, il Ciclo di Allam ne beneficerebbe, dal momento che per il suo funzionamento richiede una corrente supplementare di gas naturale prelevato dalla rete di distribuzione nazionale. In primo luogo, infatti, visto il minor quantitativo di metano rispetto al gas attualmente disponibile, dalla combustione si genererebbe meno anidride carbonica, diminuendo di conseguenza la quantità spurgata. Dato che la combustione dell'idrogeno libera una maggiore energia, la portata aggiuntiva di gas è minore a parità di potenza elettrica generata. Infine, la combustione stechiometrica dell'idrogeno richiede meno ossigeno rispetto a quella del metano. In virtù delle suddette considerazioni, le portate circolanti all'interno del processo risulterebbero minori rispetto a quelle considerate nel presente elaborato, permettendo così in futuro di poter investigare l'integrazione del Ciclo di Allam anche ad impianti per la sintesi di ammoniaca su larga scala senza ricorrere all'utilizzo di tubazioni in parallelo.

Bibliografia

- AL-Dhfeery, A. A., & Jassem, A. A. (2012). Modeling and simulation of an industrial secondary reformer reactor in the fertilizer plants. *International Journal of Industrial Chemistry*, 11, 8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1186/2228-5547-3-14>
- Allam, R.J., Palmer, M. R., Brown, G. William Jr. Fetvedt, J., Freed, D., Nomoto, H., Itoh, M., Okita, N., & Jones, C. J. (2013). High efficiency and low cost of electricity generation from fossil fuels while eliminating atmospheric emissions, including carbon dioxide. *Energy Procedia*, 37, 14. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.211>
- Allam, Rodney John, Palmer, M., & Glenn, W. B. J. (2013). *SYSTEM AND METHOD FOR HIGH EFFICIENCY POWER GENERATION USING A CARBON DOXDE CIRCULATING WORKING FLUID* (Patent No. US 8,596,075 B2).
- Alleanza per il Clima Italia onlus. (2011). *Emission factors for Electric Energy*. https://mycovenant.eumayors.eu/docs/document/4894_1351079384.pdf
- Almajali, M. R., & Quran, O. A. S. (2021). Parametric Study on the Performance of Combined Power Plant of Steam and Gas Turbines. *J. Thermal Sci. Eng. Appl.*, 13, 11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1115/1.4049753>
- American Institute of Chemical Engineers (AIChE). (2016). *Introduction to Ammonia Production*. <https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2016/september/introduction-ammonia-production>
- Andersson, J., & Lundgren, J. (2014). Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification. *Applied Energy*, 130, 6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.029>
- Aneke, M., & Wang, M. (2015). Improving the Energy Efficiency of Cryogenic Air Separation Units (ASU) through Compressor Waste Heat Recovery using Direct Binary Heat Engine Cycle. *Computer Aided Chemical Engineering*, 37, 5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63576-1.50090-X>
- Bassani, A., Previtali, D., Pirola, C., Bozzano, G., Colombo, S., & Manenti, F. (2020). Mitigating Carbon Dioxide Impact of Industrial Steam Methane Reformers by Acid Gas to Syngas Technology: Technical and Environmental Feasibility.

- Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, 8, 16. <https://doi.org/https://doi.org/10.13044/j.sdewes.d7.0258>
- Bocker, N., Grahl, M., Tota, A., Haussinger, P., Leitgeb, P., & Schmucker, B. (2013). Nitrogen. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (p. 27). Wiley. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/14356007.a17_457.pub2
- Bucsa, S., Serban, A., Mugur, C. B., Ionita, C., Nastase, G., Dobre, C., & Dobrovicescu, A. (2022). Exergetic Analysis of a Cryogenic Air Separation Unit. *Entropy*, 24, 21. <https://doi.org/10.3390/e24020272>
- Butera, F. M. (2021). *Affrontare la complessità*. Edizioni Ambiente.
- Byun, M., Lim, D., Lee, B., Kim, A., Lee, I.-B., Brigljevic, B., & Lim, H. (2022). Economically feasible decarbonization of the Haber-Bosch process through supercritical CO₂ Allam cycle integration. *Applied Energy*, 307, 12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118183>
- Camaraza-Medina, Y., Sanchez-Escalona, A., & Retirando-Mediaceja, Y. (2020). Use of Air Cooled Condenser in Biomass Power Plants: A Case Study in Cuba. *International Journal of Heat and Technology*, 38, 6. <https://doi.org/https://doi.org/10.18280/ijht.380218>
- Cengel, Y. A., & Cimbala, J. M. (2015). *Fluid Mechanics: Fundamentals and Applications*. McGraw-Hill.
- ChemEurope. (2022a). *Haber–Bosch process*. https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Haber_process.html
- ChemEurope. (2022b). *Ostwald process*. https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Ostwald_process.html
- ChemEurope. (2022c). *Solvay process*. https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Solvay_process.html
- CO₂ Meter. (2022). *Why the Grade of CO₂ Gas you are Using is Important*. <https://www.co2meter.com/blogs/news/co2-purity-grade-oxygen-purity-grade-charts#:~:text=The two main gases which,less impurities in the process.>
- Commissione Europea. (2021). *Fit for 55*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:52021DC0550&from=EN>
- Commissione Europea. (2022). *Blending hydrogen into the EU gas system*. https://joint-research-centre.ec.europa.eu/jrc-news/blending-hydrogen-eu-gas-system-2022-01-19_en
- Crane Co. (2013). *Flow of fluids through valves, fittings and pipe*. Vervante.
- Daliah, R. (2021). *Technology Landscape: Key Players in Methane Pyrolysis*. <https://www.luxresearchinc.com/blog/technology-landscape-key-players-in->

methane-pyrolysis/

- Dimian, A. C., Bildea, C. S., & Kiss, A. A. (2014). Process Synthesis by the Hierarchical Approach. In *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes* (p. 70). Elsevier.
- Douglas, J. M. (1988). *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw-Hill.
- Ebrahimi, A., Meratizaman, M., Reyhami, H. A., Pourali, O., & Amidpour, M. (2015). Energetic, exergetic and economic assessment of oxygen production from two columns cryogenic air separation unit. *Energy*, 90, 18. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.083>
- Erisman, J. W., Galloway, J., Dise, N. B., & Bleeker, A. (2015). *Nitrogen, too much of a vital resource*. Holly Strand. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3664.8163>
- European Environment Agency. (2021). *Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2019 and inventory report 2021*. <https://www.eea.europa.eu/publications/annual-european-union-greenhouse-gas-inventory-2021>
- Eurostat. (2020). *Renewable energy on the rise: 37% of EU's electricity*. <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20220126-1>
- Eurostat. (2022a). *Electricity price statistics*. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_price_statistics
- Eurostat. (2022b). *Natural gas price statistics*. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Natural_gas_price_statistics
- Fairfield Market Research. (2021). *Carbon Black Market - Global Industry Analysis (2017 - 2020) - Growth Trends and Market Forecast (2021 - 2025)*. <https://www.marketresearch.com/Fairfield-Market-Research-v4228/Carbon-Black-Global-Growth-Trends-30379327/>
- Fondazione Eni Enrico Mattei. (2021). The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition – A Technological and Geopolitical Perspective. *Sustainability*, 13, 26. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/su13010298>
- Forbes. (2019). *Net Zero Natural Gas Plant -- The Game Changer*. <https://www.forbes.com/sites/jamesconca/2019/07/31/net-zero-natural-gas-plant-the-game-changer/?sh=fb28ecc1de22>
- Fortune. (2022). *Large And Medium Size Air Separation Unit*. https://m.fortune-gas.com/product/Air_Separation_Unit_110458/Large_And_Medium_Size_Air_Separation_Unit.html
- Frattini, D., Cinti, G., Bidini, G., Desideri, U., Cioffi, R., & Jannelli, E. (2016). A system approach in energy evaluation of different renewable energies sources integration in ammonia production plants. *Renewable Energy*, 99, 10.

- <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.040>
- Global CCS Institute. (2013). *Technical aspects of CO₂ EOR and associated carbon storage*.
<https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/118946/technical-aspects-co2-enhanced-oil-recovery-and-associated-carbon-sto.pdf>
- Guthrie, K. M. (1969). *Data and techniques for preliminary capital cost estimating*. (p. 30). McGraw-Hill.
https://openlibrary.org/books/OL14799127M/Data_and_techniques_for_preliminary_capital_cost_estimating.#details
- Hans-Joachim Leimkühler. (2010). *Managing CO₂ Emissions in the Chemical Industry*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527633623>
- Haseli, Y., & Sifat, N. S. (2021). Performance modeling of Allam cycle integrated with a cryogenic air separation process. *Computers & Chemical Engineering*, 148, 11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107263>
- Haussinger, P., Lohmuller, R., & Watson, A. M. (2012). Hydrogen. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (p. 60). Wiley.
https://doi.org/10.1002/14356007.o13_o03
- Howarth, R. W., & Jacobson, M. Z. (2021). How green is blue hydrogen? *Energy Science & Engineering*, 9, 11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ese3.956>
- HydrogenPro. (2022). *The arrival of the world's largest electrolyser*. [https://www.pv-magazine.com/2022/09/13/the-hydrogen-stream-worlds-largest-electrolyzer-to-be-deployed-in-norway/#:~:text=HydrogenPro has announced that the,to be initiated when possible.](https://www.pv-magazine.com/2022/09/13/the-hydrogen-stream-worlds-largest-electrolyzer-to-be-deployed-in-norway/#:~:text=HydrogenPro%20has%20announced%20that%20the,to%20be%20initiated%20when%20possible.)
- Industrial Efficiency Technology Database (IETD). (2018). *Ammonia*.
<http://www.iipinetwork.org/wp-content/Ietd/content/ammonia.html>
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). (2006). *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 2: Energy*.
<https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol2.html>
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). (2007). *Climate Change 2007 Synthesis Report*.
https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ar4_syr_full_report.pdf
- International Energy Agency. (2012). *CO₂ CAPTURE AT GAS FIRED POWER PLANTS*.
<https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/103211/co2-capture-gas-fired-power-plants.pdf>
- International Energy Agency. (2015). *Oxy-combustion turbine power plants*.
https://ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/2015-05.pdf

- International Energy Agency. (2019a). *Putting CO2 to Use: Creating Value from Emissions*. <https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use>
- International Energy Agency. (2019b). *The Future of Hydrogen*. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>
- International Energy Agency. (2021a). *Ammonia Technology Roadmap*. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/6ee41bb9-8e81-4b64-8701-2acc064ff6e4/AmmoniaTechnologyRoadmap.pdf>
- International Energy Agency. (2021b). *Global Hydrogen Review 2022*. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>
- ISPRA. (2018). *Fattori di emissione atmosferica di gas a effetto serra nel settore elettrico nazionale e nei principali Paesi Europei*. <https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/rapporti/fattori-di-emissione-atmosferica-di-gas-a-effetto-serra-nel-settore-elettrico-nazionale-e-nei-principali-paesi-europei>
- ISPRA. (2021). *Italian Greenhouse Gas Inventory 1990-2019. National Inventory Report 2021*. <https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/rapporti/italian-greenhouse-gas-inventory-1990-2019-national-inventory-report-2021>
- Kilic, M. (2018). A numerical analysis of transpiration cooling as an air cooling mechanism. *Heat Mass Transfer*, 54, 15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00231-018-2391-6>
- Knoope, M. J. J., Ramirez, A., & Faaji, A. P. C. (2013). Economic optimization of CO2 pipeline configurations. *Energy Procedia*, 37, 8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.196>
- Li, C., Wang, T., & Gong, J. (2020). Alternative Strategies Toward Sustainable Ammonia Synthesis. *Springer*, 26, 25. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s12209-020-00243-x>
- Lima, B. J. L. (2022). *THE REENGINEERING OF THE DISENGINEERING OF OIL AND GAS WELLS*. <https://doi.org/10.32749/nucleodoconhecimento.com.br/engineering-mechanical-engineering/reengineering>
- Linde. (2019). *Air separation plants: History and technological progress in the course of time*. https://www.linde-engineering.com/en/images/Air-separation-plants-history-and-technological-progress-2019_tcm19-457349.pdf
- MIT. (2018). *10 BREAKTHROUGH TECHNOLOGIES 2018*. <https://www.technologyreview.com/10-breakthrough-technologies/2018/>
- Molburg, J. C., & Doctor, R. D. (2003). *Hydrogen from Steam-Methane Reforming with CO2 Capture*.

- https://www.researchgate.net/publication/229028684_Hydrogen_from_Steam-Methane_Reforming_with_CO2_Capture
- Parlamento Europeo. (2021). *Neutralità carbonica: cos'è e come raggiungerla entro il 2050*.
<https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/society/20190926STO62270/neutralita-carbonica-cos-e-e-come-raggiungerla>
- Parlamento Europeo. (2022). *Neutralità carbonica: cos'è e come raggiungerla entro il 2050*.
https://www.europarl.europa.eu/pdfs/news/expert/2019/10/story/20190926STO62270/20190926STO62270_it.pdf
- Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., & West, R. E. (2003). *Plant design and economics for chemical engineers* (5th editio). McGraw-Hill.
- Radici Group. (2022). *Acido adipico*.
<https://www.radicigroup.com/it/prodotti/chemicals/acido-adipico-radichem>
- Rouwenhorst, K. H. R., Krzywda, P. M., Benes, N. E., Mul, G., & Lefferts, L. (2020). Ammonia, 4. Green Ammonia Production. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (p. 20). Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.w02_w02
- Salas, S. D., De Cecchis, D., Piguave, B. V., & Romagnoli, J. A. (2021). Many-objective simulation-based optimization of an Air Separation Unit. *IFAC-PapersOnLine*, 54, 5. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2021.08.295>
- Sanchez-Bastardo, N., Schlog, R., & Ruland, H. (2021). Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 27.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01679>
- Sandbag e Agora Energiewende. (2020). *The European Power Sector in 2019*.
https://static.agora-energiewende.de/fileadmin/Projekte/2019/Jahresauswertung_EU_2019/172_A-EW_EU-Annual-Report-2019_Web.pdf
- Smith, E., Morris, J., Kheshgi, H., Teletzke, G., Herzog, H., & Paltsev, S. (2021). The cost of CO₂ transport and storage in global integrated assessment modeling. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 109, 11.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103367>
- Soltani, R., Rosen, M. A., & Dincer, I. (2014). Assessment of CO₂ capture options from various points in steam methane reforming for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 9.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.161>
- Solvay Group. (2020). *Un piano di sviluppo industriale contraddistinto da sostenibilità*

- ambientale e innovazione tecnologica.*
<https://www.solvayspinettamarengo.it/comunicato-stampa/sostenibilita-ambientale-e-innovazione-tecnologica>
- Sun, P., & Elgowainy, A. (2019). *Updates of Hydrogen Production from SMR Process in GREET® 2019.* https://greet.es.anl.gov/publication-smr_h2_2019
- Tavella, F., Giusi, D., & Ampelli, C. (2022). Nitrogen reduction reaction to ammonia at ambient conditions: A short review analysis of the critical factors limiting electrocatalytic performance. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 35, 11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100604>
- Terna-Rete Elettrica Nazionale S.p.A. (2019). *Produzione 2019.*
https://download.terna.it/terna/5-PRODUZIONE_8d9cf942c92ff41.pdf
- Terna-Rete Elettrica Nazionale S.p.A. (2020). *Pubblicazioni Statistiche.*
<https://www.terna.it/it/sistema-elettrico/statistiche/pubblicazioni-statistiche>
- thyssenkrupp Uhde. (2022). *Ammonia Plants.* <https://www.thyssenkrupp-uhde.com/en/products-and-technologies/fertilizer-technologies/ammonia-plants>
- Tvikon. (2022). *Refractory stainless steel.*
<http://www.tvikon.cz/en/products/refractory-stainless-steel/#:~:text=It has good thermal and,up to 1%2C150 °C.>
- U.S. Department of Energy. (2022). *How Gas Turbine Power Plants Work.*
<https://www.energy.gov/fecm/how-gas-turbine-power-plants-work>
- UnEM - Unione Energie per la Mobilità. (2020). *I numeri dell'Energia.*
<https://www.unem.it/i-numeri-dellenergia/italia/>
- Variny, M., Jedina, D., Rimar, M., & Kizek, J. (2021). Cutting Oxygen Production-Related Greenhouse Gas Emissions by Improved Compression Heat Management in a Cryogenic Air Separation Unit. *International Journal of Environmental Research*, 18, 32. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ijerph181910370>
- Wang, S., Fernandes, D., Xu, Q., & Chen, D. (2021). New Conceptual Design of an Integrated Allam-Cycle Power Complex Coupling Air Separation Unit and Ammonia Plant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02478>
- Wikipedia. (2022). *Rendimento isoentropico.*
https://it.wikipedia.org/wiki/Rendimento_isoentropico
- WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. (2022). *Global Annual to Decadal Climate Update.*
https://hadleyserver.metoffice.gov.uk/wmolc/WMO_GADCU_2022-2026.pdf

- WRAL TechWire. (2018). *The future of electricity? Durham's NET Power charges forward with zero emissions tech*. <https://wraltechwire.com/2018/11/12/the-future-of-electricity-durhams-net-power-charges-forward-with-zero-emissions-tech/>
- WRAL TechWire. (2022). *Durham's NET Power joined by Baker Hughes in strategic partnership*. <https://wraltechwire.com/2022/02/22/durhams-net-power-joined-by-baker-hughes-in-strategic-partnership/>
- Yara Italia. (2022). *Acido Nitrico*. <https://www.yara.it/prodotti-chimici-e-soluzioni-ambientali/prodotti-chimici/acido-nitrico/>
- Young, A. F., Villardi, H., Araujo, L., Raptopoulous, L., & Dutra, M. (2021). Detailed Design and Economic Evaluation of a Cryogenic Air Separation Unit with Recent Literature Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02818>
- Zeochem. (2022). *PSA Hydrogen Purification*. <https://www.zeochem.com/our-applications/psa-hydrogen-purification>
- Zhang, G., Zhu, R., Xie, G., Li, S., & Sunden, B. (2022). Optimization of cooling structures in gas turbines: A review. *Chinese Journal of Aeronautics*, 35, 28. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2021.08.029>
- Zhang, X., Chen, J., Yao, L., Huang, Y.-H., Zhang, X.-J., & Qiu, L. (2014). Research and development of large-scale cryogenic air separation in China. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 15, 13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1631/jzus.A1400063>
- Zohuri, B., & McDaniel, P. (2019). Energy Resources and the Role of Nuclear Energy. In *Advanced Smaller Modular Reactors* (p. 45). Springer.

Lista delle Figure

Figura 1.1 - Gas serra italiani in CO _{2,eq} , anno 2019 [ISPRA, 2021].....	5
Figura 1.2 - CO _{2,eq} relativa ai macrosettori italiani, anno 2019 [ISPRA, 2021].	5
Figura 1.3 - Emissioni relative al settore dell’Energia dal 1990 al 2019 [ISPRA, 2021].	6
Figura 1.4 - CO _{2,eq} relativa al settore dell’Energia, anno 2019 [ISPRA, 2021].	8
Figura 1.5 - CO _{2,eq} relativa al settore delle Industrie Energetiche, anno 2019 [ISPRA, 2021].....	9
Figura 1.6 - CO ₂ relativa al settore delle Industrie Manifatturiere e delle Costruzioni, anno 2019 [ISPRA, 2021].....	11
Figura 1.7 - Emissioni relative al settore dei Processi Industriali dal 1990 al 2019 [ISPRA, 2021].....	12
Figura 1.8 - CO _{2,eq} relativa al settore dei Processi Industriali e Utilizzo del Prodotto, anno 2019 [ISPRA, 2021].....	13
Figura 1.9 - Gas serra europei in CO _{2,eq} , anno 2019 [European Environment Agency, 2021].....	15
Figura 1.10 - CO _{2,eq} relativa ai macrosettori europei, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].....	15
Figura 1.11 - CO _{2,eq} relativa al settore dell’Energia, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].....	16
Figura 1.12 - CO _{2,eq} relativa al settore delle Industrie Energetiche, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].....	18
Figura 1.13 - Utilizzo dei combustibili per l’Elettricità Pubblica, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].....	19
Figura 1.14 - CO ₂ relativa al settore delle Industrie Manifatturiere e Costruzioni, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].	20
Figura 1.15 - CO _{2,eq} relativa al settore dei Processi Industriali e Utilizzo del Prodotto, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].....	21
Figura 1.16 - Confronto degli andamenti tra Italia ed Europa, anno 2019.	22
Figura 2.1 - CO _{2,eq} relativa al settore Chimico italiano, anno 2019 [ISPRA, 2021].	25

Figura 2.2 - CO _{2,eq} relativa al settore Chimico europeo, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].	26
Figura 3.1 - Schema rappresentativo del “Ciclo dell’Azoto” [ILSA S.p.A.]	33
Figura 3.2 -Schema semplificato relativo al processo Haber-Bosch [Lima, 2022].	35
Figura 3.3 - Schema riassuntivo relativo al processo di <i>reforming</i> con vapore (SMR). Linea continua: portate materiali di processo; linea a puntini: portate materiali di vapore; linea spezzata: flussi termici [Molburg & Doctor, 2003].	37
Figura 3.4 - La differenza di temperatura determina le pressioni operative delle colonne [Bocker et al., 2013].	41
Figura 3.5 - Rappresentazione della colonna Linde [Linde, 2019].	42
Figura 3.6 - Schema convenzionale dell’impianto ASU con tre stadi di compressione [Aneke & Wang, 2015].	43
Figura 4.1 - Schema semplificato di un Ciclo Combinato [Almajali & Quran, 2021].	49
Figura 4.2 - Rappresentazione di un classico Ciclo Combinato su un diagramma T-s [Zohuri & McDaniel, 2019].	50
Figura 4.3 - Schema semplificato del Ciclo di Allam [Forbes, 2019].	52
Figura 4.4 - Funzionamento del raffreddamento per traspirazione [Kilic, 2018].	52
Figura 4.5 - Diagramma a blocchi esplicativo dell’integrazione tra la produzione ammoniacale (sezioni ASU e SMR) e Ciclo di Allam. Il riquadro verde racchiude il Ciclo di Allam, il rosso la sezione di <i>reforming</i> con vapore e il blu la sezione di frazionamento dell’aria. Le linee piene si riferiscono alle portate materiali; le linee a puntini si riferiscono ai flussi termici; le linee spezzate si riferiscono alla potenza elettrica.	55
Figura 4.6 - Schema della simulazione relativa al processo di <i>reforming</i> con vapore (SMR).	57
Figura 4.7 - Schema della simulazione relativa al processo di frazionamento dell’aria (ASU).	61
Figura 4.8 - Schema della simulazione relativa al Ciclo di Allam.	64
Figura 4.9 - Rappresentazione del Ciclo di Brayton-Joule su un diagramma T-s. Le linee piene si riferiscono alle trasformazioni ideali (isoentropiche); le linee a puntini alle trasformazioni non ideali (non-isoentropiche) [Wikipedia, 2022].	69
Figura 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 - Andamenti dei CapEx alle diverse temperature del combustore relativi al Ciclo di Allam calcolati tramite: metodo lineare (linee blu), metodo esponenziale con esponente pari a 0.8 (curve arancioni), metodo esponenziale con esponente pari a 0.6 (curve grigie). Le curve sono state calcolate tramite la formula: $CapEx = k \cdot P^n$.	81

Figura 4.14 - Incremento percentuale degli OpEx.....	83
Figura 4.15 - Incremento percentuale dei CapEx calcolati alle diverse temperature del combustore.....	84
Figura 5.1 - Suddivisione mondiale CO ₂ relativamente al settore di utilizzo, anno 2019 [International Energy Agency, 2019].....	86

Lista delle Tabelle

Tabella 1.1 - Fattori GWP per il calcolo di CO ₂ equivalente [IPCC, 2006].....	3
Tabella 1.2 - Produzione di elettricità per fonte, anno 2019 [Terna-Rete Elettrica Nazionale S.p.A., 2019].....	7
Tabella 1.3 - Valori delle emissioni relativi al settore dell'Energia, anno 2019 [ISPRA, 2021].....	8
Tabella 1.4 - Valori delle emissioni relativi al settore delle Industrie Energetiche, anno 2019 [ISPRA, 2021].....	9
Tabella 1.5 - Valori delle emissioni relativi al settore delle Industrie Manifatturiere e delle Costruzioni, anno 2019 [ISPRA, 2021].....	11
Tabella 1.6 - Valori delle emissioni relativi al settore dei Processi Industriali e Utilizzo del Prodotto, anno 2019 [ISPRA, 2021].	13
Tabella 1.7 - Valori delle emissioni relativi al settore dell'Energia, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].....	17
Tabella 1.8 - Valori delle emissioni relativi al settore delle Industrie Energetiche, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].	18
Tabella 1.9 - Valori delle emissioni relativi al settore delle Industrie Manifatturiere e Costruzioni, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].....	20
Tabella 1.10 - Valori delle emissioni relativi al settore dei Processi Industriali e Utilizzo del Prodotto, anno 2019 [European Environment Agency, 2021].....	21
Tabella 2.1 - Resoconto emissioni a seguito della produzione di acido adipico, anno 2019 [ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021].	27
Tabella 2.2 - Resoconto emissioni a seguito della produzione di acido nitrico, anno 2019 [ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021].....	28
Tabella 2.3 - Resoconto emissioni a seguito della produzione di nero fumo e dei prodotti petrolchimici, anno 2019 [ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021].	29
Tabella 2.4 - Resoconto emissioni a seguito della produzione di carbonato di sodio, anno 2019 [ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021].	30
Tabella 2.5 - Resoconto emissioni a seguito della produzione di ammoniaca, anno 2019 [ISPRA, 2021; European Environment Agency, 2021].....	31

Tabella 4.1 - Correnti principali relative al processo di reforming con vapore (SMR).	59
Tabella 4.2 - Risultati relativi alla sezione di reforming con vapore (SMR).....	59
Tabella 4.3 - Correnti principali relative alla sezione di frazionamento dell'aria (ASU).	63
Tabella 4.4 - Correnti principali relative al Ciclo di Allam.	66
Tabella 4.5 - Risultati principali dell'integrazione del Ciclo di Allam all'impianto convenzionale di ammoniaca.....	67
Tabella 4.6 - Risultati delle analisi relative al diametro interno dei tubi.	70
Tabella 4.7 - Costi relativi alla sezione di reforming con vapore (SMR).	73
Tabella 4.8 - Costo del pretrattamento dell'aria e valore di vendita di azoto e ossigeno [Salas et al., 2021].	74
Tabella 4.9 - CapEx ed OpEx relativi ai compressori del frazionamento dell'aria (ASU).	75
Tabella 4.10 - CapEx relativi alla sezione di separazione del frazionamento dell'aria (ASU).....	76
Tabella 4.11 - CapEx relativi agli scambiatori di calore multi-flusso del frazionamento dell'aria (ASU) [Young et al., 2021].....	77
Tabella 4.12 - CapEx ed OpEx relativi al Ciclo di Allam calcolati alle diverse temperature del combustore.	78
Tabella 4.13 - CapEx ed OpEx totali dell'impianto convenzionale e integrato calcolati alle diverse temperature del combustore. L'abbreviazione "Conv." indica l'impianto convenzionale mentre quella "Int." indica l'impianto in seguito all'integrazione del Ciclo di Allam. Con $\Delta\%$, si indicano gli incrementi percentuali dei CapEx ed OpEx dovuti all'integrazione del Ciclo di Allam all'impianto convenzionale.	82

Lista dei simboli

Variabile	Descrizione	Unità SI
ΔH_{298}^0	entalpia standard di reazione	J/mol
E^0	potenziale standard	V
LHV	potere calorifico inferiore	J/kg
\dot{m}	portata massica	kg/h
T	temperatura	°C
P	pressione	bar
W	potenza	W
s	entropia	J/K
ρ	densità	kg/m ³
\dot{Q}	portata volumetrica	m ³ /h
A	area	m ²
v	velocità	m/s
$CapEx$	<i>capital expenditures</i>	USD/y
$OpEx$	<i>operative expenditures</i>	USD/y
EP_i	potenziale economico	USD/y
$M\&S$	indice di costo	-
bhp	potenza dell'albero motore	W
F_c	parametro relativo ai costi di acquisto	-
D	diametro	m
H	altezza	m
N_{piatti}	numero dei piatti	-
α	fattore pre-esponenziale	-
β	fattore pre-esponenziale	-
n	esponente della "six tenths factor rule"	-

