

# Ricerca di Sistema elettrico



Verso emissioni zero in industrie pesanti: il ruolo della CCUS  
per la decarbonizzazione di acciaierie e cementifici (LA4.4)

Daniele Ferrario, Andrea Lanzini



**Politecnico  
di Torino**

## Verso emissioni zero in industrie pesanti: il ruolo della CCUS per la decarbonizzazione di acciaierie e cementifici

Daniele Ferrario, Andrea Lanzini

Con il contributo di Romano Borchiellini, Elena Campagnoli e Sara Ferrero

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali*

Linea di attività: LA 4.4

Responsabile del Progetto: Maria Luisa, Grilli, ENEA

Responsabile del Work Package: Maria Luisa Grilli, ENEA

Responsabile Linea di Attività: POLITO

Mese inizio previsto: gennaio 2023

Mese inizio effettivo: gennaio 2023

Mese fine previsto: dicembre 2024

Mese fine effettivo: dicembre 2024

## Indice

1	Risultati attesi .....	4
1.1	Integrazione del Calcium Looping per la cattura della CO <sub>2</sub> in cementifici e acciaierie. ...	4
1.2	Processi per la produzione di cemento a zero emissioni di CO <sub>2</sub> . .....	5
1.3	Integrazione dei sistemi di cattura con processi di riconversione della CO <sub>2</sub> per la produzione di idrocarburi sintetici. ....	6
1.4	Analisi sperimentali per la riconversione della CO <sub>2</sub> tramite Chemical Looping .....	6
2	Risultati ottenuti.....	7
2.1	Prestazioni ambientali ed economiche di impianti industriali integrati con sistemi CaL di cattura della CO <sub>2</sub> . ....	7
2.2	Performance economiche ed ambientali di processi di produzione del cemento a zero emissioni di CO <sub>2</sub> basati su tecnologie CCUS. ....	8
2.3	Prestazioni ambientali ed economiche di processi di riconversione della CO <sub>2</sub> per la produzione di combustibili sintetici .....	9
2.4	Risultati sperimentali su dissociazione della CO <sub>2</sub> tramite processi di Chemical Looping basati su ossidi ceramici con strutture a perovskite. ....	11
3	Prodotti attesi .....	12
4	Prodotti sviluppati .....	13
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	14
6	Sintesi delle attività svolte .....	15
7	Dettaglio delle attività svolte.....	16
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	18
9	Pubblicazioni scientifiche.....	19
10	Eventi di disseminazione .....	20
	Bibliografia.....	21

## Indice delle figure

Figura 1.1 – Schema a blocchi del processo di cattura e stoccaggio della CO <sub>2</sub> .....	4
Figura 2.1 – Emissioni di CO <sub>2</sub> stimate per i processi di produzione del cemento e acciaio con e senza l'integrazione del CaL per la cattura della CO <sub>2</sub> .....	7
Figura 2.2 – Stima del Costo della CO <sub>2</sub> evitata per l'integrazione del CaL pe cattura della CO <sub>2</sub> in cementifici e acciaierie.....	8
Figura 2.3 – Costo di produzione del cemento ed emissioni equivalenti di CO <sub>2</sub> nelle diverse configurazioni considerate. ....	9
Figura 2.4 – Costo di riconversione della CO <sub>2</sub> catturata da cementificio tramite processo Fischer-Tropsh al variare del costo dell'energia elettrica.....	10
Figura 2.5 – Costi di produzione per un impianto di larga scala CCU full scale con riconversione della CO <sub>2</sub> catturata da un cementificio e produzione di gasolio sintetico con processo Fischer Tropsh. ....	10
Figura 2.6 – Resa di CO ottenuta durante la fase di ossidazione del campione di SFNM-04 di 5 cicli redox successivi. ....	11

# 1 Risultati attesi

## 1.1 Integrazione del Calcium Looping per la cattura della CO<sub>2</sub> in cementifici e acciaierie.

La riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> delle industrie pesanti rappresenta una sfida importante per la transizione ecologica del sistema energetico. Le industrie dell'acciaio e cemento, in particolare, sono responsabili insieme di circa il 10% delle emissioni antropogeniche globali di gas serra [1], [2]. A tal proposito, l'Italia è al secondo posto in Europa, dopo la Germania, sia per produzione di cemento (per una produzione annua di 19.3 Mt/anno) che per produzione di acciaio (21.6 Mt/anno) con circa 22 acciaierie e 57 cementifici presenti sul territorio nazionale [3]-[6].

Le tecnologie di cattura, stoccaggio e riutilizzo della CO<sub>2</sub> (CCUS) rappresentano una delle misure di mitigazione delle emissioni ad oggi più promettenti, soprattutto per applicazioni in settori "hard-to-abate" come cementifici ed acciaierie [7], [8]. Queste tecnologie sono in grado di ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> da combustione di combustibili fossili che le emissioni di processo, i.e. emissioni di CO<sub>2</sub> dovute a reazioni caratteristiche del processo produttivo [1], [2], [9].

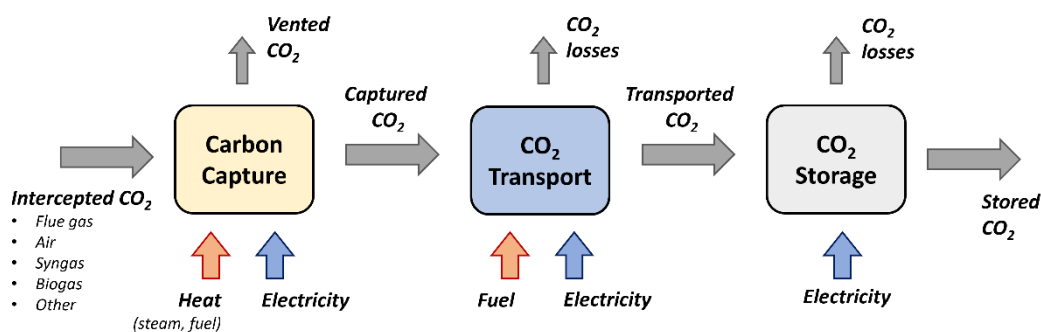


Figura 1.1 – Schema a blocchi del processo di cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub>.

Il processo di cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub> è composto da tre step principali: (i) cattura della CO<sub>2</sub>; (ii) trasporto; (iii) stoccaggio della CO<sub>2</sub> (Figura 1.1). La cattura della CO<sub>2</sub> rappresenta lo step più energivoro e, solitamente, anche quello responsabile dei costi maggiori [9]. Le tecnologie di cattura permettono di separare la CO<sub>2</sub> da un flusso gassoso, come gas di scarto industriali, syngas o aria, producendo un gas ad alta purezza di CO<sub>2</sub> e un gas impoverito in CO<sub>2</sub> che viene emesso in atmosfera. La CO<sub>2</sub> viene, invece, compressa e trasportata, solitamente tramite pipeline, fino ad un sito di stoccaggio idoneo. Lo stoccaggio avviene tramite iniezione della CO<sub>2</sub> in formazioni geologiche sotterranee quali giacimenti esausti di petrolio o gas naturale, acquiferi salini [10].

Le tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub> sono classificate in ossicombustione, Pre-combustione, e Post-Combustione (PCCC). Quest'ultime, in particolare permettono di catturare la CO<sub>2</sub> dai gas di scarico industriale, e risultano, quindi, particolarmente promettenti per il retrofit di impianti esistenti. Le tecnologie di separazione utilizzate possono essere basate su processi di assorbimento della CO<sub>2</sub> in solventi liquidi, processi di adsorbimento con sorbenti solidi, e processi di separazione a membrana. Questi sistemi sono ulteriormente caratterizzati dai materiali (assorbenti di CO<sub>2</sub>, adsorbenti, membrane), reattori utilizzati (colonne impaccate, reattori a letto fisso, reattori a letto fluido) e processi sfruttati per la rigenerazione del sorbente di CO<sub>2</sub> (swing termico, swing di pressione, swing a vuoto e swing elettrico) [11].

Tra le varie tecnologie di cattura, i processi ad assorbimento basati su solventi composti da soluzioni acquose con ammine, in particolare, monoetanolamine (MEA) hanno già raggiunto la piena maturità tecnologica. Questi sistemi richiedono circa 3.3 GJ per CO<sub>2</sub> catturata di vapore. Nel caso di applicazioni in industria, parte di questo fabbisogno di vapore può essere soddisfatto tramite recupero termico, mentre la restante quantità richiede l'installazione di un sistema di generazione di vapore apposito [9], [12].

Il processo di Calcium Looping (CaL) rappresenta un altro processo di cattura alternativo ritenuto particolarmente promette per applicazioni industriali su larga scala. Questo processo utilizza ossido di calcio come sorbente di CO<sub>2</sub>, materiale economico e già ampiamente utilizzato in particolare nel settore del cemento e acciaio, e componenti (reattori a letto fluido) già molto diffusi in ambiente industriale. Il CaL richiede anch'esso energia termica per la rigenerazione del sorbente che viene fornita tramite ossicombustione. Buona parte di questa spesa energetica può tuttavia essere recuperata e utilizzata per la produzione di vapore e elettricità tramite un ciclo Rankine convenzionale [1], [2].

Questa prima attività si pone come obiettivo lo studio dell'integrazione di processi di cattura innovativi nei principali processi di produzione dell'acciaio e cemento stimando i consumi energetici ed i costi dei sistemi integrati. In particolare, è stato considerato il CaL come tecnologia di cattura individuando alcune delle possibili integrazioni con i processi produttivi più promettenti e stimandone le performance energetiche, ambientali, ed economiche.

## 1.2 Processi per la produzione di cemento a zero emissioni di CO<sub>2</sub>.

Il processo di produzione del cemento è considerato particolarmente difficile da decarbonizzare. Circa il 60% delle emissioni di CO<sub>2</sub> di un cementificio moderno sono dovute, infatti, al processo di calcinazione delle materie prime. Per questa ragione i processi di cattura della CO<sub>2</sub> sono tra le poche tecnologie in grado di ridurre notevolmente queste emissioni. Per raggiungere zero emissioni di CO<sub>2</sub>, tuttavia, è necessario l'utilizzo di tecnologie di rimozione della CO<sub>2</sub> come cattura diretta dall'aria (DAC) o l'introduzione di carbonio biogenico tra il mix di combustibili utilizzati nel processo produttivo.

DAC è una tecnologia considerata strategica per la transizione ecologica del sistema energetico. Attualmente sono operativi diversi impianti pilota nel mondo e si prevede un rapido sviluppo di questa tecnologia nei prossimi anni [13]. Le due tecnologie DAC principali sono basate su processi di adsorbimento con sorbenti solidi (solid-DAC) o basate su processi di assorbimento con solventi liquidi (liquid-DAC). La tecnologia ad assorbimento sviluppata da Carbon Engineering [14], nel dettaglio, è considerata particolarmente promettente per applicazioni su larga scala [13].

L'utilizzo di combustibili solidi da rifiuti (RDF) è una pratica già consolidata nell'industria del cemento a causa dei loro costi ridotti rispetto ai combustibili fossili. Inoltre, parte del carbonio contenuto in questi combustibili è solitamente considerato di origine biologica. Il loro utilizzo nel processo produttivo, quindi, riduce le emissioni di CO<sub>2</sub> "fossile".

In questa attività si concentra sull'identificazione di processi per la produzione di cemento a emissioni zero, considerando l'integrazione di sistemi di cattura della CO<sub>2</sub> di post-combustione (sistemi MEA), l'utilizzo di DAC o la combustione di combustibili solidi da rifiuti. L'obiettivo principale è l'analisi dei costi economici ed energetici delle principali configurazioni identificate.

### 1.3 Integrazione dei sistemi di cattura con processi di riconversione della CO<sub>2</sub> per la produzione di idrocarburi sintetici.

La CO<sub>2</sub> una volta catturata, al fine di determinare una effettiva riduzione di emissioni, deve essere inviata a speciali siti di stoccaggio sotterranei, oppure può essere utilizzata come materia prima per la produzione di prodotti intermedi o composti sintetici che possono essere rivenduti sul mercato [15].

Il riutilizzo della CO<sub>2</sub> può distinguersi in applicazioni dirette o indirette. Nel primo caso, la molecola di CO<sub>2</sub> rimane inalterata ed è utilizzata direttamente nel processo produttivo, ricadono in questa categoria il riutilizzo nell'industria alimentare o metalmeccanica e l'utilizzo come fluido termovettore in cicli criogenici e cicli supercritici per la produzione di potenza e iniezione in giacimenti di olio grezzo o gas per aumentarne la resa [16].

Nelle applicazioni indirette la molecola di CO<sub>2</sub> è inviata a processi di conversione che rompono i legami della molecola e ne utilizzano il carbonio per la produzione di composti sintetici, che possono essere utilizzati a sostituzioni di composti di derivazione fossile e altri composti tradizionali.

Questi processi di riutilizzo della CO<sub>2</sub> (CCU) hanno potenziale di mitigazione delle emissioni di CO<sub>2</sub> ridotto rispetto ai processi di cattura e stoccaggio. Tuttavia, presentano alcuni vantaggi quali la possibilità di appoggiarsi a sistemi e infrastrutture distribuzione dei prodotti già esistenti, e possono rappresentare una prospettiva a breve termine per lo sviluppo e la diffusione di processi di cattura della CO<sub>2</sub> nei settori dell'energia e dell'industria.

L'utilizzo diretto rappresenta un metodo relativamente veloce e meno costoso (in termini energetici o economici) per il riutilizzo della CO<sub>2</sub> catturata, ma presenta anche svantaggi quali il possibile ridotto mercato e poco tempo di intercorrenza tra la cattura e la riemissione della CO<sub>2</sub> in atmosfera.

Tra i vari processi indiretti di riutilizzo della CO<sub>2</sub> la produzione di idrocarburi sintetici tramite reazione con idrogeno prodotto da energia elettrica rinnovabile può rappresentare un sistema di produzione alternativo ai composti tradizionali di derivazione fossile ad emissioni di CO<sub>2</sub> neutre.

L'obiettivo principale di questa linea di attività è la stima dei bilanci di energia e costi di riconversione legati ad alcuni dei processi di riconversione della CO<sub>2</sub> più promettenti.

### 1.4 Analisi sperimentali per la riconversione della CO<sub>2</sub> tramite Chemical Looping

Uno degli step principali dei processi di CCU riguarda la conversione della CO<sub>2</sub> in syngas ricchi in CO. Quest'attività prevede l'approfondimento di materiali in grado di subire cicli di ossidazione/riduzione che permettono il cosiddetto splitting termochimico della CO<sub>2</sub> in CO e O<sub>2</sub> rispettivamente.

Il processo di chemical looping necessario per la scissione assistita della molecola di CO<sub>2</sub> richiede tipicamente l'utilizzo di ossidi ceramici in grado di resistere alle temperature, quali ad esempio, CeO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o strutture a perovskite base LSM o LCM [17]. Lo scopo principale di questa attività è di investigare aspetti di resa di conversione di materiali a perovskite.

## 2 Risultati ottenuti

### 2.1 Prestazioni ambientali ed economiche di impianti industriali integrati con sistemi CaL di cattura della CO<sub>2</sub>.

L'integrazione del CaL in cementifici rappresenta una applicazione particolarmente promettente [2]. Uno dei principali vantaggi di questa applicazione consiste nella possibilità di poter riutilizzare il sorbente esausto proveniente dal CaL (composto principalmente da CaO) come materiale grezzo all'interno del processo produttivo, aumentando le performance del sistema integrato. In base alla quantità di sorbente esausto recircolato al processo produttivo, il CaL può essere integrato in un cementificio tradizionale secondo due configurazioni principali. Nella prima configurazione, detta "Tail-End CaL", il CaL è posto sulla linea dei fumi a valle del processo produttivo, che rimane invariato, e il sorbente recircolato dal CaL sostituisce solamente in parte i minerali in ingresso al cementificio. Nella seconda configurazione, chiamata "Integrated CaL", il mix di minerali grezzi consumati da un cementificio viene utilizzato come sorbente di CO<sub>2</sub> nel CaL. Inoltre il calcinatore del CaL, operato in regime di ossicombustione, in questa configurazione viene utilizzato con una doppia funzione, ovvero, oltre a rigenerare il sorbente di CO<sub>2</sub> sostituisce anche il calcinatore solitamente installato in un cementificio tradizionale [2], [12], [18]. Il CaL può anche essere integrato nei processi produttivi dell'acciaio con simili vantaggi. In questi processi CaO viene normalmente utilizzato come additivo negli altoforni, convertitori ad ossigeno, e forni elettrici ad arco. Tale quantità può essere sostituita dal sorbente solido esausto prodotto dal CaL [1].

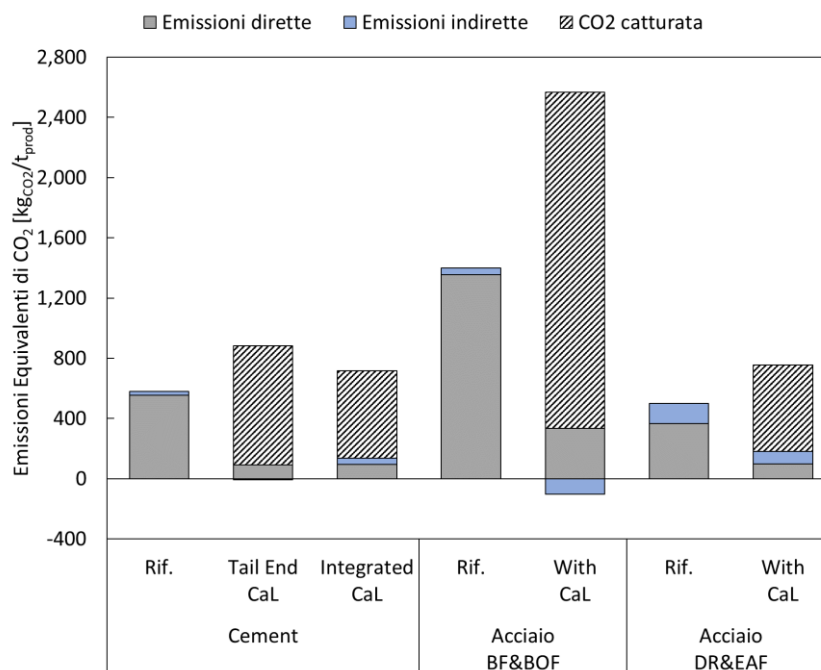


Figura 2.1 - Emissioni di CO<sub>2</sub> stimate per i processi di produzione del cemento e acciaio con e senza l'integrazione del CaL per la cattura della CO<sub>2</sub>.

Figura 2.1 riporta le emissioni di CO<sub>2</sub> stimate nei processi integrati analizzati. In particolare, sono stati considerati il processo di produzione del cemento integrato con CaL nella configurazione "Tail End" e "Integrated" e i due principali processi di produzione dell'acciaio a partire da minerali di ferro basati su altoforno e convertitore ad ossigeno (BF&BOF) e riduzione diretta e forno elettrico ad arco (DR&EAF). Come mostrato in figura, l'integrazione del CaL nel processo produttivo può portare alla riduzione delle emissioni dirette di CO<sub>2</sub> (emissioni al

camino dell'impianto industriale) comprese tra il 76% e 83%. Inoltre, nelle configurazioni studiate il CaL è integrato con un sistema di recupero termico per la generazione di vapore ed elettricità che risulta in una riduzione delle emissioni equivalenti di CO<sub>2</sub> (comprehensive sia delle emissioni dirette che indirette, i.e. emissioni dovute alla generazione di elettricità consumata dall'impianto) del 83-85%.

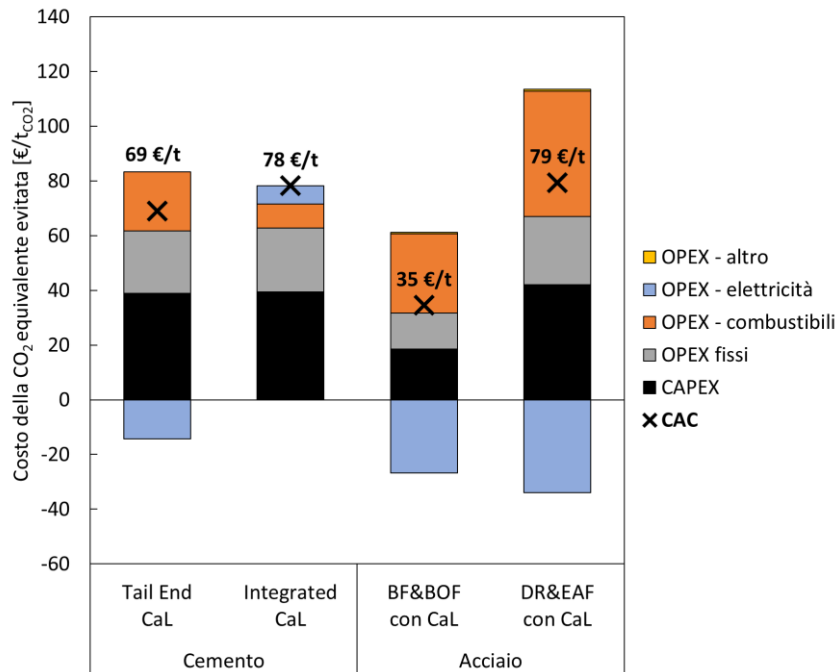


Figura 2.2 – Stima del Costo della CO<sub>2</sub> evitata per l'integrazione del CaL pe cattura della CO<sub>2</sub> in cementifici e acciaierie.

Figura 2.2 riassume i costi stimati per l'integrazione del CaL nei diversi processi studiati, espressi come costi per CO<sub>2</sub> evitata (CAC [€/t<sub>CO2</sub>]). Tali costi risultano compresi tra i 35 €/t<sub>CO2</sub> e i 78 €/t<sub>CO2</sub>, dove i costi minori sono stati stimati per l'integrazione del CaL all'interno del processo BF&BOF di produzione dell'acciaio. Come mostrato anche in figura, una voce di costo importante è rappresentata dai costi operativi (CAPEX) che ammonta tra il 30% ed il 50% dei costi totali. La produzione di elettricità dal sistema di recupero termico del CaL porta invece a risparmi significativi andando a compensare in parte i costi operativi da sostenere per il consumo di combustibile.

## 2.2 Performance economiche ed ambientali di processi di produzione del cemento a zero emissioni di CO<sub>2</sub> basati su tecnologie CCUS.

L'integrazione di un tipico sistema di cattura ad ammine per la cattura di CO<sub>2</sub> in un cementificio è in grado di ridurre di circa il 70% le emissioni equivalenti di CO<sub>2</sub> dell'intero processo di produzione [9], contabilizzando sia le emissioni dirette del processo ("Gate-to-gate") e le emissioni a monte del processo produttivo ("upstream emissions"). Per raggiungere zero emissioni di CO<sub>2</sub> è necessario, quindi, utilizzare anche di tecnologie di rimozione della CO<sub>2</sub> o l'introduzione di biomassa all'interno del processo produttivo.

Quattro configurazioni a zero emissioni sono state analizzate nel dettaglio: (i) compensazioni di tutte le emissioni di CO<sub>2</sub> tramite DAC; (ii) Integrazione di un sistema di cattura post-combustione (PCCC) nel cementificio e compensazione con DAC delle restanti emissioni; (iii) combustione di RDF in cementificio e compensazione delle emissioni di CO<sub>2</sub> fossili con DAC; (iv) combustione di RDF e integrazione di un sistema PCCC in cementificio. In quest'ultima configurazione è possibile raggiungere emissioni zero o negative in base al contenuto di

carbonio biogenico nell’RDF, il quale dipende strettamente dal mix di rifiuti utilizzati per la produzione del combustibile.

Figura 2.3 riassume i risultati ottenuti dall’analisi ambientale e economica nelle quattro configurazioni studiate. Nella prima configurazione, con sola compensazione con DAC, i costi di produzione di cemento raggiungono valori di circa 224 €/t<sub>cem</sub>, dove i costi di produzione nel processo di riferimento senza l’aggiunta di misure di mitigazione e compensazione delle emissioni di CO<sub>2</sub> sono stati stimati di circa 40 €/t<sub>cem</sub>. Considerando integrazione di PCCC in cementificio e compensazione con DAC, i costi si riducono notevolmente (rispetto alla prima configurazione) raggiungendo valori di circa 141 €/t<sub>cem</sub>. Infine, la configurazione con i costi di produzione minori risulta essere l’ultima, con combustione di RDF e integrazione di PCCC nel cementificio, con valori di produzione di circa 62 €/t<sub>cem</sub>.

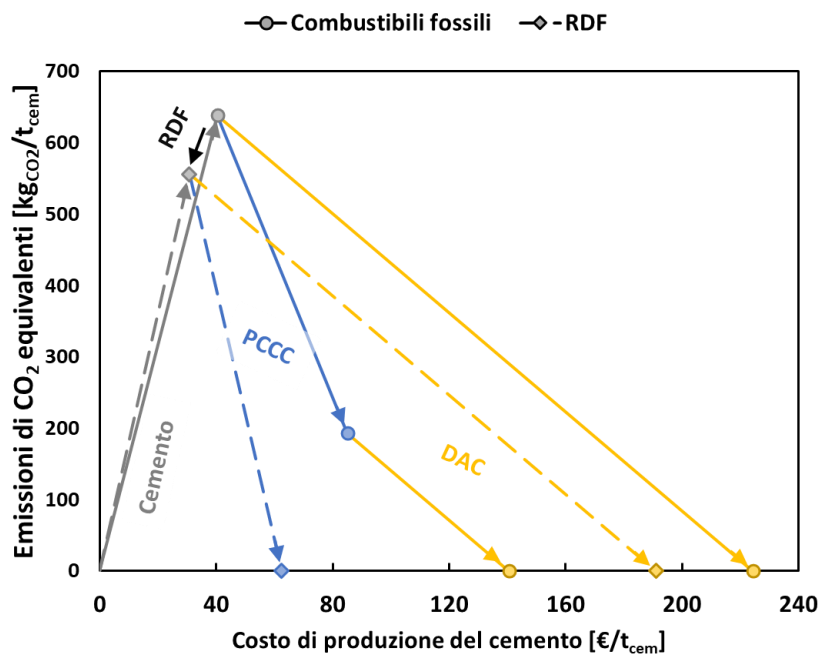


Figura 2.3 – Costo di produzione del cemento ed emissioni equivalenti di CO<sub>2</sub> nelle diverse configurazioni considerate.

### 2.3 Prestazioni ambientali ed economiche di processi di riconversione della CO<sub>2</sub> per la produzione di combustibili sintetici

La CO<sub>2</sub> prodotta da processi di cattura può essere riutilizzata per la produzione di combustibili sintetici. Tra i vari possibili processi CCU i processi Fischer-Tropsh (FT) sono in grado di produrre una diversa gamma di Idrocarburi a differente peso molare e contenuto di carbonio, quali: nafta, gasolio, e cere. La resa di un prodotto rispetto ad un altro può essere favorita in base ai catalizzatori utilizzati, composizione del syngas in ingresso e condizioni operative (temperatura e pressione)[19], [20].

Un impianto di riconversione della CO<sub>2</sub> basato su processi FT è solitamente composto da un reformer per produzione di syngas tramite reverse water gas shift, un reattore FT, ed una sezione finale di distillazione per la separazione dei prodotti. L’idrogeno necessario nel reformer è solitamente prodotto in loco tramite un elettrolizzatore apposito. L’intero sistema FT richiede un consumo sia di elettricità, per la produzione di idrogeno nell’elettrolizzatore, che calore, richiesto dal reformer e nella sezione di distillazione. Tale richiesta di energia termica può essere soddisfatta tramite la combustione di parte degli offgas prodotti e recupero termico [20].

A causa dell'alta richiesta di idrogeno di tali sistemi CCU, i costi di conversione [€/t<sub>CO2</sub>] della CO<sub>2</sub> sono influenzati fortemente dal prezzo dell'elettricità utilizzata nell'elettrolizzatore, come mostrato in Figura 2.4, che riporta i costi di conversione della CO<sub>2</sub> per un sistema FT di taglia di 90 t<sub>CO2</sub>/h (taglia consona per la riconversione della CO<sub>2</sub> catturata da un impianto full scale di cattura della CO<sub>2</sub> da cementificio).

Figura 2.5 riporta, invece, i costi stimati per la produzione di gasolio sintetico tramite lo stesso sistema CCU. I costi totali lordi risultano intorno a 7.8 € per kg di combustibile, dove i costi per consumo di elettricità ammontano a circa 5.4 €/kg (considerando un costo dell'energia elettrica di 60 €/MWh). A questi costi si sottraggono i ricavi per la vendita di nafta, cere, e ossigeno (ottenuto all'elettrolizzatore) per un costo di produzione di gasolio netto di 5.1 €/kg.

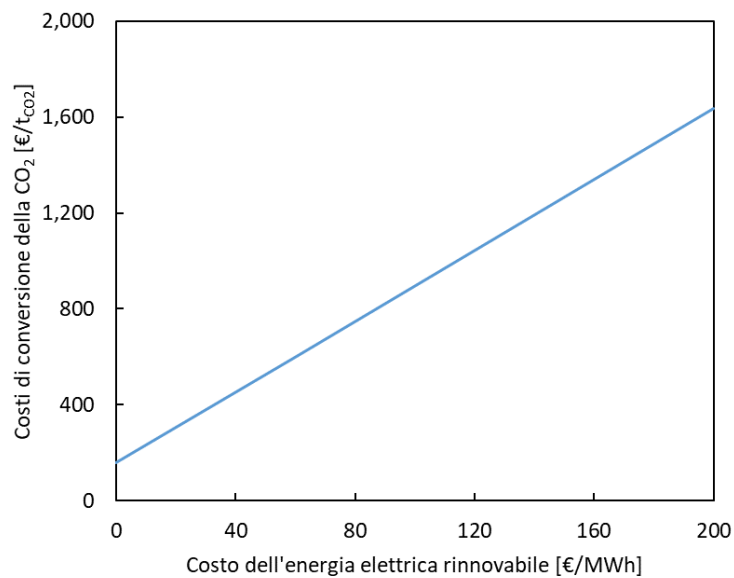


Figura 2.4 - Costo di riconversione della CO<sub>2</sub> catturata da cementificio tramite processo Fischer-Tropsh al variare del costo dell'energia elettrica.

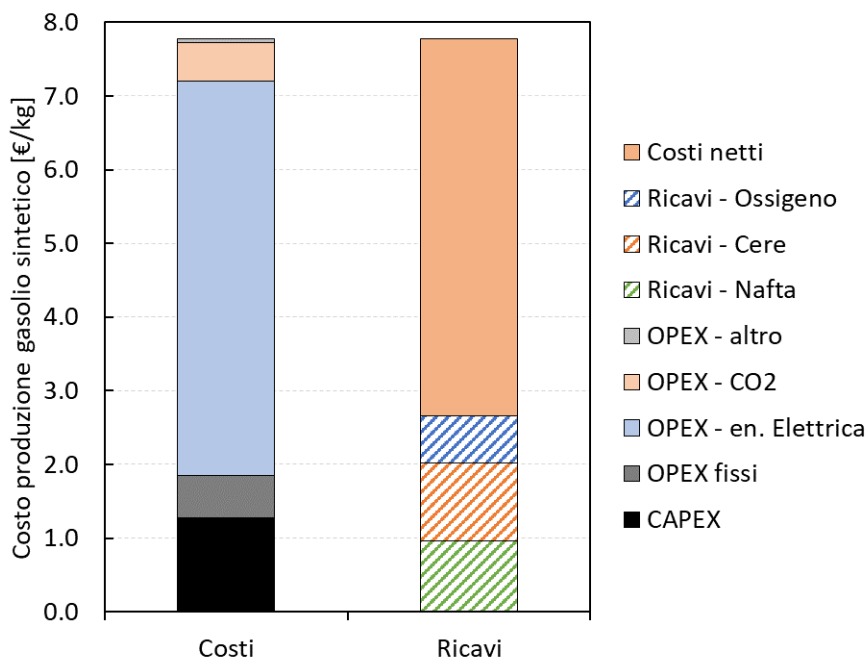


Figura 2.5 - Costi di produzione per un impianto di larga scala CCU full scale con riconversione della CO<sub>2</sub> catturata da un cementificio e produzione di gasolio sintetico con processo Fischer Tropsh.

## 2.4 Risultati sperimentali su dissociazione della CO<sub>2</sub> tramite processi di Chemical Looping basati su ossidi ceramici con strutture a perovskite.

La molecola di CO<sub>2</sub> può essere convertita in CO tramite un processo di Chemical Looping che sfruttano ossidi ceramici con struttura a perovskite [17]. In questo paragrafo si ripartano, in particolare, alcuni dei risultati sperimentali ottenuti dall'investigazione campioni di Sr<sub>2</sub>FeNi<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>O<sub>6-δ</sub> (SFNM-04). Questo materiale innovativo presenta una struttura a doppia perovskite caratterizzato da un'alta conduttività ionica e una buona resistenza a processi di disattivazione da zolfo e deposizione di carbonio.

Figura 2.6 riporta la resa di CO misurata durante la fase di ossidazione a temperatura costante (850 °C) di 5 cicli di ossidazione e riduzione successivi. Come mostrato la resa in CO rimane simile durante i 5 cinque cicli di ossidazione e riduzione mostrando una buona stabilità del materiale. Ogni curva mostra una fase iniziale in cui la resa aumenta velocemente raggiungendo un massimo a circa 18 μmol/g/s, rappresentata dalla veloce saturazione delle lacune di ioni presenti nel materiale, seguita da una fase di decrescita. La conversione di CO<sub>2</sub> in CO ottenuta durante tutti i 5 cicli si attesta intorno al 12%.

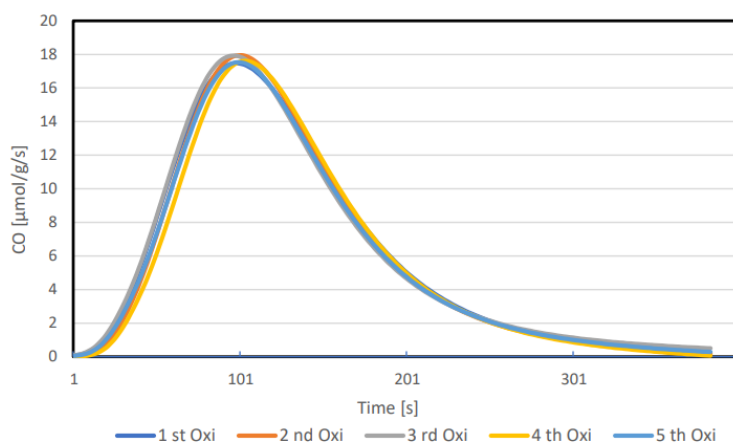


Figura 2.6 – Resa di CO ottenuta durante la fase di ossidazione del campione di SFNM-04 di 5 cicli redox successivi.

### 3 Prodotti attesi

Report tecnico con la descrizione delle attività svolte e dei risultati ottenuti.

## 4 Prodotti sviluppati

Report tecnico con la descrizione delle attività svolte e dei risultati ottenuti.

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non si evidenziano scostamenti tra le attività e i risultati attesi e quelli ottenuti.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Sono state stimate le performance energetiche ed economiche del Calcium looping per la cattura di CO<sub>2</sub> in industrie pesanti.

Sono state analizzate, in termini di costi e consumi di energia, alcune strategie per il raggiungimento di zero emissioni di CO<sub>2</sub> nel processo di produzione del cemento considerando: cattura di CO<sub>2</sub> dai fumi industriali tramite amine scrubbing; combustione di combustibili alternativi; e compensazione di emissioni tramite cattura dall'aria di CO<sub>2</sub>.

La CO<sub>2</sub> da processi di cattura può essere utilizzata per la produzione di combustibili sintetici tramite processi Fischer-Tropsch. Sono stati stimati i costi di produzione di gasolio sintetico e conversione della CO<sub>2</sub> per un tale impianto di larga scala.

Sono state effettuate analisi sperimentali di ossidazione e riduzione di ossidi ceramici a strutture a perovskite in condizioni controllate di temperatura. Tali materiali innovativi possono essere utilizzati in processi di chemical looping per la scissione della molecola di CO<sub>2</sub>.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

Tra le industrie pesanti, i settori dell'acciaio e del cemento sono tra i più energivori ed emissivi. Su scala globale, in particolare, l'industria dell'acciaio è la seconda industria in termini di consumi di energia e la prima per emissioni dirette di CO<sub>2</sub>, contribuendo per circa 2,6 Gt<sub>CO2</sub>/anno [8], mentre l'industria del cemento è la terza in termini di consumi di energia primaria e la seconda per emissioni dirette di CO<sub>2</sub>, contribuendo per altri 2,2 Gt<sub>CO2</sub>/anno [7].

Durante il processo di produzione del cemento, la maggior parte delle emissioni di CO<sub>2</sub> proviene dalla produzione del "clinker", il suo componente principale, che viene prodotto in appositi forni. Inoltre circa il 60% delle emissioni prodotte da tali forni proviene da processi di calcinazione dei minerali grezzi, e solamente il 40% proviene dalla combustione di combustibili fossili (carbone)[2],[9].

Rispetto al processo di produzione dell'acciaio da minerali di ferro (acciaio primario), attualmente sono utilizzati due processi principali. Il processo tradizionale, e attualmente quello più diffuso, consiste nella produzione di ferro da Altoforno (Blast Furnace, BF) e conseguente produzione di acciaio da convertitore ad ossigeno (Basic Oxygen Furnace, BOF). Lo step più energivoro avviene nell'altoforno e consiste nella riduzione degli ossidi di ferro contenuti nei minerali grezzi in ferro metallico tramite il consumo di coke e carbone [1].

Il principale processo alternativo all'altoforno è basato sul processo di riduzione diretta (Direct Reduction, DR) dei minerali di ferro, che consiste nella rimozione dell'ossigeno dai minerali direttamente nel loro stato solido. Il materiale ottenuto, *Direct Reduced Iron* (DRI), viene poi inviato in EAF per i processi finali di raffinazione e produzione di acciaio [1].

Una delle soluzioni più promettenti per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> da queste industrie consiste nell'integrazione di tecnologie di Cattura e Stoccaggio della CO<sub>2</sub> nei processi produttivi. La prima sotto-attività svolta ha riguardato l'analisi dell'integrazione di una delle tecnologie di cattura della CO<sub>2</sub> più promettenti per queste applicazioni, Calcium Looping CaL, all'interno del processo produttivo dell'acciaio e del cemento.

In particolare, sono state analizzate 4 configurazioni per la cattura della CO<sub>2</sub> tramite CaL da acciaierie e cementifici: (i) integrazione nel processo di produzione del cemento tramite configurazione "Tail End CaL"; (ii) integrazione nel processo di produzione del cemento tramite configurazione "Integrated CaL"; (iii) integrazione nel processo di produzione dell'acciaio tramite BF e BOF; (iii) integrazione nel processo DR e EAF. È stata svolta una analisi di processo dettagliata per la stima dei bilanci di massa ed energia nei processi di riferimento e nei processi integrati col CaL elencati. I risultati ottenuti sono stati quindi utilizzati per la stima delle emissioni di CO<sub>2</sub> e consumi di energia primaria, considerando, oltre ai consumi di combustibile ed emissioni al camino dell'impianto produttivo, anche le emissioni indirette e la richiesta di energia primaria per la generazione di energia elettrica consumata nell'impianto. È stata, infine, anche effettuata una analisi economica dettagliata per la stima dei costi capitali (CAPEX) e operativi (OPEX) relativi all'aggiunta del sistema di cattura nel processo produttivo. Come risultati finali di questa prima analisi, sono stati calcolati, per tutte le configurazioni studiate, alcuni degli indici di performance più utilizzati in letteratura tra cui consumo specifico di energia primaria [GJ/t<sub>prodotto</sub>], consumo di energia primaria per CO<sub>2</sub> evitata [GJ/t<sub>CO2</sub>], costo specifico di produzione [€/t<sub>prodotto</sub>], costo per CO<sub>2</sub> evitata e costo per CO<sub>2</sub> catturata [€/t<sub>CO2</sub>].

Nella seconda sotto-attività svolta, è stato studiato più in dettaglio il processo di produzione del cemento identificando alcune strategie possibili per il raggiungimento di emissioni zero di CO<sub>2</sub> nel processo produttivo.

In particolare, sono state considerate le seguenti tecnologie: cattura della CO<sub>2</sub> dai fumi industriali tramite un processo di cattura ad assorbimento e basato su solventi liquidi, ovvero soluzioni acquose di ammine (amine scrubbing), combustione di combustibili alternativi nel processo produttivo caratterizzati da un contenuto di carbonio biogenico, come combustibili solidi da rifiuti, e cattura della CO<sub>2</sub> dall'aria (DAC).

I bilanci di massa ed energia dell'impianto integrato con il sistema di cattura è stato stimato tramite una analisi di processo dettagliata. I consumi di energia del sistema sono stati ottenuti considerando un sistema DAC ad assorbimento e considerando le performance energetiche riportate in letteratura di tali sistemi [14]. È stata quindi effettuata una analisi LCA (Life Cycle Analysis) semplificata per la stima delle prestazioni ambientali, i.e. emissioni equivalenti di CO<sub>2</sub> e richiesta totale di energia primaria, considerando tutti i processi a monte del processo produttivo quali: estrazione e trasporto dei minerali e dei combustibili fossili; generazione di elettricità; cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub>.

I costi di produzione in diverse configurazioni a zero emissioni di CO<sub>2</sub> sono stati ottenuti tramite, quindi, una analisi economica dettagliata e considerando anche i costi necessari per il trasporto di CO<sub>2</sub> in pipeline e lo stoccaggio in siti offshore.

La terza sotto-attività si è concentrata, sulla conversione della CO<sub>2</sub> in combustibili sintetici. Per determinare una effettiva riduzione delle emissioni, la CO<sub>2</sub> prodotta da processi di cattura può essere stoccata in formazioni geologiche sotterranee (CCS), oppure può essere riutilizzata (CCU). Uno dei processi CCU più promettenti riguarda il riutilizzo della CO<sub>2</sub> per la produzione di combustibili sintetici. In questa sotto-attività, in particolare, è stato considerato il processo Fischer-Tropsch, tali sistemi consistono nella conversione, tramite idrogenazione, della CO<sub>2</sub> in diversi idrocarburi. Questi prodotti sono solitamente suddivisi in nafta, gasoli, e cere [21].

L'obiettivo principale delle analisi svolte è stato la stima dei consumi di energia e i costi di conversione della CO<sub>2</sub> e produzione di gasolio sintetico. Sono state effettuate analisi di processo ed economiche dettagliate considerando, in particolare, un sistema FT composto da: (i) un reformer necessario per la produzione di syngas da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> di composizione consona per processi FT; (ii) un reattore FT per la produzione di idrocarburi da syngas; (iii) una unità di elettrolisi per la produzione dell'H<sub>2</sub> necessario nel reformer; (iv) una unità di distillazione per la separazione di prodotti (offgas, nafta, gasolio, e cere). Il calore necessario alla sezione di reforming può essere fornita tramite recupero termico e combustione di gas naturale e parte degli offgas prodotti [20].

Come ultima sotto-attività sono state effettuate analisi sperimentali per lo studio della conversione di CO<sub>2</sub> in CO tramite processi di Chemical Looping basati su ossidi ceramici a strutture a perovskite. In particolare, sono stati investigati i processi di ossidazione e riduzione di SFNM-04 studiando la resa in CO ed il rateo di conversione finale della CO<sub>2</sub> durante la fase di ossidazione in condizioni controllate di temperatura.

Gli esperimenti sono stati effettuati presso il CO<sub>2</sub> circle lab del Politecnico di Torino utilizzando un apposito setup sperimentale composto da 3 controllori di portata, un reattore orizzontale in allumina posto all'interno di una fornace tubolare che permette di controllare la temperatura del reattore fino a 1600°C, ed un analizzatore di gas Emerson X-stream utilizzato per la misura della composizione di gas in uscita dal reattore.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

La LA 4.4 non prevede consulenze scientifiche.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Si elencano di seguito le pubblicazioni scientifiche scaturite dalle attività svolte:

- **D.Ferrario**, S.Stendardo, V.Verda, A.Lanzini, "Solar-driven calcium looping system for carbon capture in cement plants: Process modelling and energy analysis", Journal of Cleaner Production, 2023, doi: [10.1016/j.jclepro.2023.136367](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136367) [38].
- **D.Ferrario**, T.Pröll, S.Stendardo, A.Lanzini, "[Cost and environmentally efficient design of an absorption-based post-combustion carbon capture unit for industry applications](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152900)", Chemical Engineering Journal, 2024, doi: [10.1016/j.cej.2024.152900](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152900) [40].
- D.Ferrario, T.Pröll, S.Stendardo, A.Lanzini, "[Reaching Net-Zero CO<sub>2</sub> Emissions in Cement Production Through Carbon Capture and Waste Fuel Integration](https://doi.org/10.2139/ssrn.5033045)", GHGT-17 conference paper, 2025, <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.5033045>.

## 10 Eventi di disseminazione

I risultati ottenuti durante questa attività sono stati presentati in conferenze e workshops internazionali:

- **D.Ferrario**, T.Pröll, S.Stendardo, A.Lanzini, "Energy performance and carbon balance of absorption-based carbon capture system thermally-integrated in state-of-the-art cement plant", TCCS - 12, June 2023, Trondheim, Norway.
- **D.Ferrario**, T.Pröll, S.Stendardo, A.Lanzini, "Cement industry net-zero CO<sub>2</sub> decarbonization pathways based on carbon capture and waste fuels integration", PCCC - 7, September 2023, Pittsburgh, USA.
- A.Lanzini, **D.Ferrario**, S.Stendardo, T. Pröll, "Circular approaches to net-zero emissions in heavy industry", Energy Future in Industry 2023, May 2023, Gothenburg, Sweden.
- **D.Ferrario**, T.Pröll, S.Stendardo, A.Lanzini, "Reaching net-zero CO<sub>2</sub> emissions in cement production through carbon capture and waste fuel integration", GHGT - 17, October 2024, Calgary, Canada.
- A.Lanzini, **D.Ferrario**, S.Stendardo, T. Pröll, "Circular approaches to net-zero emissions in heavy industry: focus on cement", IEA-IETS Task XI on Industry-Based Biorefineries, May 2023.
- **D.Ferrario**, T.Pröll, S.Stendardo, A.Lanzini, "Towards reduced, zero or negative heavy industry plants: a techno-economic and environmental integrated assessment", February 2024, IEA-IETS Task XXI Networking workshop.

## Bibliografia

- [1] C. Carbone, D. Ferrario, A. Lanzini, V. Verda, A. Agostini, and S. Stendardo, "Calcium looping in the steel industry: GHG emissions and energy demand," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 125, p. 103893, May 2023, [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1750583623000634>.
- [2] C. Carbone, D. Ferrario, A. Lanzini, S. Stendardo, and A. Agostini, "Evaluating the Carbon Footprint of Cement Plants Integrated With the Calcium Looping CO<sub>2</sub> Capture Process," *Front. Sustain.*, vol. 3, p. 14, Apr. 2022, doi: 10.3389/frsus.2022.809231.
- [3] World Steel Association, "2023 World Steel in Figure," 2023.
- [4] CEMBUREAU, "2018 Activity report." Accessed: May 24, 2024. [Online]. Available: [www.cembureau.eu](http://www.cembureau.eu).
- [5] "Global Steel Plant Tracker - Global Energy Monitor." <https://globalenergymonitor.org/projects/global-steel-plant-tracker/> (accessed May 24, 2024).
- [6] CEMNET, "The Global Cement Report - Online Database of Cement Plants." <https://www.cemnet.com/global-cement-report/> (accessed May 24, 2024).
- [7] IEA, "Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry," Paris, 2018. Accessed: Apr. 16, 2021. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry>.
- [8] IEA, "Iron and Steel Technology Roadmap: Towards more sustainable steelmaking," IEA, 2020. Accessed: Apr. 16, 2021. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/iron-and-steel-technology-roadmap>.
- [9] D. Ferrario, T. Pröll, S. Stendardo, and A. Lanzini, "Cost and environmentally efficient design of an absorption-based post-combustion carbon capture unit for industry applications," *Chem. Eng. J.*, vol. 494, p. 152900, Aug. 2024, doi: 10.1016/J.CEJ.2024.152900.
- [10] E. S. Rubin, J. E. Davison, and H. J. Herzog, "The cost of CO<sub>2</sub> capture and storage," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 40, pp. 378–400, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ijggc.2015.05.018.
- [11] C. Chao *et al.*, "Post-combustion carbon capture," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 138, no. 7, p. 110490, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110490.
- [12] S. O. Gardarsdottir *et al.*, "Comparison of technologies for CO<sub>2</sub> capture from cement production—Part 2: Cost analysis," *Energies*, vol. 12, no. 3, p. 542, 2019, doi: 10.3390/en12030542.
- [13] IEA, "Direct Air Capture: A key technology for net zero," 2022. [Online]. Available: [www.iea.org/t&c/](http://www.iea.org/t&c/).
- [14] D. W. Keith, G. Holmes, D. St. Angelo, and K. Heidel, "A Process for Capturing CO<sub>2</sub> from the Atmosphere," *Joule*, vol. 2, no. 8, pp. 1573–1594, 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.05.006.
- [15] IEA, "Putting CO<sub>2</sub> to Use," 2019. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use>.
- [16] H. Mikulčić *et al.*, "Flexible Carbon Capture and Utilization technologies in future energy

systems and the utilization pathways of captured CO<sub>2</sub>," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 114, p. 109338, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109338.

- [17] F. Orsini *et al.*, "Exsolution-enhanced reverse water-gas shift chemical looping activity of Sr<sub>2</sub>FeMo<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>O<sub>6-δ</sub> double perovskite," *Chem. Eng. J.*, vol. 475, p. 146083, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2023.146083.
- [18] E. De Lena *et al.*, "Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO<sub>2</sub> emission cement plants," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 82, no. October 2018, pp. 244–260, 2019, doi: 10.1016/j.ijggc.2019.01.005.
- [19] M. Marchese, G. Buffo, M. Santarelli, and A. Lanzini, "CO<sub>2</sub> from direct air capture as carbon feedstock for Fischer-Tropsch chemicals and fuels: Energy and economic analysis," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 46, p. 101487, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101487.
- [20] M. Marchese, S. Chesta, M. Santarelli, and A. Lanzini, "Techno-economic feasibility of a biomass-to-X plant: Fischer-Tropsch wax synthesis from digestate gasification," *Energy*, vol. 228, p. 120581, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.120581.
- [21] M. Marchese, P. Marocco, A. Lanzini, and M. Santarelli, "Economic appraisal of Power-to-Liquid Fischer-Tropsch plants exploiting renewable electricity, green hydrogen, and CO<sub>2</sub> from biogas in Europe," *E3S Web Conf.*, vol. 334, p. 02002, 2022, doi: 10.1051/e3sconf/202233402002.