

CHIMICA AMBIENTALE

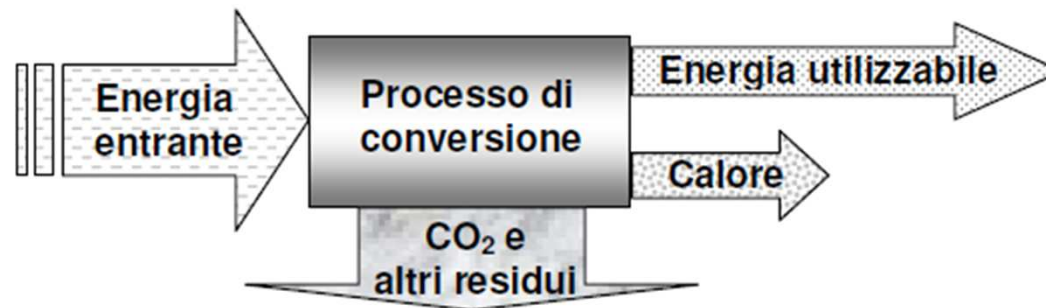
CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente
Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

USO DELL'ENERGIA, COMBUSTIBILI FOSSILI, EMISSIONI DI CO2 E CAMBIAMENTO CLIMATICO GLOBALE

L'uso dell'energia comprende la trasformazione dell'energia da una forma all'altra, fino alla sua degradazione in calore, prodotto di scarto senza problema ambientale globale. Tuttavia produzione o consumo di energia presentano alcuni effetti collaterali seri per l'ambiente (es. clima).



Una **fonte di energia** viene definita **primaria** quando è presente in natura e quindi non deriva dalla trasformazione da parte dell'uomo di nessuna altra forma di energia. Rientrano in questa categoria i combustibili direttamente utilizzabili (petrolio grezzo, gas naturale, carbone), l'energia nucleare, l'energia del sole, del vento, dell'acqua e delle biomasse (**fonte di e. secondaria**: e.elettrica, benzina, GPL, idrogeno)

Criteri di valutazione delle fonti energetiche

Oltre al **rendimento energetico**, esistono naturalmente una serie di altri criteri molto rilevanti che concorrono a caratterizzare le fonti energetiche: es.

1. la **continuità della fornitura**,
2. la **facilità di trasporto**,
3. la **possibilità di stoccaggio**,
4. la **densità energetica** e la **densità di potenza**,
5. l'**impatto ambientale** e,
6. il **prezzo di mercato** delle risorse energetiche.

Il prezzo è ovviamente influenzato dalle dinamiche fra domanda e offerta e risente fortemente

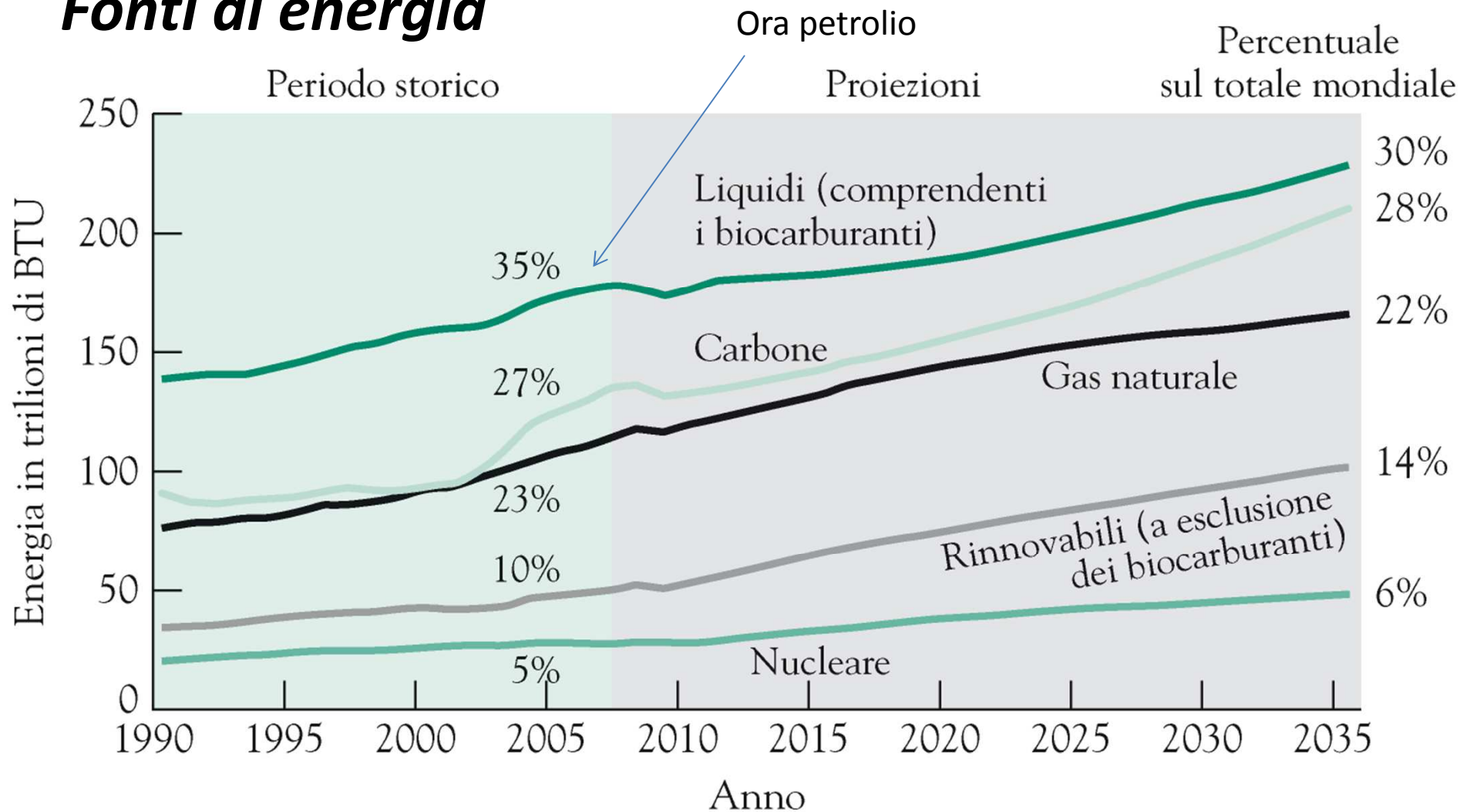
- della situazione politico-sociale contingente (come nel caso delle crisi petrolifere degli anni settanta) e
- delle previsioni, aspettative e speculazioni (anche di natura puramente finanziarie) sulla disponibilità futura delle risorse

Estratto da «Energia e Salute della Terra» di Giulio De Leo, Giorgio Guariso e Giulia Fiorese
Fondazione Boroli, 2009 http://www.ecolab.unipr.it/files/stuff/cap_1_Misurare_Energia.pdf

Tabella 1.1. – Principali processi e tecnologie caratterizzanti la trasformazione dell'energia

da \ a	Radiazione Elettromagnetica	Chimica	Termica	Cinetica	Nucleare	Elettrica
Radiazione Elettromagnetica		Fotosintesi	Assorbimento energia solare			Pile solari
Chimica	Chemi-luminescenza	Processi chimici	Combustione	Metabolismo animale		Pile a combustibile e batterie
Termica	Radiazioni termiche	distillazione	Scambio di calore	Dilatazione, combustione interna	Innesco reazione bombe nucleari	Termoelettricità
Cinetica	decadimento beta con emissione di fotoni	Dissociazione radiolitica	Attrito	Ingranaggi e manovellismi		Generatori elettrici
Nucleare	Esplosione bombe nucleari		Fissione e fusione	Onda d'urto bombe nucleari		Batterie nucleari
Elettrica	Radiazioni elettromagnetiche	Elettrolisi	Resistenze per il riscaldamento	Motori elettrici		

Fonti di energia



Il British thermal unit (BTU o Btu) è un'unità di misura dell'energia, usata negli Stati Uniti e nel Regno Unito (dove è generalmente usata nei sistemi di riscaldamento). La corrispondente unità di misura utilizzata nel Sistema Internazionale è, invece, il joule (J). Una BTU è definita dalla quantità di calore richiesta per alzare la temperatura di 1 libbra (ovvero 453,59237 grammi) di acqua da 39 °F a 40 °F (3.8 °C a 4.4 °C).

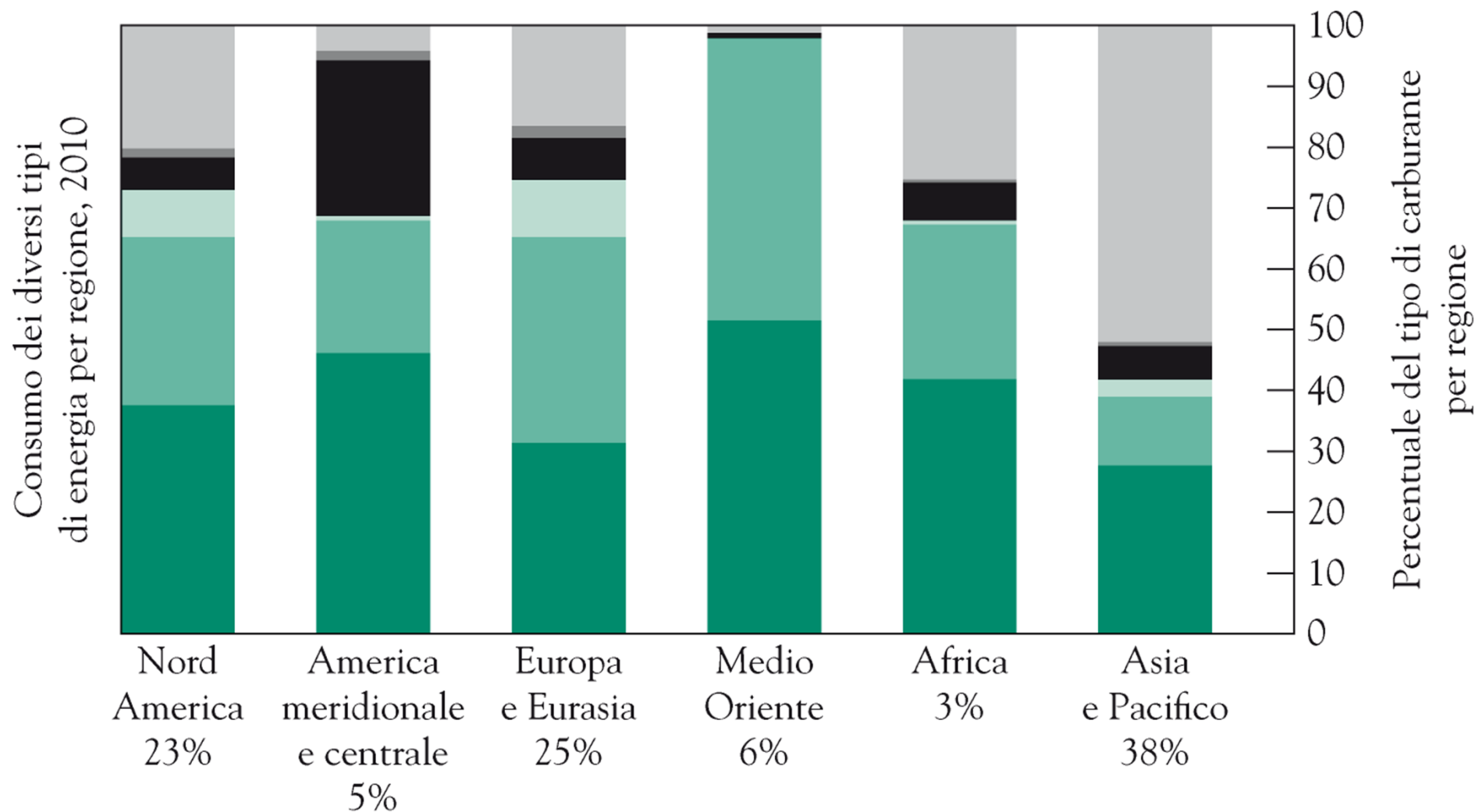


FIGURA 6.4 Consumo dei vari tipi di energia per regione geografica nel 2010. Il carbone è mostrato in grigio chiaro; le energie rinnovabili in grigio scuro; l'energia idroelettrica in nero; l'energia nucleare in verde chiaro; il gas naturale in verde di tonalità media; il petrolio in verde scuro. [Fonte: adattata da BP, *Statistical Review of World Energy 2011*.]

La **densità energetica** indica semplicemente quanta energia si può produrre da una specifica unità (in volume o in massa) di un certo combustibile.

Per misurare la resa energetica di tutta la catena di approvvigionamento di un combustibile sono state proposte metodologie come, ad esempio, il Ritorno Energetico sull'Investimento (in inglese **Energy Return on Investment, EROI**). Questo indice viene calcolato come rapporto fra l'energia ricavata da un impianto o con una certa tecnologia (escluso il calore di scarto) e tutta l'energia spesa per arrivare al suo ottenimento.

Tabella 1.3.: Calcolo del Ritorno Energetico sull'Investimento (EROI) per alcune tecnologie di produzione di energia elettrica. Fra parentesi l'intervallo minimo-massimo dell'EROI (fonte: Università di Sidney, Life-Cycle Energy Balance and Greenhouse Gas Emissions of Nuclear Energy in Australia, 2006)

Tecnologia	EROI
Fotovoltaico	3.0 (1.5 - 6.2)
Nucleare, acqua pesante	5.0 (2,8 - 5.5)
Nucleare, acqua leggera	5.5 (2.5 - 6.2)
Turbine eoliche	15.1 (8.3 - 24)
Mini-idroelettrico	21.7 (7.3 - 50)



Per il calcolo dell'EROI è necessario studiare la catena di produzione del combustibile lungo tutto il suo ciclo di vita considerando accuratamente le eventuali specificità di ogni particolare fonte, tecnologia e localizzazione dell'impianto o dei giacimenti estrattivi. Ad esempio, l'EROI può cambiare sensibilmente da sito a sito (ci sono giacimenti da cui è molto facile estrarre petrolio o carbone, altri da cui invece è molto difficile). Inoltre, l'EROI può cambiare nel tempo sia in funzione delle tecnologie che man mano si rendono disponibili sia del livello di sfruttamento di un giacimento.

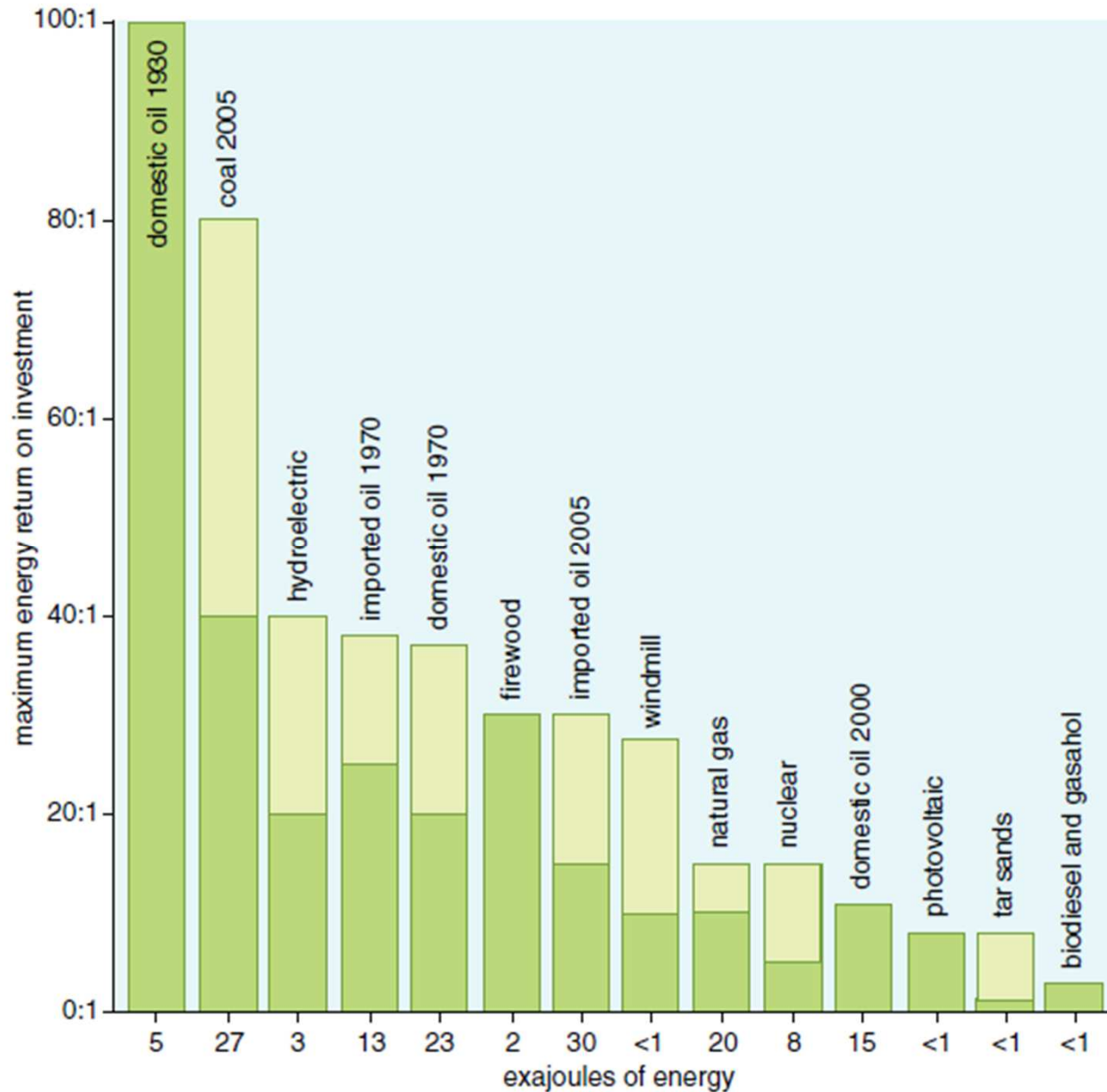


Figure 10. The energy return on investment (EROI) is the energy cost of acquiring an energy resource; one of the objectives is to get out far more that you put in. Domestic oil production's EROI has decreased from about 100:1 in 1930, to 40:1 in 1970, to about 14:1 today. The EROI of most "green" energy sources, such as photovoltaics, is presently low. (Lighter colors indicate a range of possible EROI due to varying conditions and uncertain data.) EROI does not necessarily correspond to the total amount of energy in exajoules produced by each resource

C.A.S.Hall, J.W.Day Jr., "Revisiting the Limits to Growth After Peak Oil", Am. Sci. 97 (2009) 230

- [Charles A.S. Hall](#), [Jessica G. Lambert](#), [Stephen B. Balogh](#) **EROI of different fuels and the implications for society** [Energy Policy Volume 64](#), January 2014, Pages 141–152
- [doi:10.1016/j.enpol.2013.05.049](#)

I combustibili fossili

- Maggior parte dell'energia commerciale è prodotta per combustione di combustibili fossili (-> CO₂, gas serra)
- Carbone: principale riserva di fossili (con attuali tassi di consumo disponibile per altri 200 anni).
Principalmente C da grafite (<-lignina).
- Calore prodotto da combustione di combustibili fossili primari viene trasformato in vapore, che fa girare turbine che generano elettricità (energia secondaria)

Combustibili fossili solidi derivano, com'è noto, dalla carbonizzazione di biomasse Legnose. Si differenziano per % carbonio (da 50% per carboni giovani, fino a oltre 90%

Tabella 1.4: Principali combustibili solidi derivati da biomasse legnose

Torba	carbonizzazione di vegetali erbacei, mescolata con terriccio, nessun uso industriale
Lignite	carbonizzazione di piante ad alto fusto
Litantrace	è il carbon fossile, bassa umidità, basso tenore di ceneri, viene distillato per produrre coke e gas combustibili
Antracite	termine estremo del processo di carbonizzazione, basso tenore di sostanze volatili, difficoltà all'innesco, uso domestico per riscaldamento
Coke	porzione di litantrace solida dopo riscaldamento a 900-1000° in assenza di aria, pregiato se poco poroso e resistente a compressione, è utilizzato in altoforno

Tabella 1.7: Composizione chimica e densità energetica del legno e dei quattro principali tipi di carbone. La densità energetica è espressa come potere calorifico inferiore medio (P.C.), ovvero la quantità di calore che si può ricavare da 1 kg di combustibile.

Sostanza	% C	% H	% O	% N	% S	% ceneri	P.C. (kcal/kg)
Legno	50 - 54	6 - 6,5	43,5 - 44	0,3 - 0,5	0	0,5 - 1,2	2.500 - 4.500
Torba	50 - 60	5,5 - 6,5	30 - 48	0,8 - 3	0,1 - 0,2	3 - 25	3.000 - 4.500
Lignite	60 - 75	5 - 6	20 - 45	0,7 - 2	1 - 12	3 - 8	4.000 - 6.200
Litantrace	75 - 90	4,5 - 5,5	5 - 15	0,7 - 2	0,5 - 4	0,5 - 4	7.600 - 9.000
Antracite	92 - 95	2 - 2,5	3	0,5 - 1	0,5 - 2	0,5 - 2	8.300 - 9.000


Tabella 1.9: Poteri calorifici di alcuni combustibili fissati per convenzione dalla norma internazionale UNI 10389

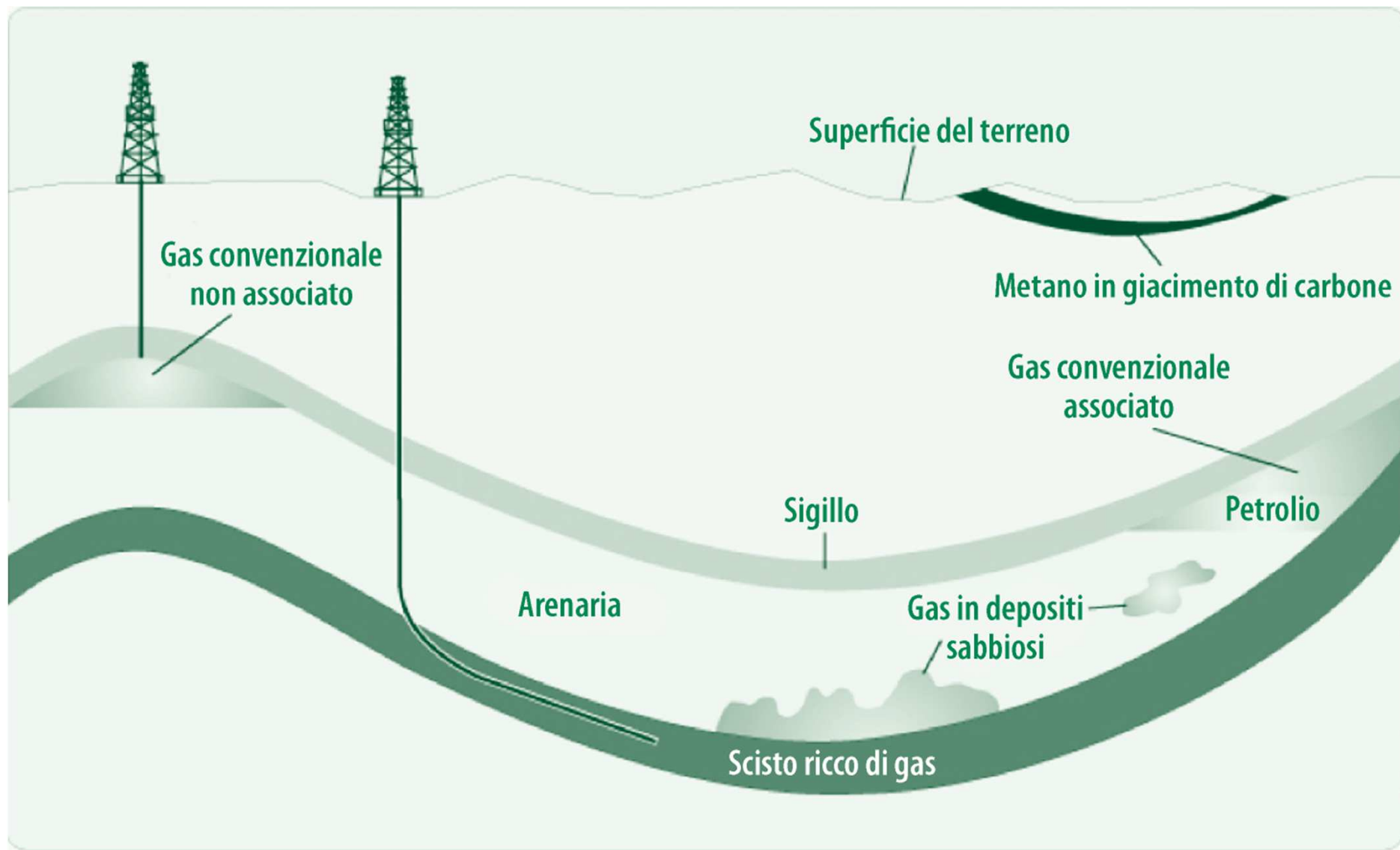
Gas naturale	8250 kcal/m ³ (a press. Atm. a 15 °C)
Gas di petrolio liquefatto - GPL	27000 kcal/m ³ (a press. Atm. A 15 °C)
Gasolio	10210 kcal/kg
Olio combustibile	9870 kcal/kg

Il gas naturale, una miscela di vari gas fra cui principalmente metano (fra il 70 e 90%) ed etano, butano, propano e pentano, tutti composti più o meno complessi del carbonio, è stato considerato indesiderabile dai petrolieri quando usciva dai pozzi e solo nella seconda metà del secolo scorso si è cominciato a sfruttarlo commercialmente grazie allo sviluppo di tecnologie per il trasporto e la compressione. Metano ha ($T_{eb} = -164^{\circ}\text{C}$), è liquefatto a 200 atm. Da etano (fino a 10% di gas naturale) si ottiene etilene e polietilene. La densità energetica di 1 kg del butano è poco più di un terzo di quella di 1 kg di idrogeno, ma quest'ultimo ha una densità energetica per unità di volume che è dieci volte inferiore a quelle del propano e butano (Tabella 1.8) che sono più facili da liquefare dell'idrogeno.

Tabella 1.8: (densità energetica) per unità di massa e di volume (in litri o normal m^3 a pressione atmosferica e a 15°C) di alcuni combustibili liquidi e gassosi.

Combustibile	MJ/volume	kcal/massa
Gasolio	41 MJ/l	9.799 kcal/kg
Benzina	44 MJ/l	10.031 kcal/kg
Alcool etilico	22 MJ/l	6.479 kcal/kg
Propano	99,2 MJ/Nm ³	11.796 kcal/kg
Butano	124,9 MJ/Nm ³	10.984 kcal/kg
Metano	36,0 MJ/Nm ³	11.940 kcal/kg
Idrogeno	10,8 MJ/Nm ³	28.567 kcal/kg



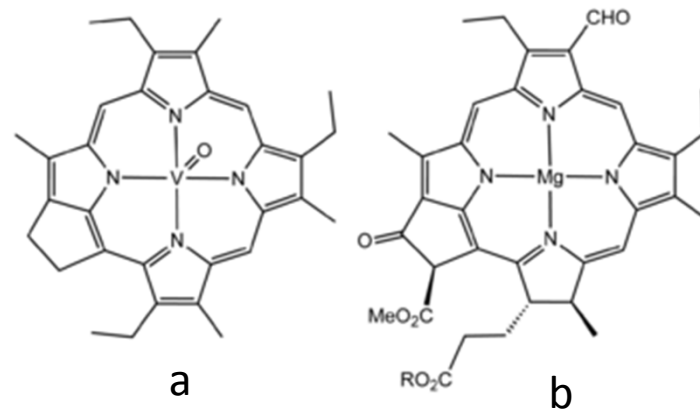


Il petrolio

Il petrolio greggio si presenta come un liquido denso, vischioso, dall'odore caratteristico e di colore variante da giallo-bruno a nerastro, costituito principalmente da una miscela di idrocarburi liquidi (**olio**) e, in proporzione minore, gassosi (**gas naturale**) e solidi (**bitumi e asfalti**). E' una complessa miscela di migliaia di composti la maggior parte dei quali sono idrocarburi: i più abbondanti appartengono alla serie degli alcani lineari e ramificati. Nei petroli naftenici sono abbondanti i.c. in forma ciclica (es, metil ciclopentano e cicloalcano). Si concentra in **bacini sedimentari** dove è presente all'interno di rocce porose. In genere in queste rocce si ritrovano gas, petrolio e acqua distribuiti secondo la loro densità, ovvero: il gas, più leggero, negli strati più alti bloccato dagli strati impermeabili; sotto, il petrolio; e alla base, l'acqua, più pesante.

Greggio e carburanti derivati han vantaggio: di esser liquidi ed a alta densità di energia (trasporto, stoccaggio, uso).

Anche il petrolio si è formato in tempi geologici in seguito all'alterazione termica di depositi di materiale organico accumulatosi in diverse migliaia d'anni e ricoperto successivamente da strati impermeabili che ne hanno impedito la fuoriuscita e dispersione nell'ambiente (teoria di M.V. Lomonosov nel XVIII secolo, confermata da Alfred E. Treibs, che evidenziò l'analogia strutturale tra una molecola di metalloporfirina (a) che aveva rintracciato nel petrolio nel 1930 e la molecola della clorofilla (b)).



Il materiale biologico dal quale deriva il petrolio si ritiene sia costituito da organismi unicellulari marini vegetali e animali (fitoplancton e zooplancton) rimasti sepolti nel sottosuolo centinaia di milioni di anni fa, in particolare durante il paleozoico

La **composizione del petrolio** può variare sensibilmente a seconda del giacimento e si usa distinguere in base alla **densità** fra oli pesanti (minore di 26° API, una scala fissata dall'American Petroleum Institute, indicata quindi con API), medi (scala API compresa fra 26° e 34°) e leggeri, i più pregiati (sopra i 34°).

$$^{\circ}\text{API} = 141,5/\rho^* - 131,3 \quad \text{dove } \rho^* \text{ è la densità relativa rispetto all'acqua.}$$

Un altro parametro importante per la caratterizzazione del greggio è il contenuto di **zolfo**: il greggio viene detto “sweet” (dolce) quando il contenuto di zolfo è inferiore allo 0,5% in volume, e “medium sour” e “sour” (acido) rispettivamente quando il contenuto di zolfo è compreso fra lo 0,5% e l'1,5% o superiore. I greggi a basso contenuto di zolfo sono di maggior valore perché se ne possono ottenere derivati più pregiati nei processi di raffinazione

Tabella 1.5: Principali combustibili liquidi derivati del petrolio

Benzina	prima frazione di distillazione (Temperatura di ebollizione = 30-200°C), miscela di idrocarburi con 4-12 atomi di C, alta volatilità, elevato potere antidetonante
Cherosene	seconda frazione di distillazione (T.eb.=150-280 °C), densità più elevata della benzina, bassa volatilità, usato per alimentazione di motori a turbina, riscaldamento
Gasolio	terza frazione di distillazione (T.eb.= 250-350°C), usato per motori diesel, elevata tendenza all'accensione spontanea
Oli combustibili	residui della distillazione, viscosità variabile, ma piuttosto elevata

Raffinazione del petrolio in
torre per

DISTILLAZIONE FRAZIONATA

Residuo: cere, asfalto, coke,
Cracking catalitico

Gas di petrolio: oli lubrificanti,

Frazione di mezzo o centrale:

Diesel e gasolio per riscaldamento
Industriale

Kerosene o nafta pesante:

carburante per diesel e jet e
riscaldamento domestico

Vapore non condensato viene
raffreddato: **nafta liquida** → benzina

MEPB: C4 → GPL

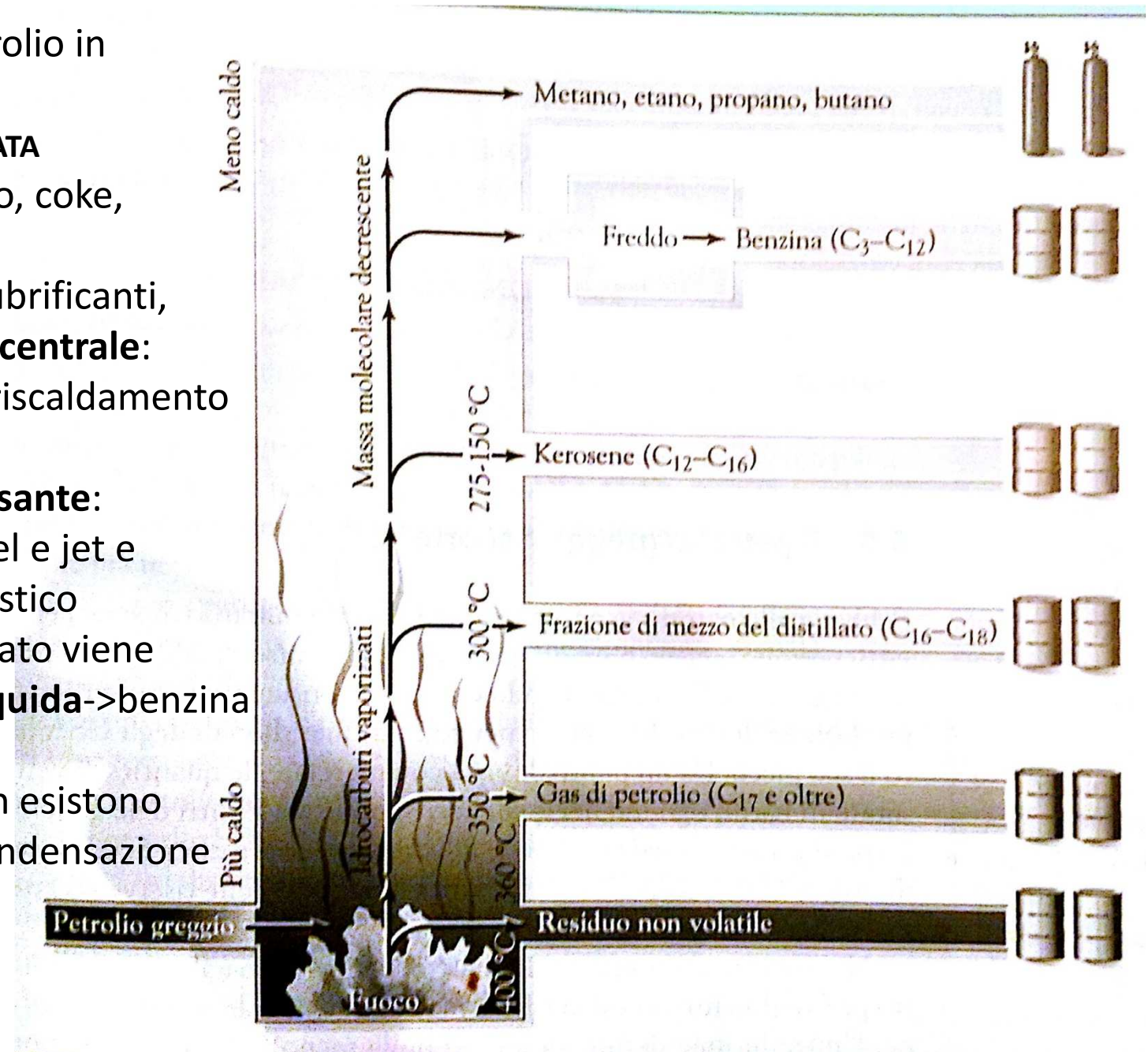
C1-C3 bruciati se non esistono

Infrastrutture per condensazione

Zolfo 0,5 : 4%

Composti azotati

V, Ni, Fe fino a 1000 ppm (nel residuo)



- Benzina principalmente idrocarburi C_7-C_9
- Gasolio per motori diesel C_9-C_{11}
- Formulazioni diverse in estate (meno butano e pentano) ed in inverno
- Mix vapori di benzina e O_2 tende a accendersi spontaneamente nel cilindro -> antidetonanti
- 2,2,4 trimetilpentano (isooottano) ha eccellenti caratteristiche di combustioni (numero di ottano posto a 100, n-eptano posto a 0), benzina non additivata ha n.o. circa 50, troppo basso.
- Additivi antidetonanti: in passato Pb tetraetile e Pb tetrametile, MMT (metilciclopentadienil Manganese Trimetil) poi MTBE (116), BTX: B(106), T(118), metanolo (116), etanolo (112)

Petrolio greggio: le scorte

In 200 anni abbiamo consumato quasi tutto il «facilmente estraibile» prodotto in 500000 anni.

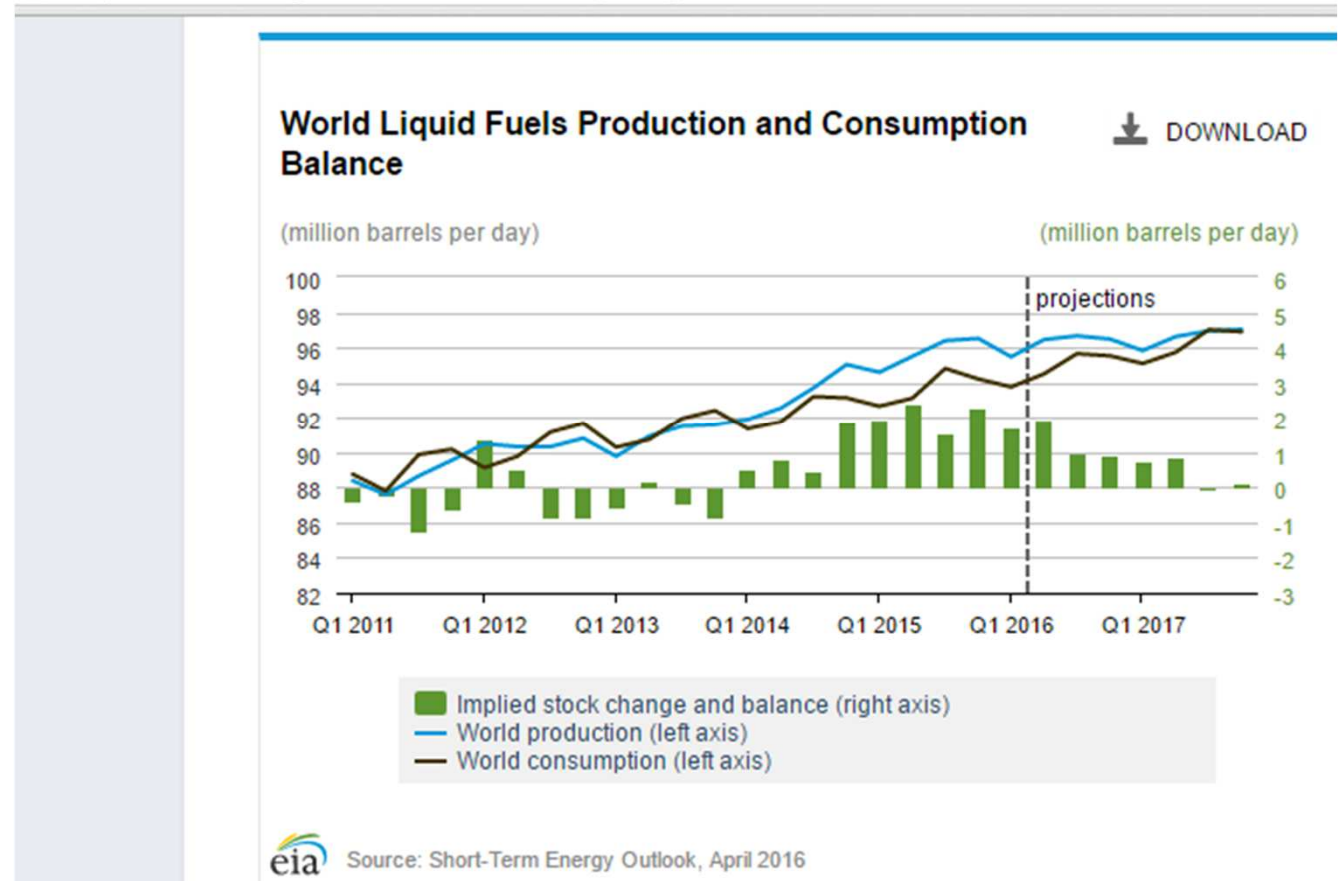
Produzione USA (Alaska esclusa) ha già raggiunto suo picco

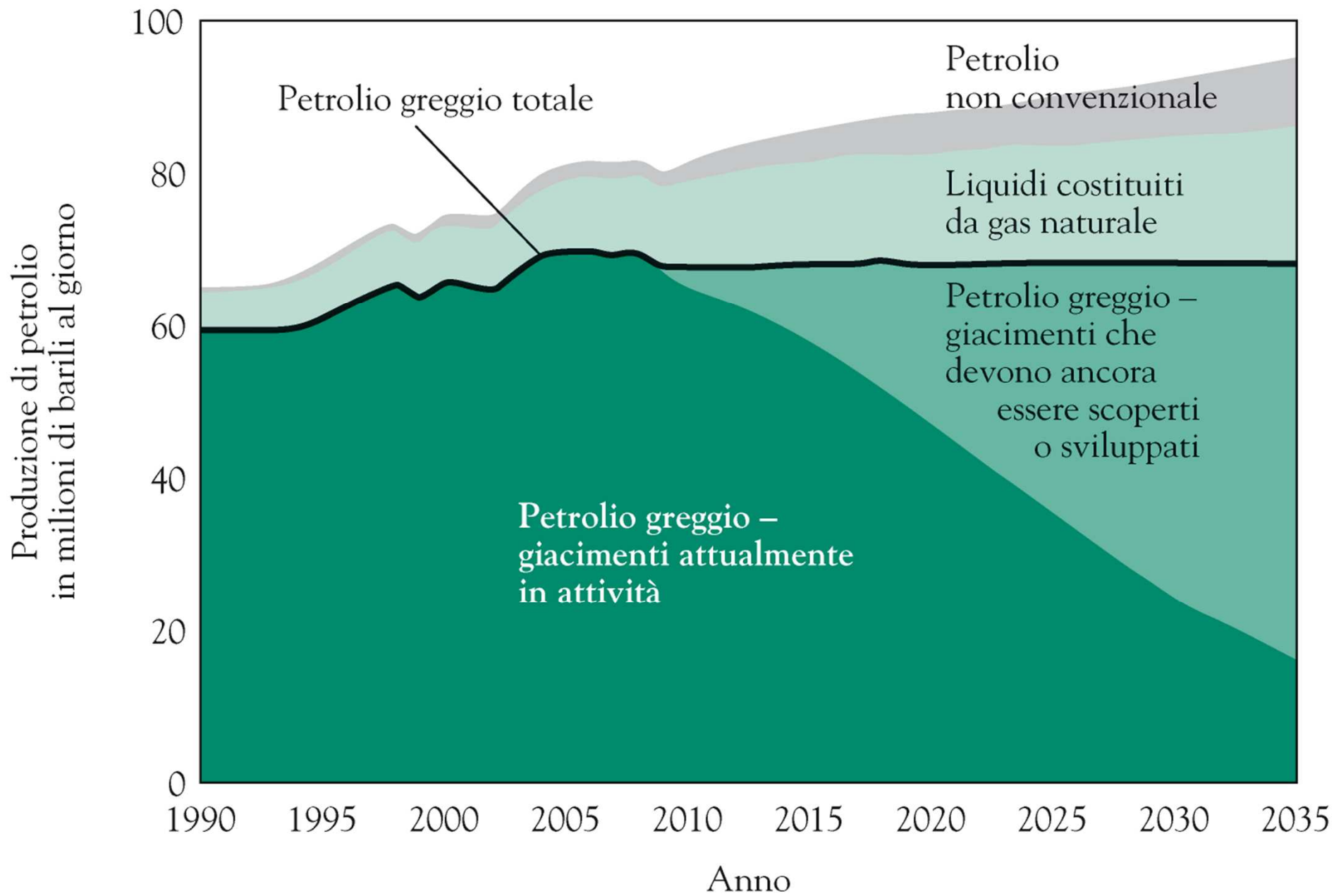
Produzione mondiale 2010: 5000 miliardi di litri o 32miliardi di barili (1 barile = 159 litri)

Gran parte di riserve accertate sono in Medio Oriente.

Migliorano tecnologie Estrattive e si scoprono Nuovi giacimenti (Estrazione primaria, Secondaria, terziaria)

https://www.eia.gov/forecasts/steo/report/global_oil.cfm







European Commission

CLIMATE ACTION

European Commission > Climate Action > EU Action > Strategies > 2050



Home



About us



Climate change



EU Action



Citizens



News & Your Voice



Contract & Grants

Climate strategies & targets

2020 climate & energy package

2030 climate & energy framework

2050 low-carbon economy

Progress made in cutting emissions

Economic analysis

Emissions Trading System (EU ETS)

Effort Sharing Decision

Low Carbon Technologies

Transport

Protection of the ozone layer

Fluorinated Greenhouse Gases

Forests and Agriculture

Adaptation to climate change

EU budget & LIFE

International action on climate



2050 low-carbon economy

[Policy](#)

[Documentation](#)

[Studies](#)

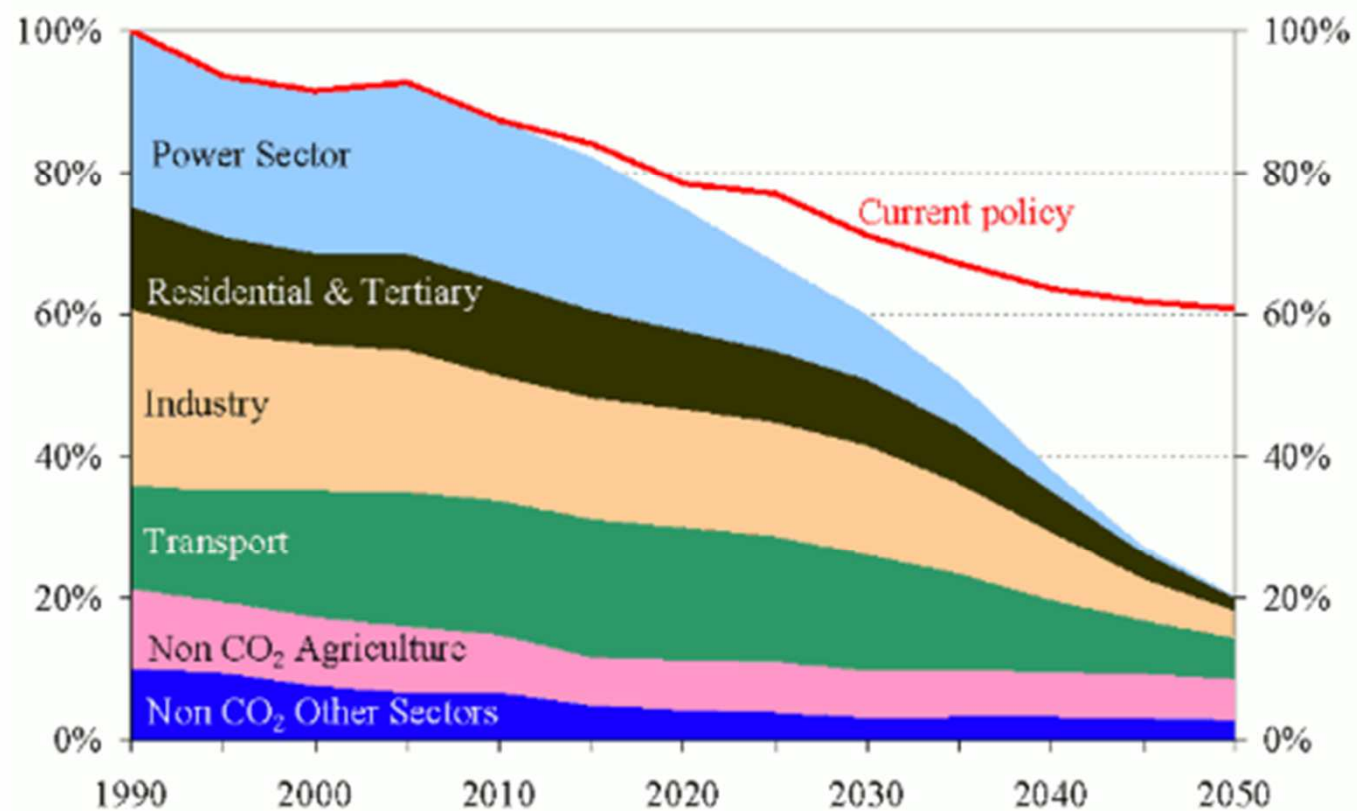
[FAQ](#)

The European Commission is looking at cost-efficient ways to make the European economy more climate-friendly and less energy-consuming.

Its **low-carbon economy** roadmap suggests that:

- By 2050, the EU should cut emissions to **80%** below 1990 levels
- Milestones to achieve this are **40%** emissions cuts **by 2030** and **60% by 2040**
- **All sectors** need to contribute
- The low-carbon transition is **feasible & affordable**.

Action in all **main sectors** responsible for Europe's emissions – power generation, industry, transport, buildings, construction and agriculture – will be needed, but differences exist between sectors on the amount of reductions that can be expected.



Possible 80% cut in greenhouse gas emissions in the EU (100% = 1990)

Il sequestro di CO2

CO2 può essere estratto dai gas di scarico dei grandi impianti industriali che lo rilascerebbero in atmosfera (exp. Centrali elettriche a combustibile fossile, responsabili di 1/3 delle emissioni antropiche di CO2. CO2(g) verrebbe sequestrato e depositato in sito sotterraneo o oceanico, per evitare rilascio in aria (es. in pozzi o giacimenti esauriti).

Attualmente in corso esperimenti su piccola scala di *Carbon Capture and Storage*

<http://www.iea.org/topics/ccs/>

Nelle miscele di effluenti da combustioni, CO2 è diluito (4% per centrali a GN, fino a 14% per centrali a carbone), e va quindi catturato e concentrato sul posto (spesa energetica elevata – da 30 a 50 % di energia prodotta da centrale). Può venir trasportato come fluido supercritico in tubature. Spesa energetica per CCS implica maggiori consumi di carburante e altre emissioni.

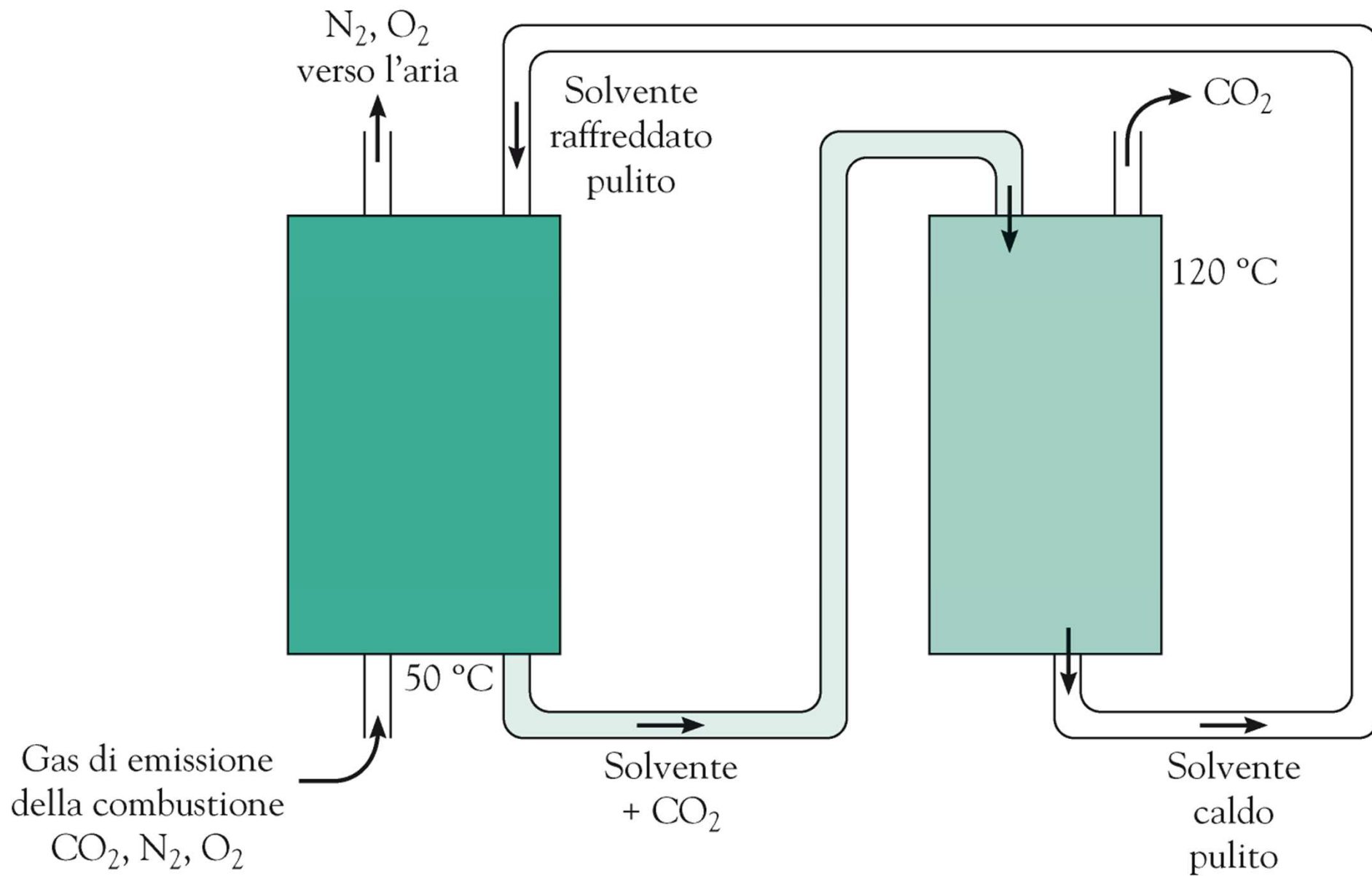
Cattura reversibile del CO2

Si usa un agente che rimuova selettivamente il CO2 (sostanza che coordina debolmente e selettivamente CO2); Serve che agente di cattura sia riciclabile (es. riscaldando o diminuendo pressione)

CO2 è anidride acida, reagisce con acqua \rightarrow H₂CO₃, quindi catturabile con basi. Le reazioni acido base sono rapide. Spesso si usano ammine. Gas di emissione raffreddati vengono fatti salire in torre a riempimento in cui scorre solvente sequestrante (es solvente che contiene 15-30% di ammine (RNH₂ o R₂NH), basi deboli che si combinano con CO₂:



Si usano ad esempio monoetanolamina e dietanolamina, idrosolubili, assorbono grandi quantità di gas e che richiedono poco calore per invertire reazione e rilasciare CO₂ (si ottiene fino a 95% di recupero di CO₂). Ossidi di azoto e zolfo devono essere allontanati da effluenti prima che entrino in soluzione (esistono tecnologie alternative (uso di carbonato come base debole, membrane, Li)



Per evitare necessità di isolare e concentrare CO₂ -> **ossicombustione** (O₂ (spesa energetica !?!) invece di aria)

IMMAGAZINAMENTO DI CO₂

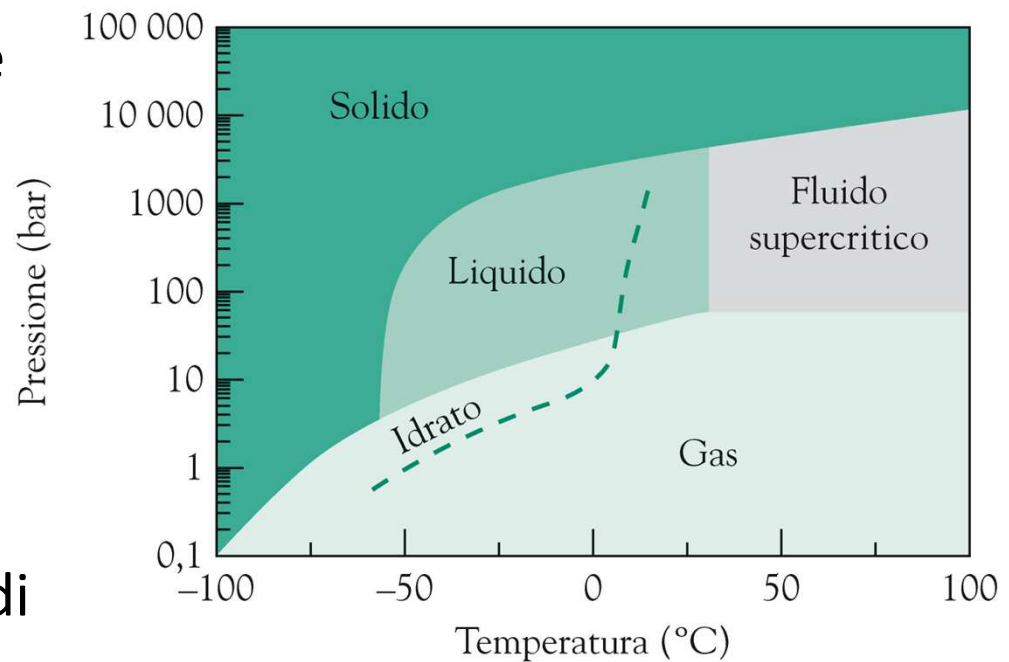
Varie tecniche e siti. Per valutare opzioni consideriamo fasi in cui CO₂ si trova a P e T diverse. Teniamo conto della presenza d'acqua.

A P atm raffreddando non abbiamo liquefazione ma «ghiaccio secco»

A pressioni moderatamente alte CO₂ è liquido, a T basse (0±12°C); condizioni «**marine**».

CO₂ diventa supercritico a P>72 atm e T>31°C; condizioni «**in profondità sotto terra**».

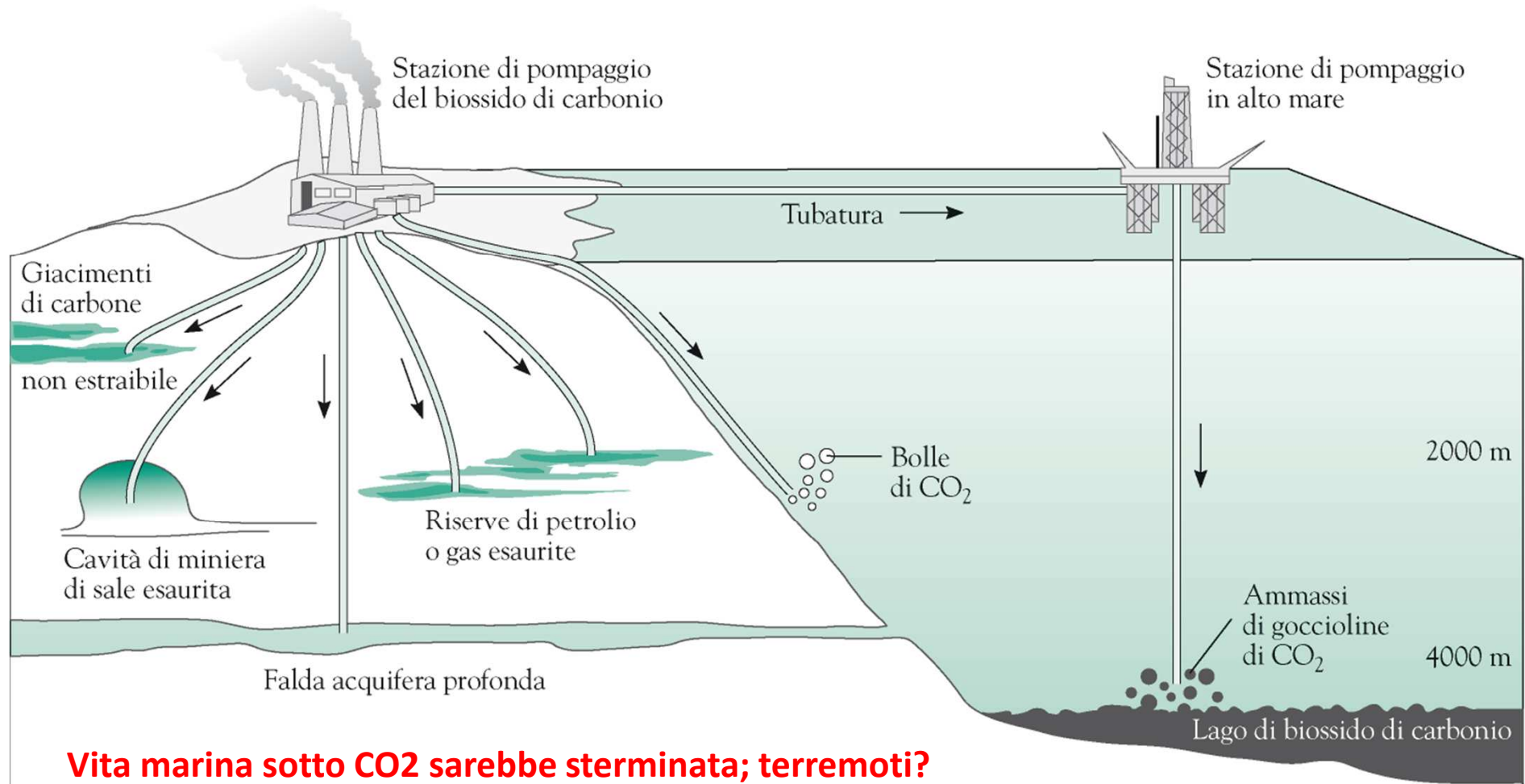
INOLTRE CO₂ più comprimibile di H₂O (P<270 atm CO₂ meno denso di H₂O marina;



in acqua P aumenta 1 atm ogni 10 m; CO₂ più denso dell'acqua a 2700 m ca.)

Scarico diretto nelle profondità oceaniche (!?)

Profondità media oceano 3800 metri, copertura 70% superficie terrestre: enorme potenziale di stoccaggio (a 2700 m CO₂ più denso di acqua e scenderebbe ulteriormente). A profondità >500m gas liquefatto, a T<9°C si forma clatrato idrato (CO₂ 6H₂O) più denso che affonderebbe. Serve tubatura che scenda fino a 3000-5000m)

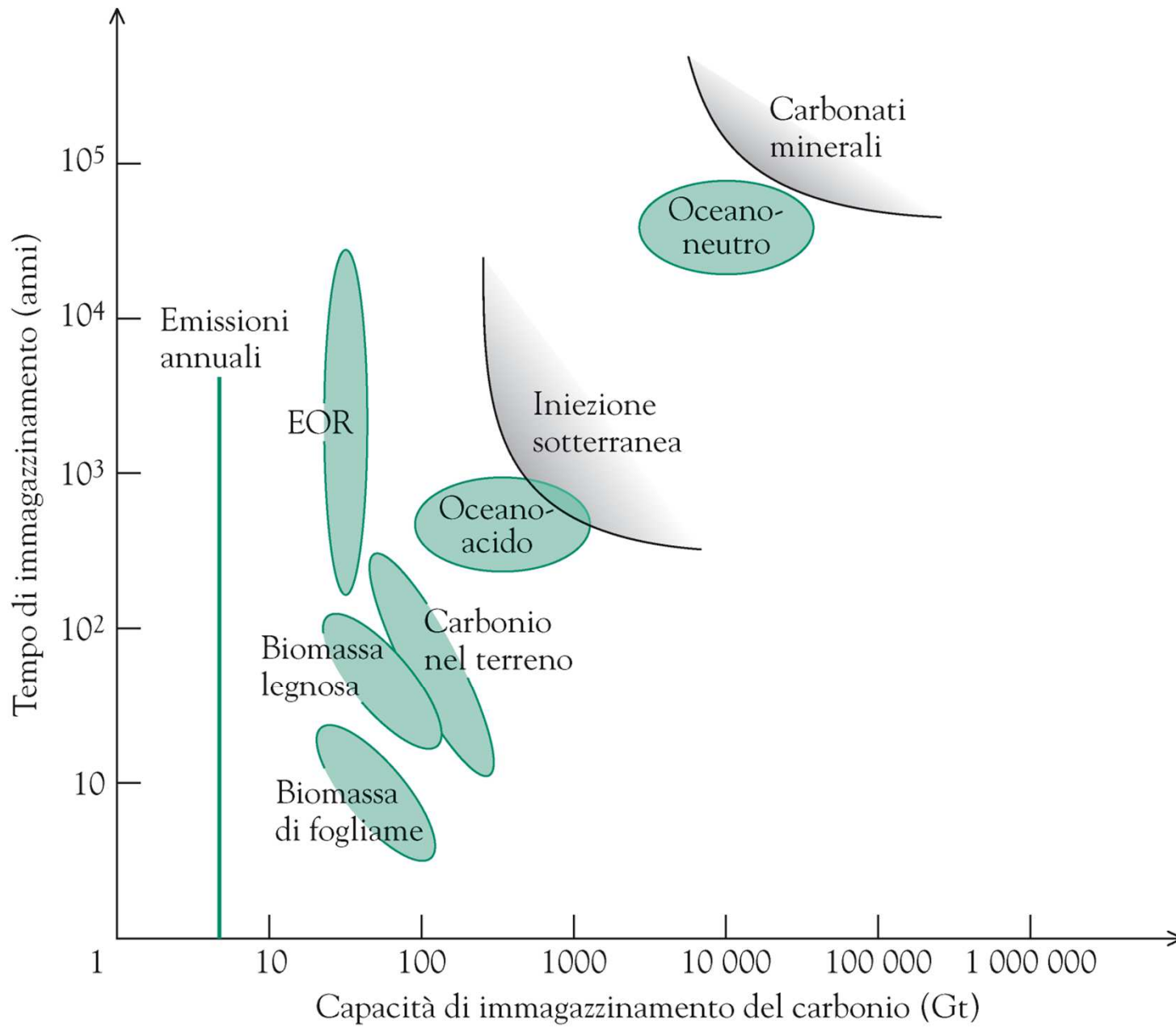


Vita marina sotto CO₂ sarebbe sterminata; terremoti?

Beaker con CO2 su fondale a -3650 m



$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$ bicarbonato, che rimane disciolto



EOR Enhanced Oil Recovery