

CHIMICA AMBIENTALE

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

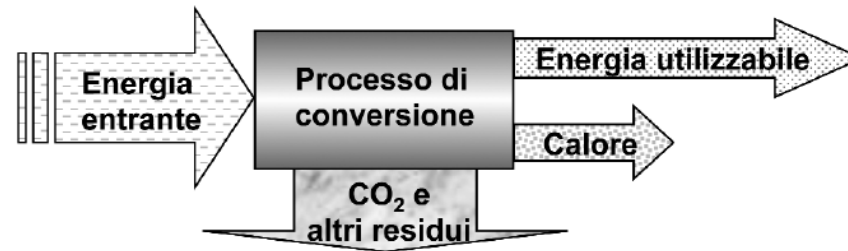
Docente
Pierluigi Barbieri

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

USO DELL'ENERGIA, COMBUSTIBILI FOSSILI, EMISSIONI DI CO₂

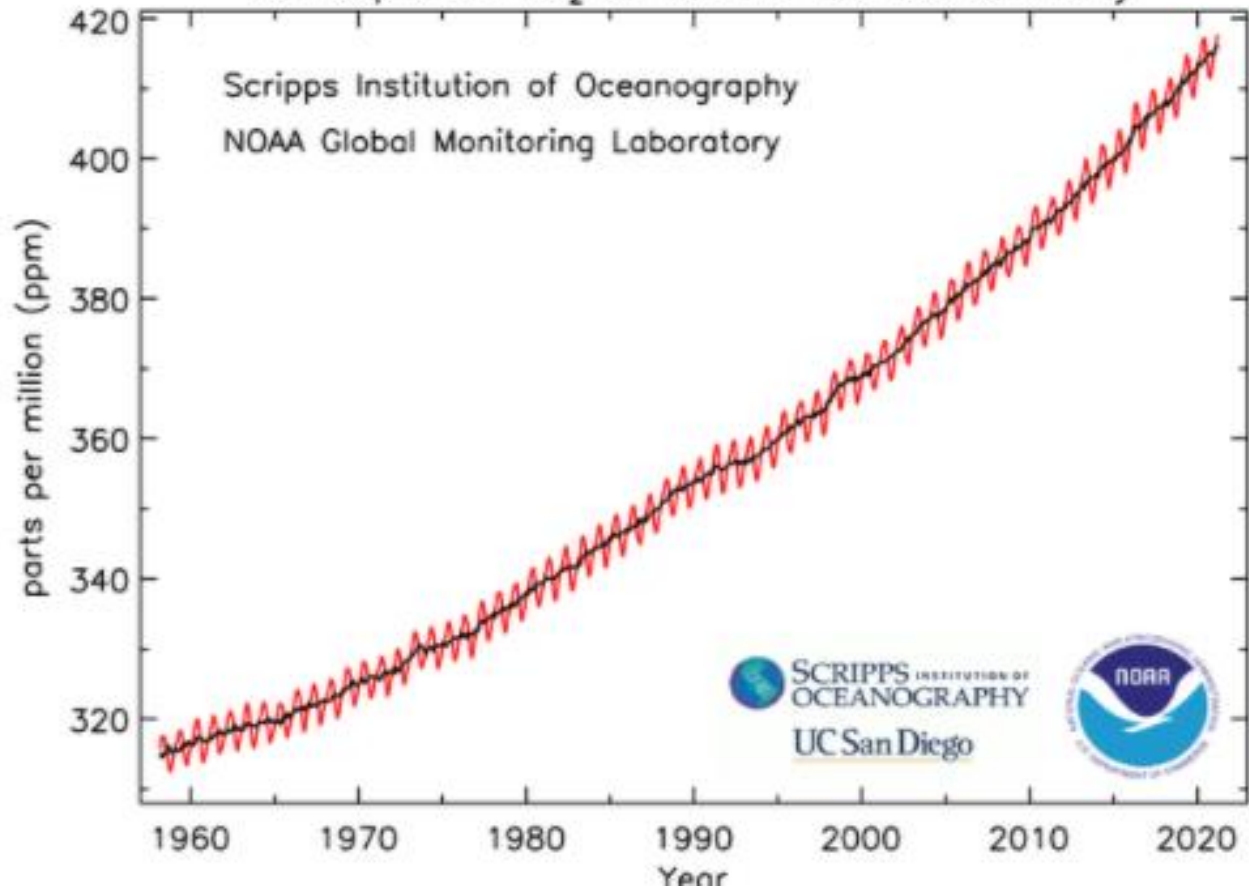
E CAMBIAMENTO CLIMATICO GLOBALE

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. **Fonti di energia secondaria** sono l'energia elettrica, la benzina, il GPL, l'idrogeno.

Atmospheric CO₂ at Mauna Loa Observatory



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)

Primaria: P atm o pompe

Secondaria: acqua o gas

(lascia fino 75% greggio)

Enhanced Oil Recovery (EOR)

Terziaria: recupero termico (vapore)

chemical flooding

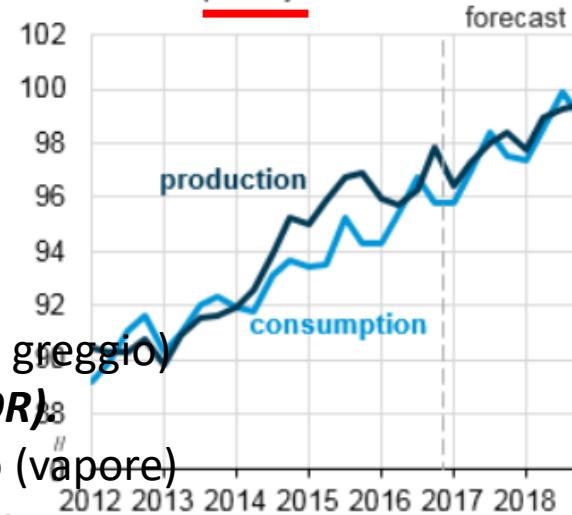
(polimeri e tensioattivi),

gas (CO₂) !!!

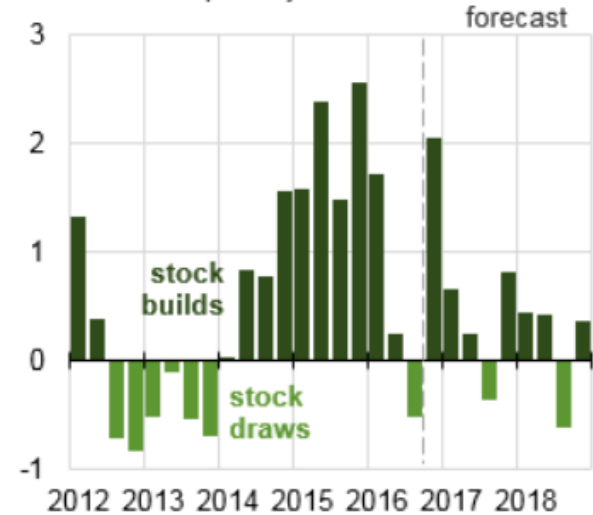
JANUARY 25, 2017

Global crude oil balances expected to tighten through 2018

World liquid fuels production and consumption balance
million barrels per day



World liquid fuels stock balance
million barrels per day

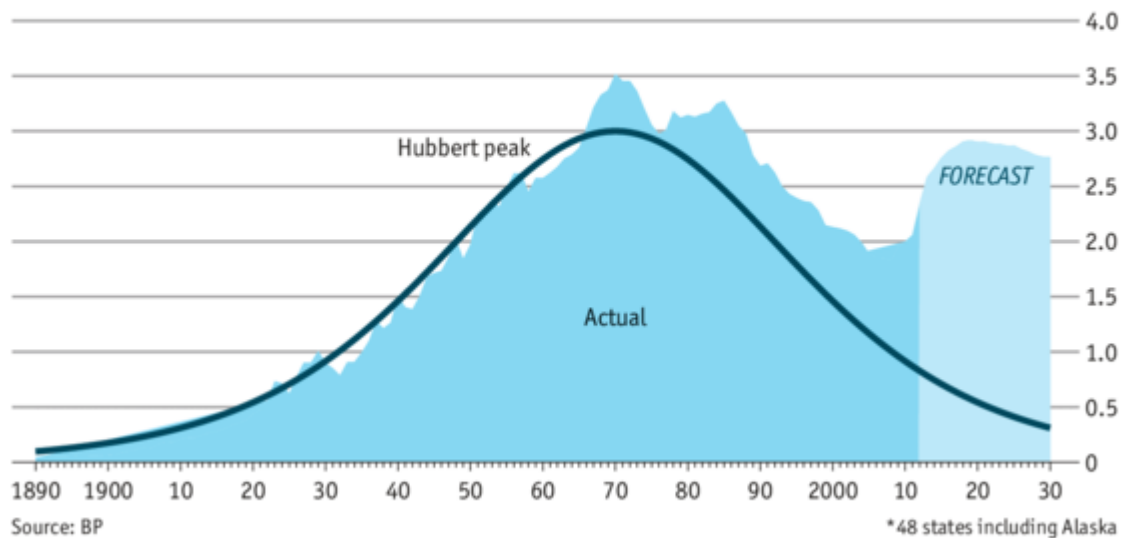


Source: U.S. Energy Information Administration, Short-Term Energy Outlook, January 2017

da non confondere con fratturazione idraulica

American* crude oil production

Billion barrels per year



Economist.com/graphicdetail

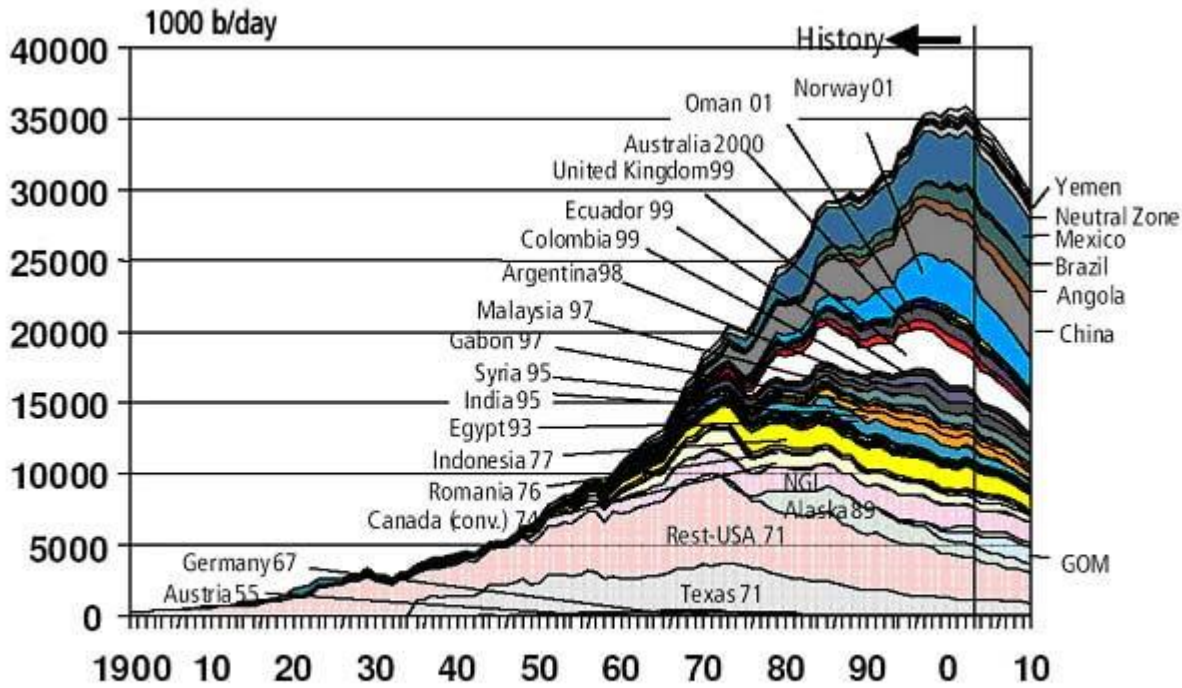
<https://www.economist.com/blogs/graphicdetail/2013/03/focus-0>

La questione del picco del petrolio o della curva di Hubbert

FASI DI PRODUZIONE

1. espansione rapida
2. inizio dell'esaurimento
3. picco e declino
4. declino finale

La teoria del picco di Hubbert è una teoria scientifica proposta nel 1956 dal geofisico americano Marion King Hubbert (<http://www.hubbertpeak.com/hubbert/1956/1956.pdf>) che **modella l'evoluzione temporale della produzione di una qualsiasi risorsa minerale o fonte fossile esauribile** o fisicamente limitata come una curva di Hubbert. Dai dati sulla storia estrattiva di un giacimento minerario, la teoria mira a prevedere la data di produzione massima della risorsa estratta nel giacimento (anche per un insieme di giacimenti o una intera regione). Il punto di produzione massima, oltre il quale la produzione può soltanto diminuire, viene detto *picco di Hubbert*. Correlata a necessità di ricerca di altro tipo di risorse. La teoria fu proposta come modello empirico basato sull'osservazione di dati estrattivi storici e dei fattori economici che possono intervenire in una economia di mercato per una risorsa fisicamente limitata (come il petrolio) e in seguito vi fu affiancata una trattazione matematica. La produzione è condizionata da prezzo di *mercato* e tecnologie.



Source: Industry database, 2003 (IHS 2003)
OGJ, 9 Feb 2004 (Jan-Nov 2003)

Mar 14, 2019,

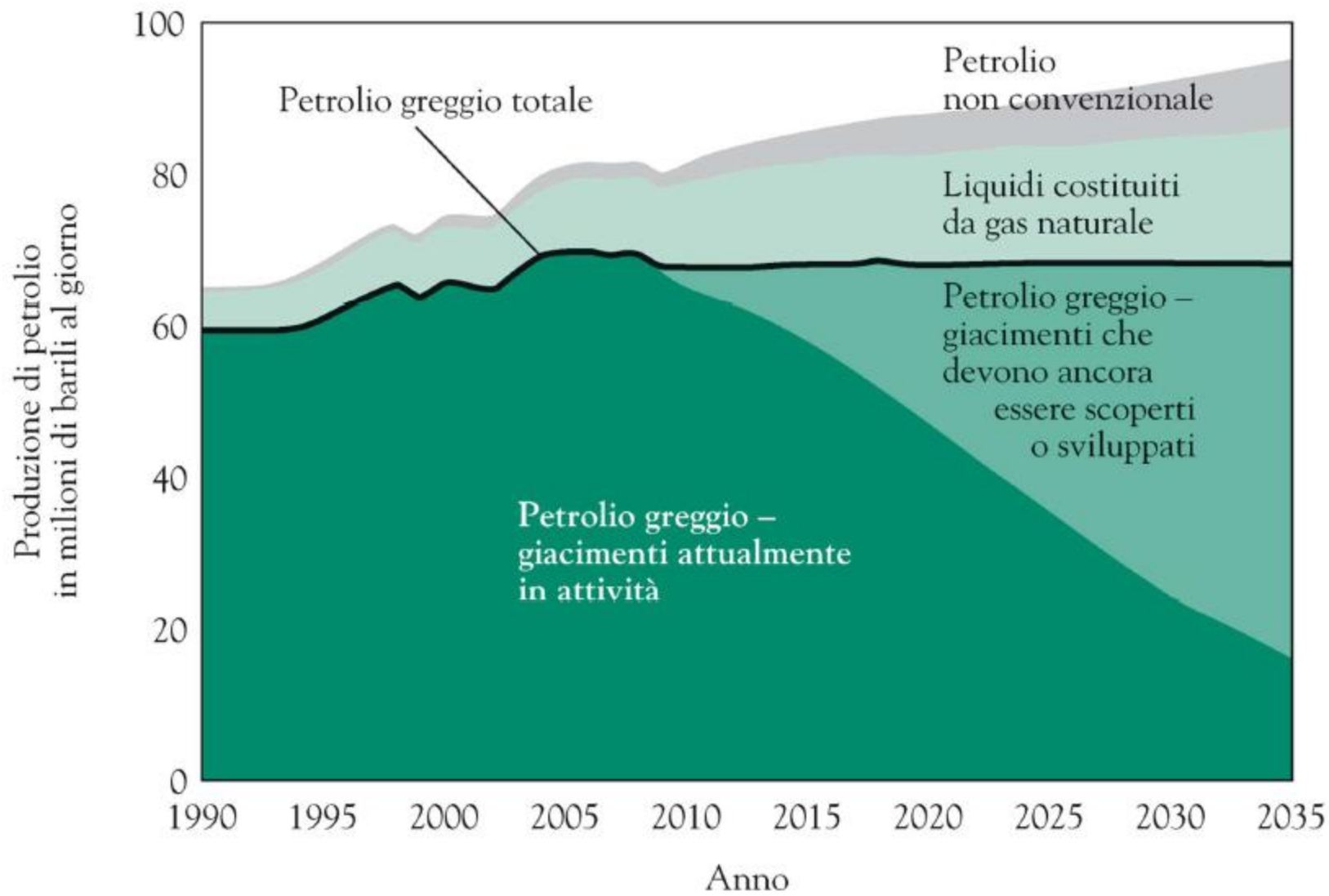
<https://oilprice.com/Energy/Energy-General/Was-2018-The-Peak-For-Crude-Oil-Production.html>

12 Marzo 2019

<https://www.qualenergia.it/articoli/petrolio-per-la-iea-nessun-picco-in-vista-e-riparte-la-rivoluzione-dello-shale-oil/>

EXECUTIVE SUMMARY The peaking of world oil production presents the U.S. and the world with an unprecedented risk management problem. **As peaking is approached, liquid fuel prices and price volatility will increase dramatically, and, without timely mitigation, the economic, social, and political costs will be unprecedented.** *Viable mitigation options exist on both the supply and demand sides, but to have substantial impact, they must be initiated more than a decade in advance of peaking.* In 2003, the world consumed just under 80 million barrels per day (MM bpd) of oil. U.S. consumption was almost 20 MM bpd, two-thirds of which was in the transportation sector. The U.S. has a fleet of about 210 million automobiles and light trucks (vans, pick-ups, and SUVs). The average age of U.S. automobiles is nine years. Under normal conditions, replacement of only half the automobile fleet will require 10-15 years. The average age of light trucks is seven years. Under normal conditions, replacement of one-half of the stock of light trucks will require 9-14 years. While significant improvements in fuel efficiency are possible in automobiles and light trucks, any affordable approach to upgrading will be inherently time-consuming, requiring more than a decade to achieve significant overall fuel efficiency improvement.

Besides further oil exploration, there are commercial options for increasing world oil supply and for the production of substitute liquid fuels: **1) Improved Oil Recovery (IOR)** can marginally increase production from existing reservoirs; one of the largest of the IOR opportunities is **Enhanced Oil Recovery (EOR)**, which can help moderate oil production declines from reservoirs that are past their peak production; **2) Heavy oil / oil sands** represents a large resource of lower grade oils, now primarily produced in Canada and Venezuela; those resources are capable of significant production increases; 3) Coal liquefaction is a well established technique for producing clean substitute fuels from the world's abundant coal reserves; and finally, 4) Clean substitute fuels can be produced from remotely located natural gas, but exploitation must compete with the world's growing demand for liquefied natural gas. However, world-scale contributions from these options will require 10-20 years of accelerated effort. ...



Il petrolio di scisto (in inglese **shale oil**) è un petrolio non convenzionale prodotto dai frammenti di rocce di scisto bituminoso mediante i processi di pirolisi, idrogenazione o dissoluzione termica. Questi processi convertono la materia organica all'interno della roccia (kerogene) in petrolio e gas sintetico.

Le **sabbie bituminose** sono rocce sedimentarie, con matrice terrigena formata da sabbia e argilla, le cui porosità sono riempite da acqua e bitume (nell'Alberta *riserve di idrocarburi (molti IPA) > che in Arabia, ma EROI non vantaggioso*)

<https://peakoil.com/production/energy-return-on-investment-of-canadian-oil-sands-extraction-from-2009-to-2015>

Consumi d'acqua enormi per l'estrazione

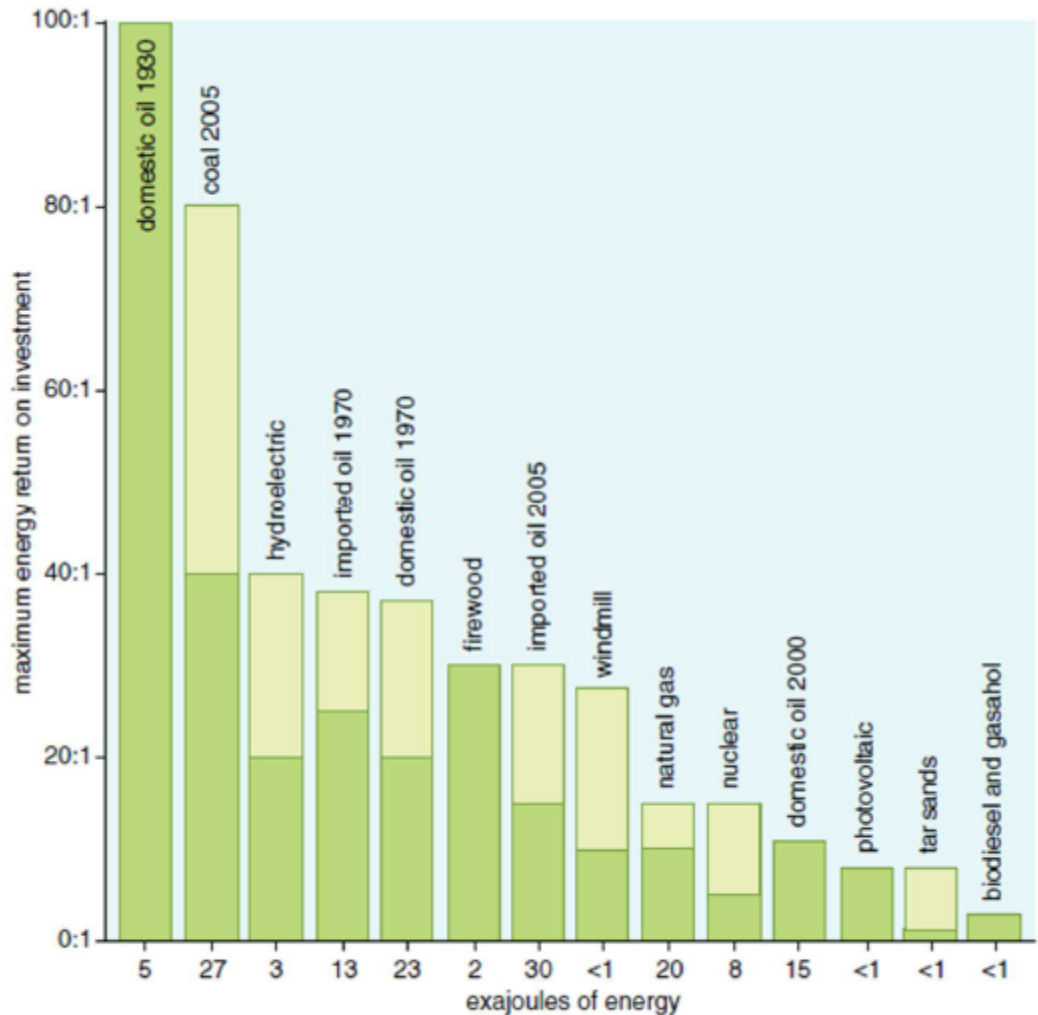


Figure 10. The energy return on investment (EROI) is the energy cost of acquiring an energy resource; one of the objectives is to get out far more than you put in. Domestic oil production's EROI has decreased from about 100:1 in 1930, to 40:1 in 1970, to about 14:1 today. The EROI of most "green" energy 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

Sabbie bituminose dell'Alberta

10% bitume (idrocarburi ricchi di IPA) sabbia e acqua; 140 000 km², giacimenti a 75 m (spessore 50 m)...

Risorse recuperabili giacciono attualmente al di sotto di 8000 km² di terreno da cui sono stati eliminati oltre 600 di foresta e acquitrini nell'Alberta Settentrionale per creare le miniere. Metà dell'attuale produzione avviene in miniere a cielo aperto su larga scala, posizionate su riserve poco profonde.

Il bitume frantumato viene separato dalla sabbia riscaldandolo con un volume superiore di alcune volte di acqua calda (50-80 °C) riscaldata bruciando gas naturale, con emissione di CO₂.

Per produrre un barile di petrolio (1 barile di petrolio 159 litri) sono necessari circa 2 tonnellate di questa miscela di sabbie bituminose.

Per **separare il petrolio dalle sabbie** e per rompere le molecole di idrocarburi a lunga catena del catrame in molecole più corte (per ottenere benzina) deve essere consumata energia prodotta dalla combustione di gas naturale. Poiché gli IPA condensati sono poveri di idrogeno, occorre liberare H₂ gassoso dal gas naturale per la loro **idrogenazione** al fine di ottenere un idrocarburo con un rapporto C:H simile al petrolio (circa 2:1). Si ottiene petrolio pesante che deve essere raffinato per **rimuovere lo zolfo (fino a 4 %)** e convertire gli idrocarburi in **frazioni utilizzabili**.



"L'età della pietra non è finita per mancanza di pietre. L'età del petrolio finirà assai prima che il mondo sia a corto di petrolio".

Sceicco Ahmed Zaki Yamani, ex ministro del petrolio dell'Arabia Saudita

WIKI Laureato all'Università del Cairo Re Fouad I nel 1951, dopo aver studiato legge alla New York University e ad Harvard, con un dottorato all'università di Exeter, divenne consulente del governo saudita nel '58 e Ministro del petrolio nel 1962. Divenne noto anche in Occidente per il ruolo assunto durante l'embargo del 1973, quando spinse l'OPEC a quadruplicare il prezzo del greggio.

Nel dicembre del '75 venne catturato a [Vienna](#), insieme ad altri ministri dell'OPEC, dal celebre terrorista [Carlos lo Sciacallo](#). Nonostante l'ordine di uccidere Yamani, Carlos lo liberò dopo due giorni di fuga in aereo per il Medio Oriente.

Nel 1986 Re Fahd rimosse Yamani e [Abdulahdy Hassan Taher](#), fondatore della Petromin oils (oggi [Aramco](#)).

Nel 1990 ha fondato il **Centro studi per l'energia globale**, gruppo di analisi del mercato.

Climate strategies & targets

2020 climate & energy package

2030 climate & energy framework

2050 low-carbon economy

Progress

Economic analysis

Emissions Trading System (EU ETS)

Effort Sharing Decision

Low Carbon Technologies

Transport

Protection of the ozone layer

Fluorinated Greenhouse Gases

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 greenhouse gas 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.

https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2011:0112:FIN:it:PDF

1.	Le principali sfide per l'Europa	3
2.	Tappe fino al 2050	4
3.	Innovazione a bassa intensità di carbonio: una prospettiva settoriale.....	6
4.	Investire in un futuro a bassa intensità di carbonio.....	11
5.	La dimensione internazionale	14
6.	CONCLUSIONI.....	15

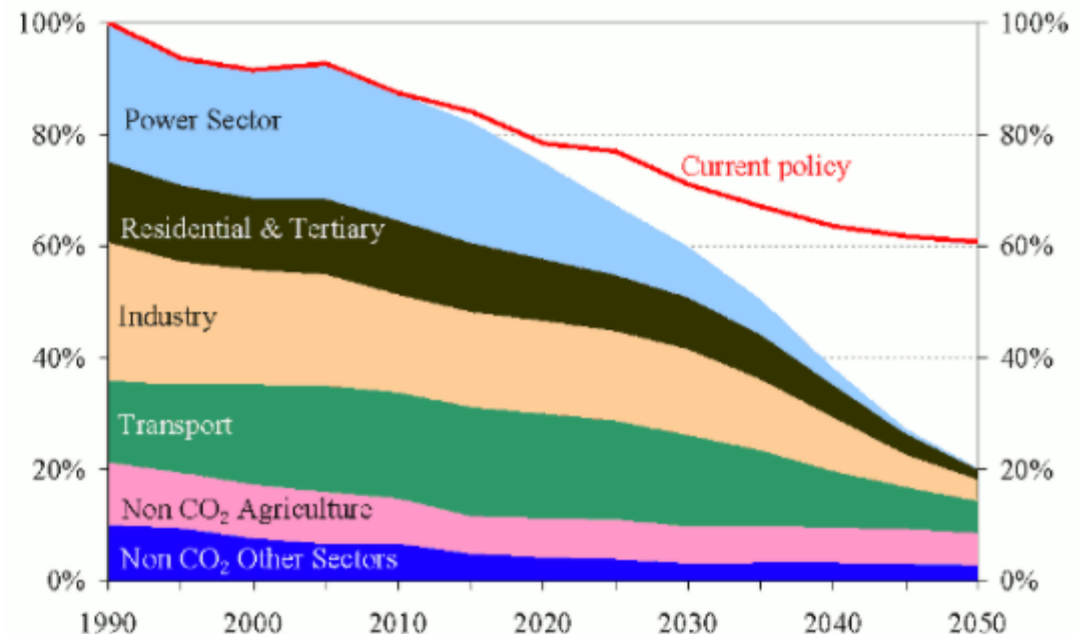
Action in all **main sectors** responsible for Europe's emissions – power generation, industry, transport, buildings, construction and agriculture – will be needed, but differences exist between sectors on the amount of reductions that can be expected.

Power generation & distribution

The power sector has the biggest potential for cutting emissions. It can **almost totally** eliminate CO₂ emissions by 2050.

Electricity could partially **replace fossil fuels** in transport and heating.

Electricity will come from **renewable sources** like wind, solar, water and biomass or other **low-emission sources** like nuclear power plants or fossil fuel power stations equipped with carbon capture & storage technology. This will also require strong investments in **smart grids**.



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

Carbon Capture and Storage

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.

Carbon capture, utilisation and storage

CO2 captured from power and industrial facilities each year 2020

40 MILLION T

[Source](#)

Related topics

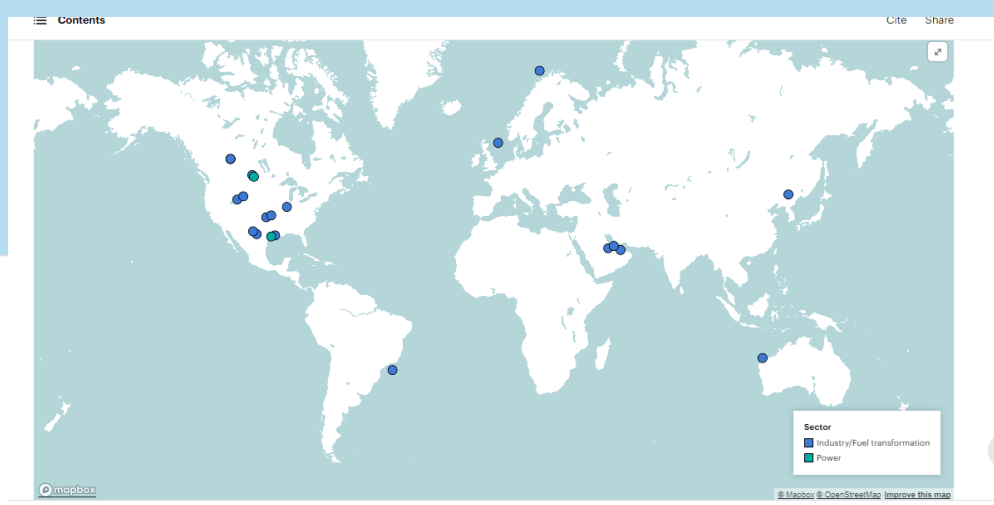


Carbon capture, utilisation and storage, or CCUS, is an important emissions reduction technology that can be applied across the energy system.

Close

CCUS technologies involve the capture of carbon dioxide (CO2) from fuel combustion or industrial processes, the transport of this CO2 via ship or pipeline, and either its use as a resource to create valuable products or services or its permanent storage deep underground in geological formations.

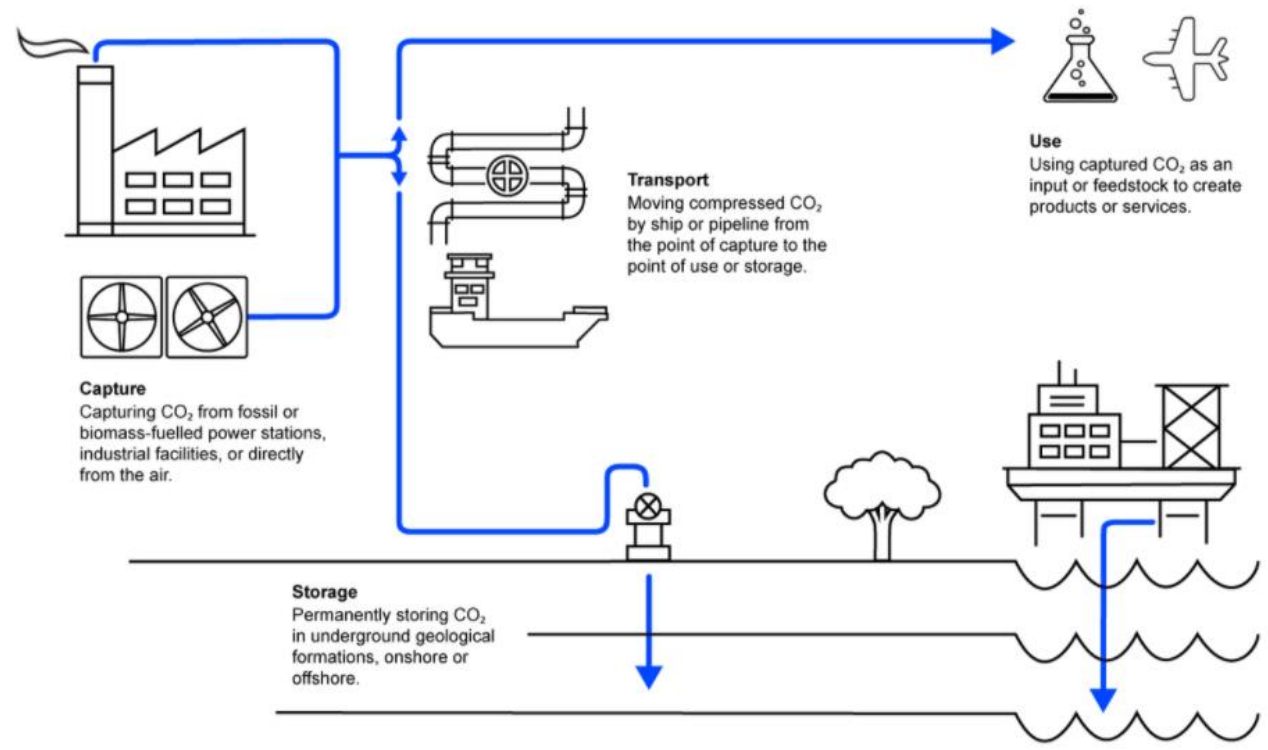
CCUS technologies also provide the foundation for carbon removal or "negative emissions" when the CO2 comes from bio-based processes or directly from the atmosphere.



In this report

- [What is CCUS?](#)
- [Where is CCUS happening?](#)
- [How is CO2 captured?](#)
- [How is CO2 transported?](#)
- [How can CO2 be used?](#)
- [How is CO2 stored – and is it safe?](#)
- [How does CCUS support carbon removal?](#)
- [The role of CCUS in net-zero pathways](#)

Carbon capture, utilisation and storage (CCUS) refers to a suite of technologies that can play an important and diverse role in meeting global energy and climate goals. CCUS involves the capture of CO₂ from large point sources, including power generation or industrial facilities that use either fossil fuels or biomass for fuel. The CO₂ can also be captured directly from the atmosphere. If not being used on-site, the captured CO₂ is compressed and transported by pipeline, ship, rail or truck to be used in a range of applications, or injected into deep geological formations (including depleted oil and gas reservoirs or saline formations) which trap the CO₂ for permanent



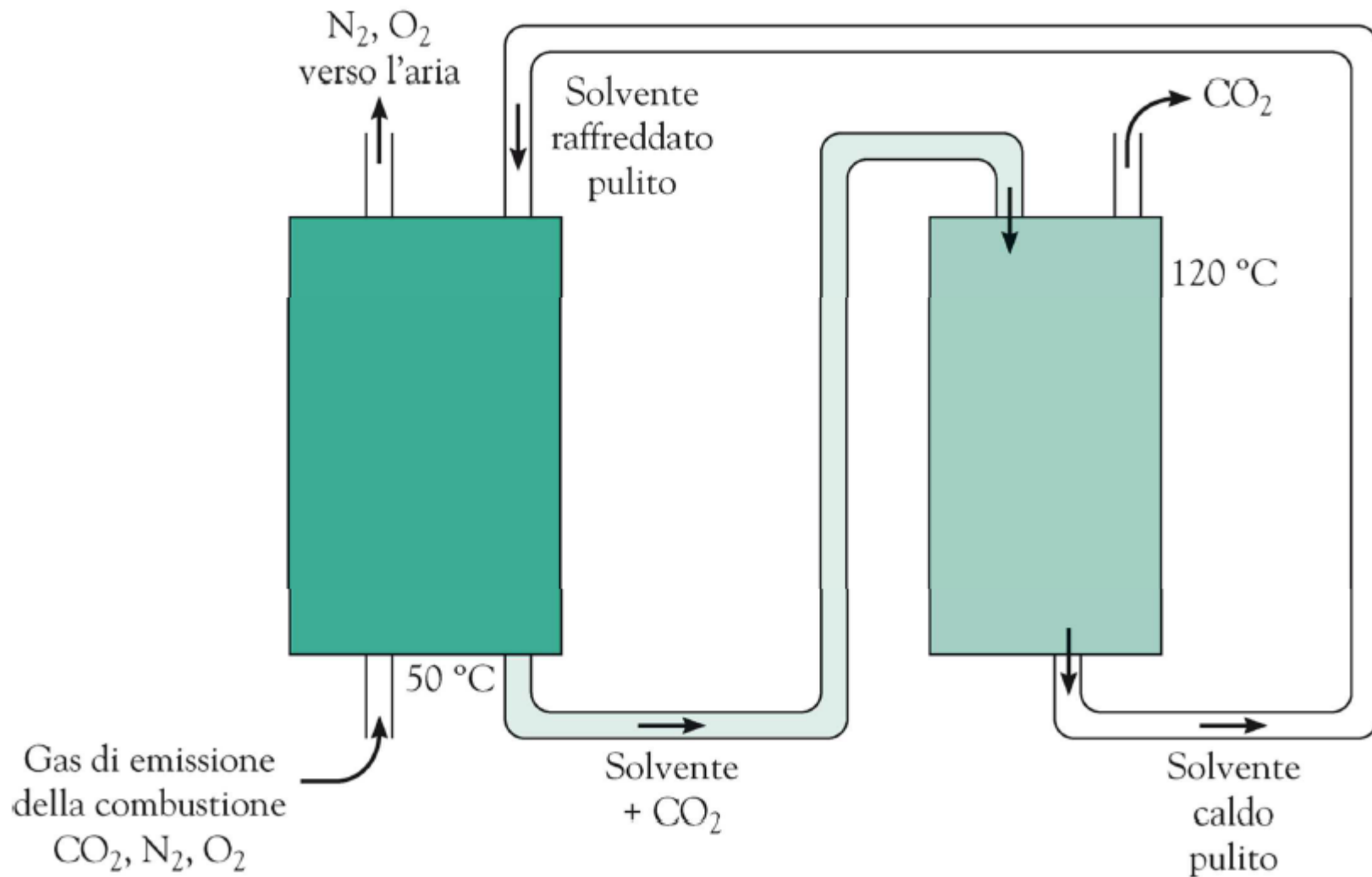
Cattura reversibile del CO2

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 monoetanolammina e dietanolammina, 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) ~

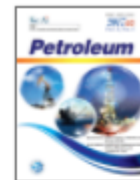


Capture Technology	Overview	Technology status
Chemical absorption	A common process operation based on the reaction between CO ₂ and a chemical solvent (such as compounds of ethanolamine). Chemical absorption using amine-based solvents is the most advanced CO ₂ separation technique.	Widely used for decades and currently applied in a number of small and large-scale projects worldwide in power generation, fuel transformation and industrial production.
Physical separation	Based on either adsorption, absorption, cryogenic separation, or dehydration and compression. Physical adsorption makes use of a solid surface (e.g. activated carbon, alumina, metallic oxides or zeolites), while physical absorption makes use of a liquid solvent (e.g. Selexol or Rectisol). After capture by means of an adsorbent, CO ₂ is released by increasing temperature (temperature swing adsorption) or pressure (pressure swing adsorption or vacuum swing adsorption).	Currently used mainly in natural gas processing and ethanol, methanol and hydrogen production, with nine commercial plants in operation.
Oxy-fuel separation	Involves the combustion of a fuel using nearly pure oxygen and the subsequent capture of the CO ₂ emitted. Because the flue gas is composed almost exclusively of CO ₂ and water vapour, the latter can be removed easily by means of dehydration to obtain a high-purity CO ₂ stream.	Currently at the large prototype/ pre-demonstration stage. A number of projects have been completed in coal-based power generation and in cement production.
Membrane separation	Based on polymeric or inorganic devices (membranes) with high CO ₂ selectivity, which let CO ₂ pass through but act as barriers to retain the other gases in the gas stream.	Technology readiness varies according to the fuel and application. In natural gas processing, it is mainly at the demonstration stage. The only existing large-scale capture plant based on membrane separation is operated by Petrobras in Brazil. Membranes for CO ₂ removal from syngas and biogas are already commercially available, while membranes for flue gas treatment are currently under development.



Altre tecnologie meno pronte

Selexol è il nome commerciale di un solvente per la rimozione dei gas acidi in grado di separare i gas acidi come l' idrogeno solforato e l' anidride carbonica dai flussi di gas di alimentazione come il gas di sintesi prodotto dalla gassificazione di carbone, coke o oli di idrocarburi pesanti . In questo modo, il gas di alimentazione viene reso più adatto per la combustione e / o l'ulteriore lavorazione. È costituito da eteri dimetilici di polietilenglicole.



Rectisol is the trade name for an [acid gas removal](#) process that uses [methanol](#) as a solvent to separate [acid gases](#) such as [hydrogen sulfide](#) and [carbon dioxide](#) from valuable feed gas streams.



CO₂ utilization: Developments in conversion processes

Erdogan Alper  , Ozge Yuksel Orhan 

Show more 

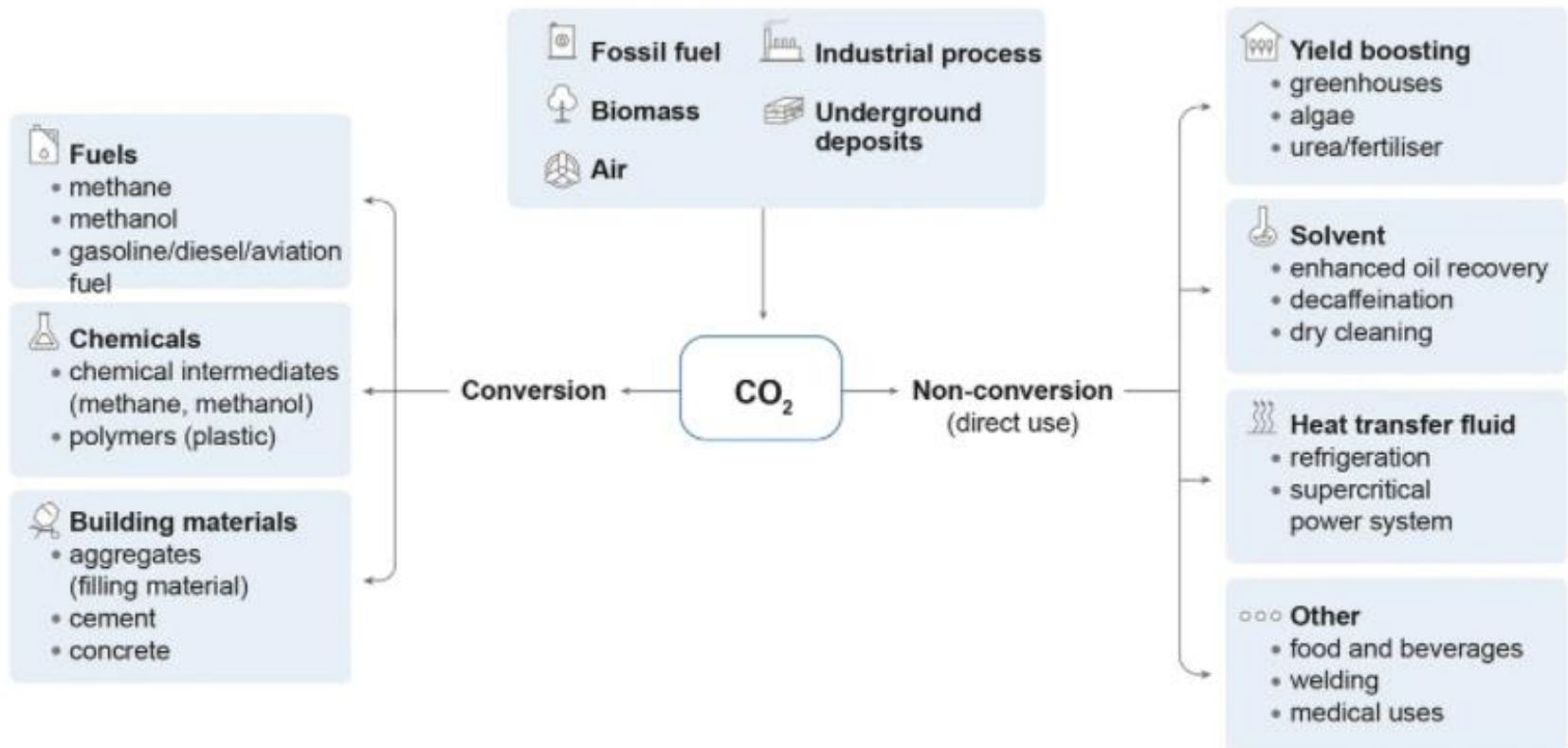
+ Add to Mendeley  Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003>

[Get rights and content](#)

<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003>

....Envisaging CO₂ as a viable alternative to natural gas and oil as carbon resource for the chemical supply chain, three stages of development; namely, (i) existing mature technologies (such as urea production), (ii) emerging technologies (such as formic acid or other single carbon (C1) chemicals manufacture) and (iii) innovative explorations (such as electrocatalytic ethylene production) have been identified and highlighted.



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

IMMAGAZINAMENTO DI CO₂

ESEMPIO DI STORAGE

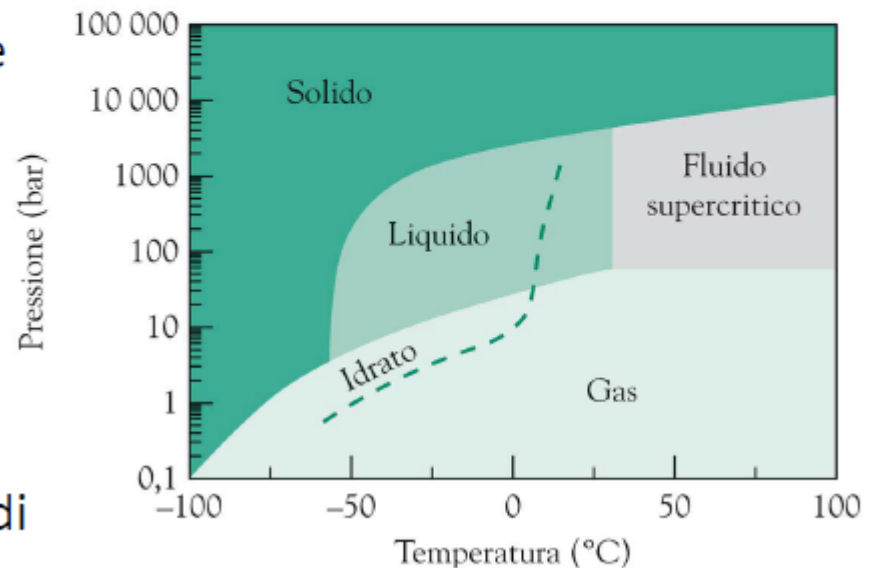
Varie tecniche e siti. Per valutare opzioni consideriamo fasi in cui CO₂ si trova a P e T diverse. Teniamo conto della presenza d'acqua.

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**».

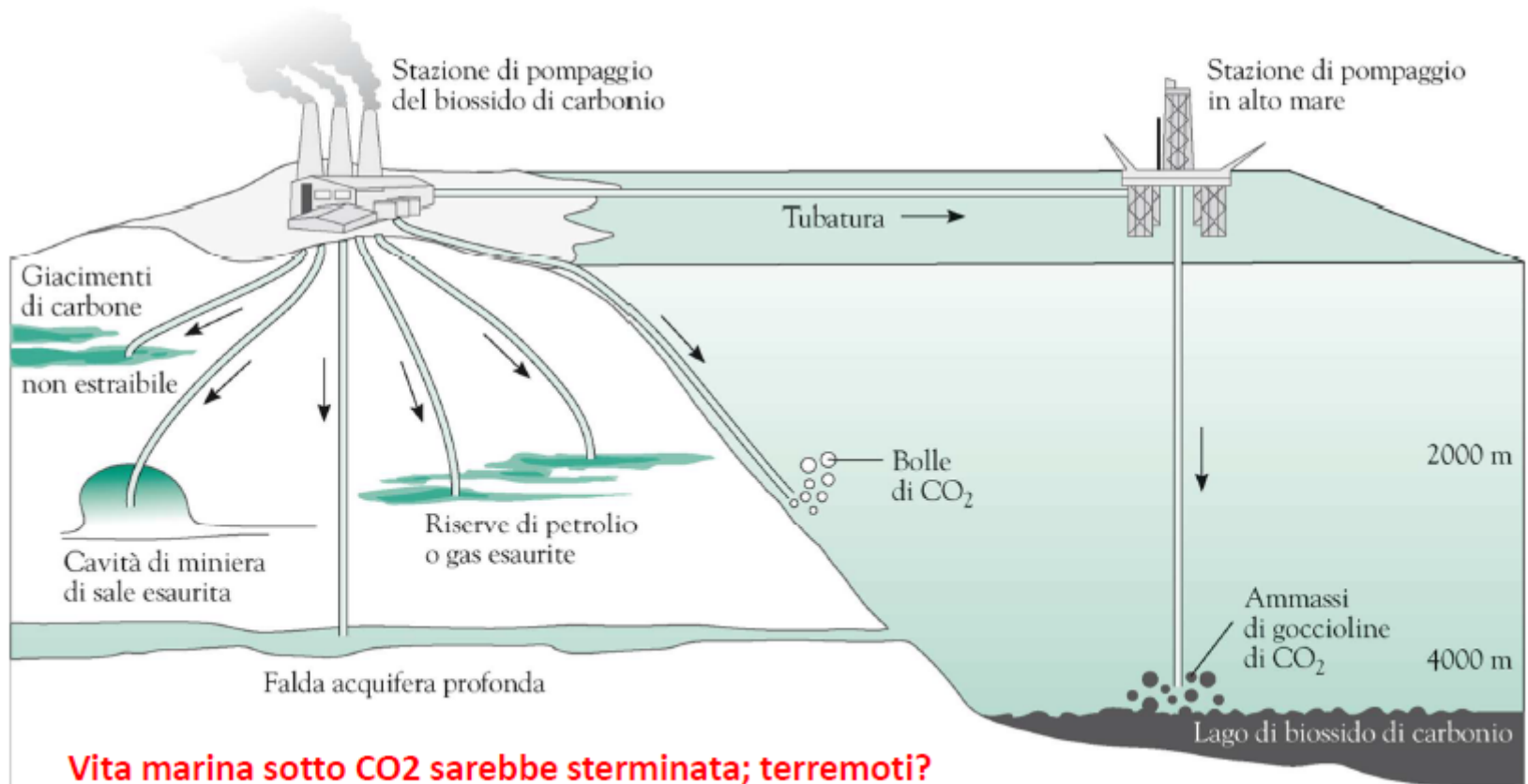
INOLTRE CO₂ più comprimibile di H₂O (P<270 atm CO₂ meno denso di H₂O marina;



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

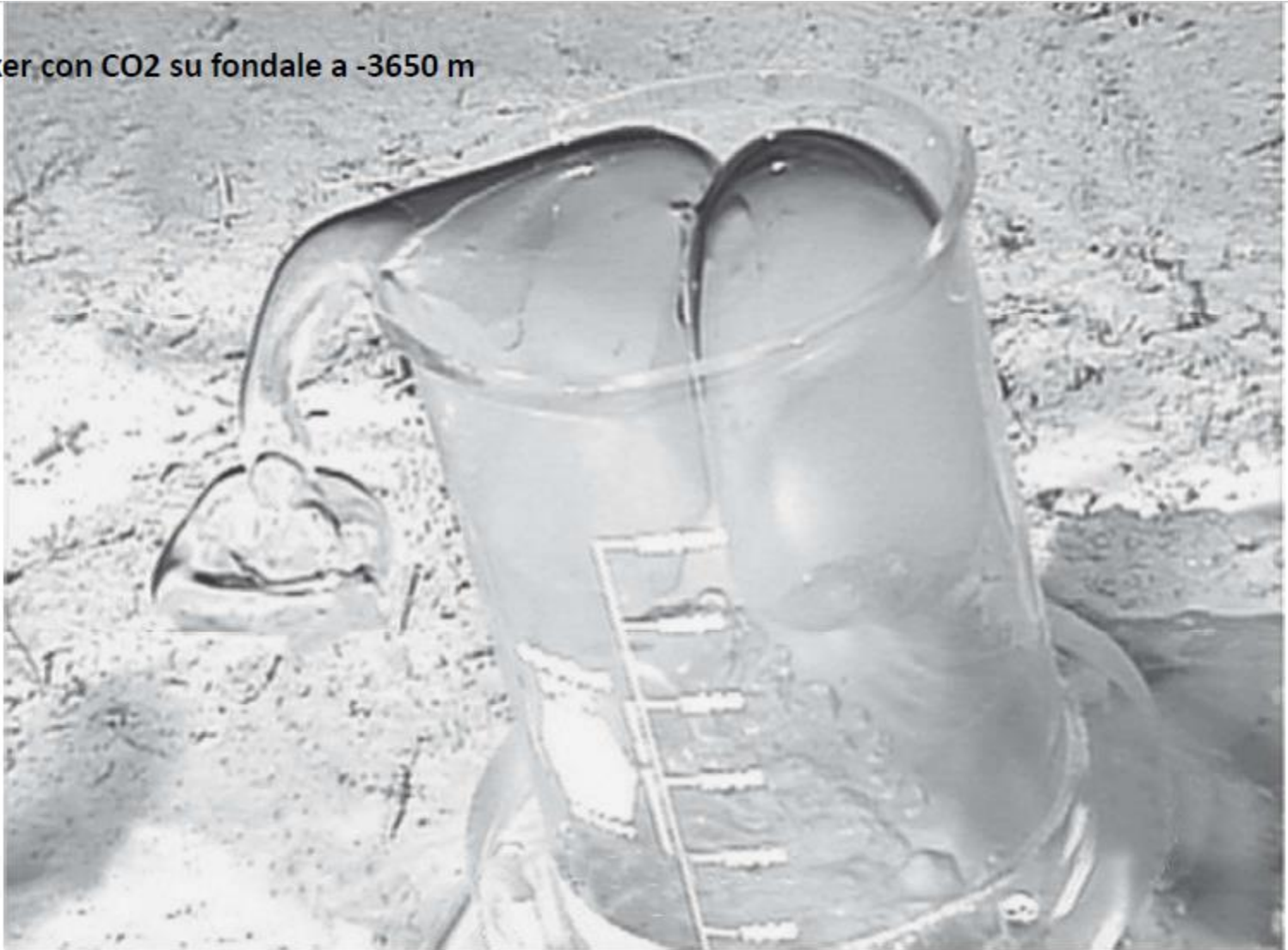
Scarico diretto nelle profondità oceaniche (?!)

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)

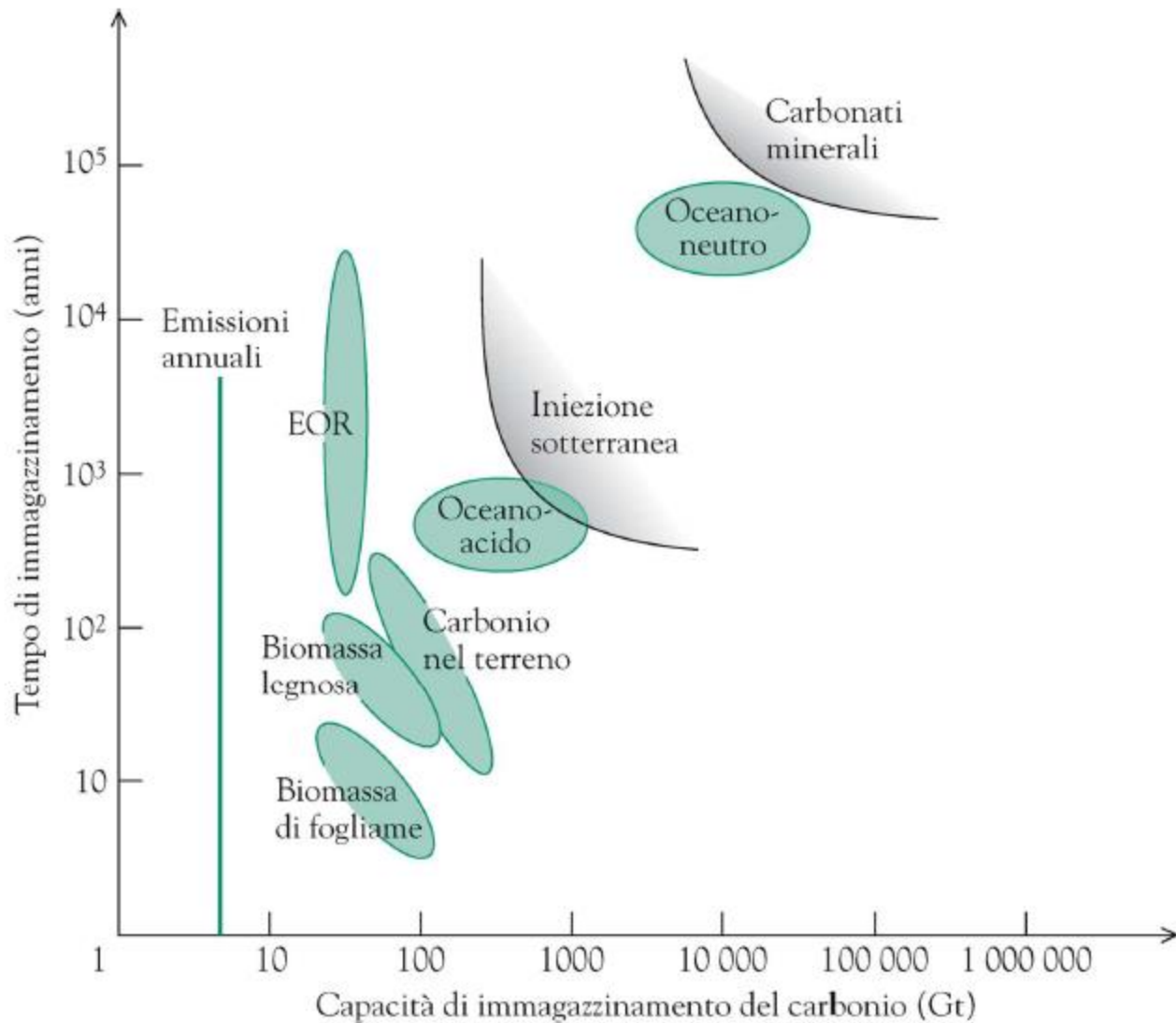


Vita marina sotto CO₂ sarebbe sterminata; terremoti?

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



Capacità e tempo di immagazzinamento di varie tecnologie di sequestro della CO₂