

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



Analisi termodinamica di impianti per la produzione di idrogeno a basse emissioni di CO₂, con applicazione di membrane dense ad alta temperatura

Relatore: Prof. Matteo Carmelo Romano

Tesi di Laurea di:

Simone Maria Stragiotto Matr. 754578

Anno Accademico 2011 - 2012

Sommario

Introduzione	5
Capitolo 1 Il problema delle emissioni di CO ₂ e la filiera CCS (Carbon Capture & Sequestration).....	7
1.1. Il protocollo di Kyoto.....	9
1.2. La filiera CCS	10
Capitolo 2 Produzione di Idrogeno da Gas Naturale mediante il processo di Steam Reforming.....	14
2.1 Il processo di Steam Reforming.....	14
2.1.1 Caratteristiche generali del processo di reforming catalitico	14
2.1.2 La reazione di steam reforming.....	17
2.1.3 Tipologie di reattori per lo steam reforming.....	19
2.1.4 Water Gas Shift.....	26
2.2 Sistemi tradizionali di purificazione della carica.....	29
2.2.1 Senza cattura: PSA	29
2.2.2 Cattura mediante assorbimento chimico	31
2.3 Sistemi innovativi per il processo di steam-reforming: le membrane ..	35
2.3.1 HTM	36
2.3.2 Cattura mediante sistema criogenico.....	46
2.3.3 OTM	47
2.4 Integrazione delle membrane in impianti di steam reforming	54
Capitolo 3 Introduzione agli impianti: programma di calcolo, indici, assunzioni e impianti tradizionali.....	57
3.1 Il codice di calcolo GS.....	57
3.1.1 Il file di input	57
3.1.2 Le variabili di convergenza	59
3.1.3 Limiti del programma.....	60
3.2 Descrizione generale	61
3.3 Assunzioni generali.....	62
3.3.1 Indici utilizzati.....	64
3.4 Impianto tradizionale	66

3.4.1	Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 1050 °C.....	67
3.4.2	Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 950 °C.....	71
3.5	Impianto tradizionale con cattura della CO ₂ mediante MDEA	74
3.5.1	Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 1050 °C.....	74
3.5.2	Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 950 °C.....	78
Capitolo 4	Impianti con membrane a separazione di Idrogeno e Ossigeno	83
4.1	Analisi sensibilità sulle membrane HTM	83
4.1.1	Variazione delle Temperature di uscita dall'HTM e del grado di separazione	84
4.1.2	Temperatura di uscita dall'HTM a 700 °C	88
4.2	Stima della superficie della membrana	92
4.2	Impianto con Membrana a separazione di Idrogeno (HTM), senza cattura di CO ₂	96
4.2.1	Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 1050 °C.....	98
4.2.2	Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 950 °C.....	102
4.2.3	Pressione di uscita dall'ATR pari a 52 bar	104
4.3	Impianto con Membrana a separazione di Idrogeno (HTM), con cattura di CO ₂ tramite separazione criogenica.....	105
4.3.1	Temperatura di uscita del syngas pari a 1050 °C	106
4.3.2	Temperatura di uscita del syngas pari a 950 °C	111
4.3.3	ATR a bassa temperatura	115
4.3.4	Confronto tra cattura MDEA ed impianti criogenici.....	116
4.4	Impianto con Membrana a separazione di Ossigeno (OTM), senza cattura di CO ₂	118
4.4.1	Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 1050 °C.....	120
4.4.2	Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 950 °C.....	123
4.5	Impianto con Membrana a separazione di Ossigeno (OTM), con cattura di CO ₂ mediante MDEA	124
4.5.1	Temperatura di uscita del syngas pari a 1050 °C	126
4.5.2	Temperatura di uscita del syngas pari a 950 °C	129
4.6	Impianto con Membrane a separazione di Ossigeno (OTM) e di Idrogeno (HTM), con cattura criogenica	133
4.6.1	Temperatura di uscita del syngas pari a 1050 °C	134

4.6.2 Temperatura di uscita del syngas pari a 950 °C	139
4.7 Confronto tra le diverse tecnologie	144
Conclusioni	148
Bibliografia	149
Ringraziamenti	152

Introduzione

La crescente preoccupazione della comunità scientifica in relazione ai mutamenti climatici dovuti alle emissioni di anidride carbonica e altri gas serra ha richiesto lo sviluppo di strategie atte a diminuirne il livello di produzione.

Le attuali previsioni evidenziano come sia utopistico pensare ad una sostituzione completa della produzione da fonte fossile con sistemi rinnovabili (solare, eolico, geotermico ecc.), senza che i costi sostenuti subiscano forti aumenti.

Per quanto riguarda invece l'energia nucleare, l'ostracismo delle popolazioni nei confronti dei possibili rischi derivanti da un suo utilizzo ne limita in maniera significativa lo sviluppo.

È necessario dunque cercare di realizzare un abbattimento delle emissioni attraverso l'introduzione, nei processi che utilizzano combustibili fossili, di opportuni sistemi volti alla cattura della CO₂ prodotta, in modo da renderla disponibile per lo stoccaggio in opportuni siti.

Esistono tecniche che hanno ormai raggiunto un buon livello di maturazione tecnologica, ma che comportano una forte penalizzazione del rendimento del processo e modifiche di impianto tutt'altro che secondarie che comporta costi di produzione (e dunque di vendita) più elevati e questo rappresenta il maggior ostacolo ad una loro profonda penetrazione nel mercato energetico globale.

Si ricercano dunque soluzioni alternative, volte a diminuire la penalizzazione introdotta dalla sezione di cattura; in particolare una tecnologia promettente è rappresentata dallo sviluppo delle membrane a separazione di idrogeno e ossigeno, che saranno oggetto della presente tesi.

Verranno presentate alcune configurazioni per impianti di produzione di idrogeno da gas naturale, che saranno confrontate da un punto di vista puramente termodinamico. Sistemi di questo genere possono trovare impiego in raffinerie, in sostituzione di impianti tradizionali.

Dopo un'introduzione sulle tecniche di cattura della CO₂, con una focalizzazione sui sistemi pre-combustione, saranno illustrate le diverse tipologie di membrane a separazione di idrogeno (HTM) e di ossigeno (OTM), che dovrebbero consentire un più efficiente funzionamento dell'impianto soprattutto in presenza di sezioni di cattura.

In seguito verranno presentate le quattro classi di impianto considerate, tutte nella doppia configurazione con e senza cattura selettiva:

- Impianto tradizionale
- Impianto con membrana a separazione di idrogeno

- Impianto con membrana a separazione di ossigeno
- Impianto ibrido con membrane a separazione di idrogeno e a separazione di ossigeno

I confronti saranno effettuati utilizzando indici di rendimento di conversione η_{H_2} , rendimento equivalente ed emissioni, al fine di valutare non solo la bontà del processo di conversione, ma dell'intero impianto, comprensivo di esportazioni di vapore ed energia elettrica.

All'interno del capitolo sulle membrane a idrogeno viene presentata un'analisi preliminare della superficie necessaria alle HTM per raggiungere i livelli di separazione richiesti: questa analisi può essere considerata preliminare ad una futura valutazione di tipo economico, che includa non solo la valorizzazione delle importazioni/esportazioni, ma anche i costi sostenuti nella fase di produzione di questa classe di membrane.

Capitolo 1 Il problema delle emissioni di CO₂ e la filiera CCS (Carbon Capture & Sequestration)

La richiesta mondiale di energia primaria è soddisfatta all'84 % dall'utilizzo di fonti fossili, come gas naturale, petrolio e carbone (Figura 1.1). I combustibili citati producono necessariamente CO₂ come risultato dell'ossidazione del carbonio in essi contenuto.

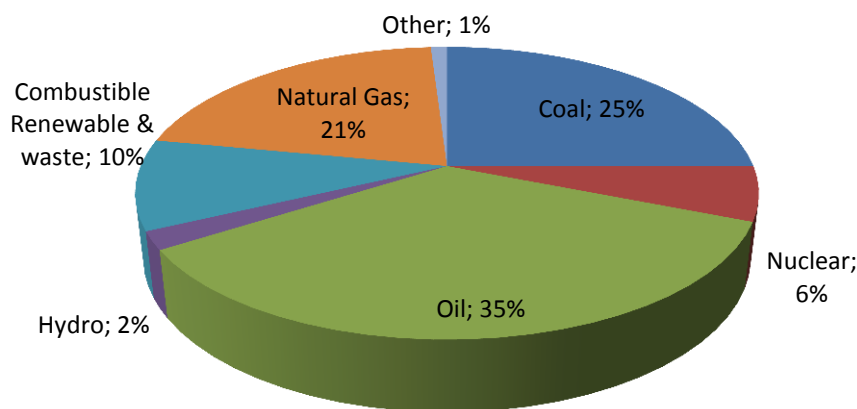


Figura 1.1 Richiesta mondiale di energia primaria (2005)

Sebbene l'anidride carbonica non sia strettamente un inquinante, in quanto non rappresenta un pericolo diretto per l'ambiente o la salute umana, negli ultimi vent'anni si è cercato di studiare metodi alternativi per limitarne l'immissione in atmosfera: si ritiene infatti che eccessive quantità di CO₂ possano determinare l'aumento del cosiddetto "effetto serra". L'anidride carbonica crea una sorta di scudo che non permette alle radiazioni che colpiscono la Terra di tornare verso l'esterno dell'atmosfera, le quali, rimanendo imprigionate, comportano un anomalo riscaldamento del pianeta. Questo fenomeno ha permesso, all'alba dei tempi, lo sviluppo della vita, ma in tempi recenti ha assunto proporzioni preoccupanti, alterando in maniera innaturale la temperatura media della Terra.

Sebbene negli ultimi 400000 anni si siano verificati aumenti consistenti della concentrazione atmosferica di CO₂, non si è mai arrivati ai livelli attuali: fino al XIX secolo la concentrazione media era di circa 280 ppm, mentre attualmente si

è attorno ai 380 ppm (1), con un trend di crescita di circa 1,5 ppm/anno (Figura 1.2). Continuando di questo passo, nell'arco di 120 anni si toccherà una concentrazione doppia rispetto a quella del 1800. Tuttavia, poiché le economie emergenti (Cina, India ecc.) fanno grande uso di combustibili fossili e i loro consumi crescono a ritmi vertiginosi, è possibile che tale livello venga raggiunto in tempi inferiori.

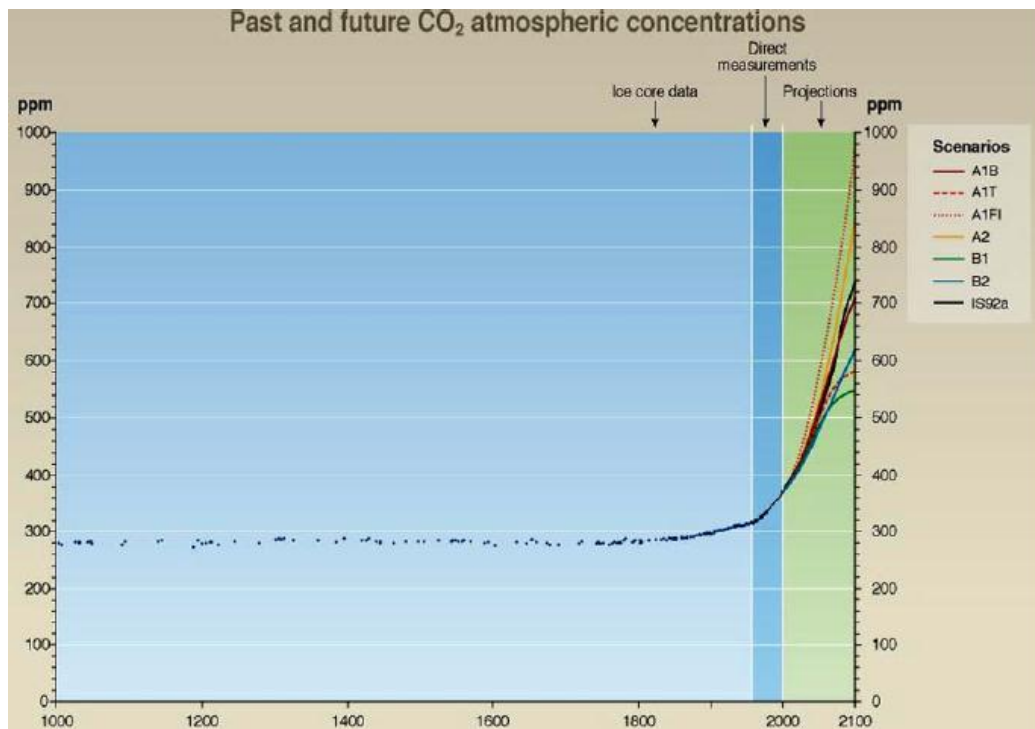


Figura 1.2 Storico della concentrazione atmosferica di CO₂, fonte:IPCC

La produzione di CO₂ è imputabile a diversi processi, rappresentati anche in Figura 1.3:

- Utilizzo diretto di combustibili fossili per produzione elettrica
- Utilizzo di combustibili derivati da fonti fossili per trasporti o esigenze termiche (benzina, gasolio ecc.)
- Processi industriali (raffinazione, produzione di ammoniaca ecc.)

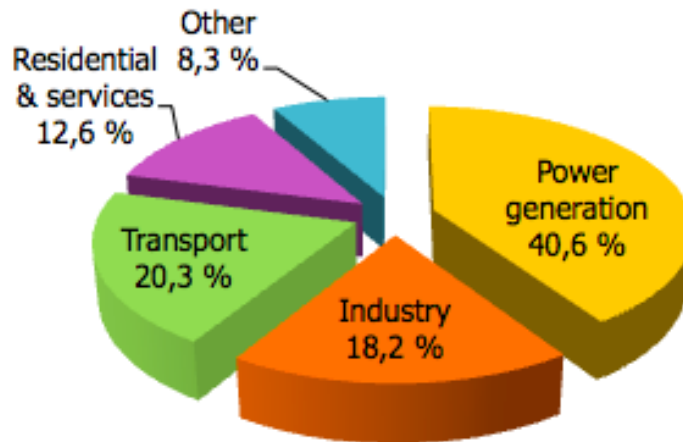


Figura 1.3 Suddivisione della produzione di CO₂

Nel corso della tesi si tratteranno solo impianti relativi alla produzione di idrogeno per usi di raffineria (in particolare nel processo di Hydrocracking necessario alla produzione di prodotti leggeri dal petrolio).

1.1. Il protocollo di Kyoto

Il primo passo verso la diminuzione delle emissioni di anidride carbonica venne fatto nel 1997, durante la terza conferenza mondiale sul clima, tenuta nella città giapponese di Kyoto.

I Paesi presenti scrissero un accordo (il Protocollo di Kyoto) in base al quale si sarebbero posti l'obiettivo di diminuire del 5 % le emissioni di gas serra rispetto ai dati del 1990, con modalità differenti da Stato a Stato: le economie basate principalmente su fonti nucleari (come la Francia) avrebbero dovuto mantenere il livello di emissioni del 1990, mentre le economie in via di sviluppo avrebbero (come Spagna o Australia) potuto aumentare le emissioni, ma fino a un massimo consentito. Gli altri Stati, tra cui l'Italia, si sono assunti l'impegno di diminuire i livelli di emissione.

Il protocollo è entrato in vigore solo nel 2005, quando un numero di Paesi responsabile di almeno il 55 % delle emissioni del 1990 lo hanno ratificato: gli Stati Uniti, responsabili del 25 % circa delle emissioni del 1990, non lo hanno mai ratificato.

Il protocollo determina anche i meccanismi attraverso i quali la riduzione di emissioni può essere raggiunta:

- Joint Implementation
- Clean Development Mechanism
- International Emission Trading

Le prime due modalità consentono agli Stati firmatari di eseguire progetti in Paesi più arretrati per introdurre tecnologie avanzate e avere una maggiore percentuale di riduzione: sostituendo ad esempio un vecchio impianto a ciclo a vapore con rendimento del 15/20 % con un ciclo a gas con rendimento pari al 50% si genera un maggior risparmio di emissioni rispetto alla sostituzione di un impianto con un rendimento già sufficientemente elevato (45-46 %). Questa riduzione viene attribuita al Paese firmatario.

L'Emission Trading, invece, genera un mercato in cui i diversi Stati comprano e vendono diritti di emissione: a inizio anno ad ogni operatore soggetto a limitazioni (impianti di potenza, raffinerie ecc.) dei diversi Paesi vengono assegnate delle quote di emissioni annue; se la quota viene rispettata, il disavanzo può essere venduto a coloro i quali hanno ecceduto la quota consentita.

1.2. La filiera CCS

Esistono tre modalità di riduzione delle emissioni di CO₂:

- Energie rinnovabili
- Energia nucleare
- Filiera CCS

L'ultima voce riguarda la cattura selettiva dell'anidride carbonica e il suo stoccaggio in siti appositi (Carbon Capture & Sequestration). Lo stoccaggio della CO₂ (compressa e liquefatta) è effettuato secondo varie soluzioni:

- Stoccaggio geologico
- Acquiferi salini
- Sistemi ECBM
- Stoccaggio oceanico
- Sequestro minerale

La prima modalità prevede l'iniezione in giacimenti petroliferi (o di gas naturale) attivi (sistemi EDR, Enhanced Oil Recovery): in questo modo la CO₂ pressurizza il pozzo e disciogliendosi nel petrolio lo rende più fluido,

facilitandone l'estrazione (1). Un'alternativa meno redditizia prevede lo stoccaggio in giacimenti esauriti.

La capacità di questi sistemi è compresa tra le 200 e le 2000 Gton di anidride carbonica (2).

Il maggior problema connesso ai siti per lo stoccaggio geologico riguarda la loro dislocazione in specifiche aree del pianeta.

Gli acquiferi salini sono formazioni rocciose sature di acqua in cui sono disciolte elevate quantità di sali, sormontati da strati di roccia impermeabile. Essi garantiscono elevata stabilità geologica e si prestano bene allo stoccaggio: la capacità si aggira attorno alle 1000 Gton di CO₂ e sono distribuiti in maniera più omogenea rispetto ai siti per lo stoccaggio geologico.

I sistemi ECBM (Enhanced Coal Bed Methane) prevede l'iniezione in vene carbonifere non sfruttabili: l'elevata affinità del carbone con la CO₂ ne permette l'assorbimento, rilasciando metano.

Mari e oceani sono assorbitori naturali di CO₂: ogni anno ne vengono assorbiti circa 7 Gton, ovvero circa il 30 % della produzione annuale. L'iniezione è effettuata ad elevate profondità (circa 1000 m), ove i movimenti dell'acqua sono limitati; tuttavia i moti diffusivi, nel tempo, porterebbero l'anidride carbonica nuovamente in superficie: questa modalità non viene considerata come una soluzione a lungo termine.

Lo stoccaggio minerale, infine, prevede la reazione della CO₂ con silicati naturali contenenti ossidi minerali, in modo da ottenere i corrispondenti carbonati: utilizzando CaSiO₃ (wollastonite) si ottengono carbonato di calcio (CaCO₃) e silice (SiO₂).

Per quanto riguarda la cattura, invece, sono tre le strade percorribili:

- Cattura pre-combustione
- Cattura post-combustione
- Ossi-combustione

La prima modalità prevede la produzione di idrogeno tramite dei processi di reforming o gassificazione (a seconda si utilizzi gas naturale o carbone): l'idrogeno è un vettore energetico decarbonizzato e dunque la sua combustione non produce emissioni di CO₂. Poiché questa è la modalità utilizzata negli impianti presentati, il funzionamento del meccanismo di steam reforming e le tecniche di cattura verranno spiegate in seguito (Capitolo 2).

Negli impianti dotati di cattura post-combustione viene realizzata una sezione per il sequestro della CO₂ dai fumi di scarico, i quali si trovano a pressione atmosferica. Poiché la pressione parziale della CO₂ è contenuta (vedere paragrafo 2.2.2), è necessario utilizzare opportuni solventi chimici, come la MEA (Mono-etanol ammina), per eseguire la separazione. In Figura 1.4 è possibile osservare lo schema di processo.

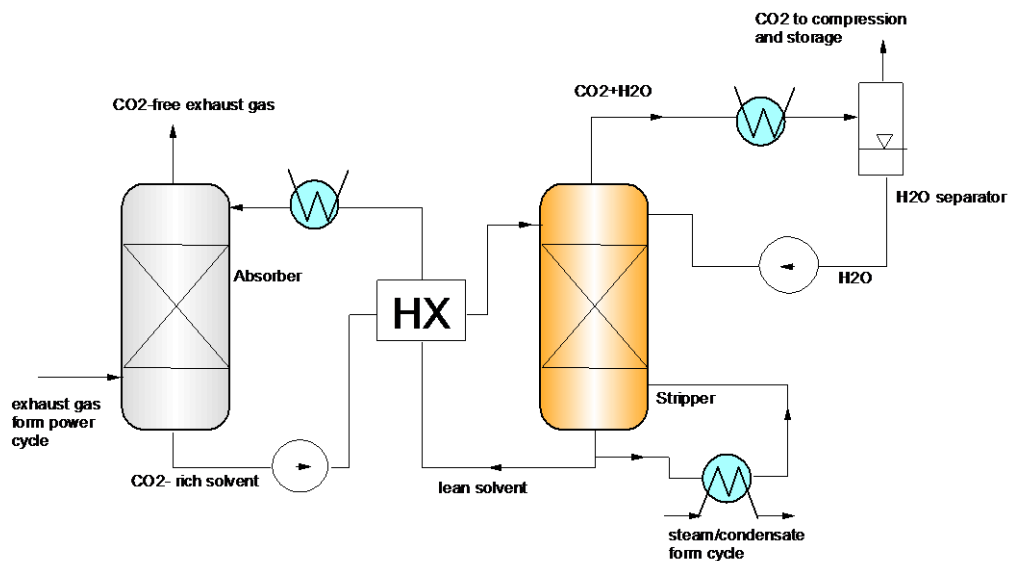


Figura 1.4 Schema di separazione mediante MEA

I gas combustivi sono inviati a un assorbitore in cui il solvente chimico si lega alla CO₂, asportandola dai gas. Il flusso di solvente e anidride carbonica è pompato, riscaldato (il desorbimento è favorito alle alte temperature) e inviato allo stripper, ove la CO₂ è asportata dal solvente mediante interazione con del vapore prodotto dalla condensazione di vapore asportato dal ciclo. In testa alla colonna un flusso di acqua e CO₂ è inviato a una sezione di flash ove l'acqua, condensata, è separata e reimessa nello stripper, mentre l'anidride carbonica è inviata al compressore per lo stoccaggio.

Il solvente puro uscente dalla base della colonna è raffreddato e reimesso in testa alla colonna di assorbimento.

Sistemi di questo tipo raggiungono efficienze di cattura del 90 %, ma necessitano una spesa energetica elevata (in particolar modo dovuta al vapore spillato dagli espansori per lo stripper). Inoltre è necessaria un'elevata diluizione delle ammine in soluzione acquosa, per evitare l'insorgere di fenomeni di

corrosione: in questo modo crescono le potenze richieste e le dimensioni impiantistiche.

Infine le ammine tendono a degradarsi per ossidazione: i gas combusti, infatti, contengono elevate frazioni di ossigeno (1).

L'ossi-combustione è una tecnica innovativa per i cicli a vapore in cui si realizza una combustione utilizzando come comburente ossigeno puro: in questo modo all'uscita della caldaia si ha un flusso molto ricco di CO_2 e H_2O , vista l'assenza quasi totale di ossidi di azoto. Infatti le uniche altre specie chimiche presenti sono legate agli elementi che compongono il carbone (zolfo e azoto che rappresentano il 4/5 % molare), separabili con i consueti sistemi SCR, FGD e ESP di cui le centrali a vapore sono dotate; inoltre parte degli ossidi di azoto può essere ricircolata in caldaia per abbassare la temperatura di fiamma.

Il vero ostacolo è rappresentato dalla necessità di adottare un sistema di separazione dell'aria (ASU) molto costoso in termini energetici (vedere paragrafo 2.1.3.2.3). Inoltre il flusso a valle della separazione dall'acqua (ottenuta tramite condensazione) presenta una percentuale di incondensabili eccessiva per lo stoccaggio (circa 10 %, quando il massimo è il 3/4 %). Poiché gli incondensabili sono principalmente ossigeno, argon e azoto molecolare, è possibile ridurne la percentuale aumentando la purezza del flusso uscente dall'AUS (che tipicamente è O_2 al 95 %), il che tuttavia richiederebbe una spesa eccessiva: l'unica soluzione rimane dunque l'utilizzo di un sistema criogenico, descritto nel paragrafo 2.3.1.

Capitolo 2 Produzione di Idrogeno da Gas Naturale mediante il processo di Steam Reforming

2.1 Il processo di Steam Reforming

2.1.1 Caratteristiche generali del processo di reforming catalitico

Il processo di reforming catalitico rappresenta una delle due tecnologie più diffuse per la produzione di Idrogeno da combustibile fossile (l'altra è la gassificazione, applicata principalmente a combustibili solidi): esso consiste nella decomposizione di idrocarburi per ottenere una corrente di idrogeno molecolare (H_2).

I primi processi di questo tipo furono effettuati nella metà degli anni Venti da un'azienda tedesca, la BASF (“Badische Anilin und Soda-Fabrik”), ma solo all'inizio degli anni Trenta, grazie ad una collaborazione con le due massime aziende petrolifere dell'epoca, ovvero Standard Oil e Imperial Chemical Industries, lo steam reforming venne utilizzato per la prima volta in due impianti commerciali: nel primo impianto veniva prodotto idrogeno da gas naturale per processi di idrogenazione (rottura dei legami carbonio-carbonio), mentre nell'altro era utilizzato per la produzione di ammoniaca.

Attualmente la produzione di idrogeno mediante reforming catalitico è di circa 200 miliardi di metri cubi all'anno, di cui il 35% viene utilizzato per impieghi nella raffinazione del petrolio (cioè nei processi di hydrotreating, hydrocracking e hydrodesulfuration) e il 50% per la produzione di ammoniaca, mentre il restante 15% è utilizzato nella sintesi di metanolo e in altri processi industriali.

	Composition, vol%							
	Ekofisk	Groningen	Saudi Arabia Al Jubail	Indonesia ^a	Soviet Union ^a	United States ^a	Casinghead gas Fed. Rep. of Germany ^a	LNG (typical)
He		0.05				0.07		
N ₂	0.52	14.00	0.6	0.34	1.80	2.1	2.7	
O ₂				0.21				
CO ₂	1.61	1.00	1.0	8.35	1.30	0.2	5.1	
CO								
H ₂								
CH ₄	86.08	81.60	71.1	83.19	95.74	85.9	63.2	89.7
C ₂ H ₆	8.02	2.78	25.6	3.36	1.0	5.8	8.3	7.7
C ₃ H ₈	2.66	0.37	1.5	2.65	0.07	3.3	9.6	2.6
i-C ₄ H ₁₀	0.29	0.06	} 0.2	0.79	} 0.02	} 1.6	} 11.1	
n-C ₄ H ₁₀	0.57	0.07		0.64				
i-C ₅ H ₁₂	0.10	} 0.07	0.18	} 0.07	} 1.0			
n-C ₅ H ₁₂	0.09		0.29					
C ₆	0.05							
C ₇₊	0.01							
γ ₀ ^b	0.84	0.83	0.92	0.92	0.75	0.87		0.80
HHV ^b	44 420	35 170	48 150	40 985	39 090	45 430		43 800
Total S ^c		150		10	80			
H ₂ S ^c		5			20			
Mercaptans ^c					20			
Other ^c					40			

Figura 2.1 Composizione del gas naturale a seconda della zona di estrazione (3). Legenda: “a”: composizione tipica del gas proveniente dallo Stato in questione; “b”: densità in condizioni standard (298,15 K e 1 bar), misurato in kg/m³ e Potere Calorifico Superiore [kJ/m³]; “c”: valori massimi definiti nei contratti di fornitura ed espressi in mg/m³

La materia prima più utilizzata nei processi di reforming è il gas naturale, che presenta un vantaggioso rapporto “idrogeno-carbonio” (nel caso di metano puro, il rapporto è 4 atomi di idrogeno per ogni carbonio; il valore scende con l'aumento di idrocarburi complessi).

La composizione del gas naturale è molto diversa a seconda della zona di estrazione, come è possibile osservare nella Figura 2.1: queste differenze si ripercuotono anche sul valore del potere calorifico (HHV – Higher Heating Value), che, ad esempio, nel caso di gas proveniente dall'Arabia Saudita è superiore di quasi un terzo rispetto a quello proveniente dalla zona ex-URSS.

È comunque possibile stilare un elenco dei principali componenti del gas naturale:

- Metano (CH₄)
- Etano (C₂H₆)
- Propano (C₃H₈)
- Butano (C₄H₁₀)
- Azoto
- Zolfo

Sebbene lo zolfo, a livello di distribuzione, dopo i processi di purificazione, sia presente in basse quantità (massimo 150 mg/m^3) e sempre legato ad altri elementi sotto forma di composti (COS e H_2S , ovvero solfuro di carbonile e acido solfidrico), le condizioni ideali per i processi di reforming prevedono un'assenza totale di esso, che deve dunque essere rimosso tramite un processo di Desolforazione: si provvede dunque ad idrogenare la carica in modo da far effettuare la seguente reazione:



In questo modo tutto lo zolfo viene riallocato nell'acido solfidrico, rimosso dalla corrente con un letto catalitico a base di zinco: questa operazione permette di ottenere concentrazioni di zolfo inferiori ai 10 ppb (4), che rappresentano una soglia accettabile (non si verifica l'avvelenamento dei catalizzatori).

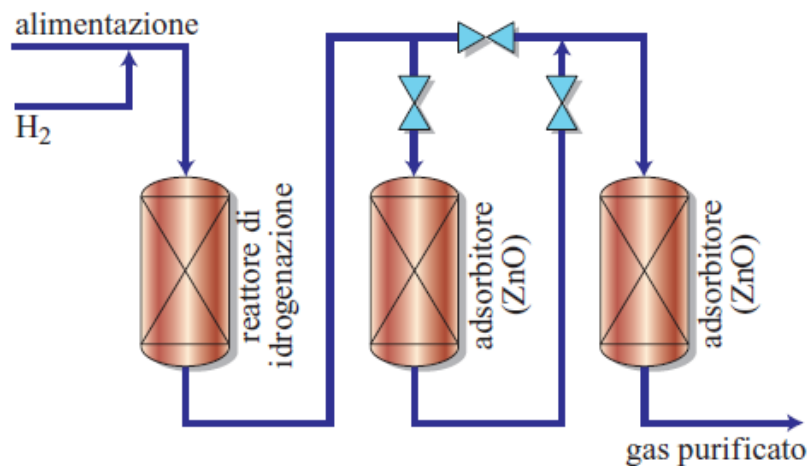


Figura 2.2 Tipico schema di un processo di Desolforazione

Un altro componente indesiderabile è l'azoto, eccezion fatta per il caso in cui il syngas sia destinato alla produzione di ammoniaca o per produzione elettrica: esso infatti è un gas inerte alle reazioni di reforming e il suo riscaldamento alle alte temperature tipiche della reazione comporterebbe una significativa perdita energetica (aumenterebbe infatti la quantità di combustibile da utilizzare a parità di conversione).

Infine si preferisce contenere la presenza di idrocarburi pesanti, i quali provocherebbero la disattivazione dei catalizzatori, attraverso operazioni di pre-

reforming: queste spezzano le catene di idrocarburi pesanti, producendo metano (CH₄), idrogeno (H₂) e biossido e monossido di carbonio (CO₂ e CO).

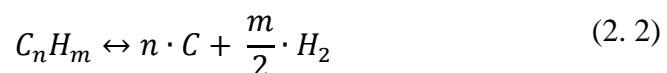
Per questo processo vengono generalmente impiegati reattori adiabatici, contenenti catalizzatori a base di nichel. Le temperature tipiche della reazione di pre-reforming oscillano tra i 350 e i 550 °C, ma per un'assegnata carica ad una data pressione, le condizioni operative del reattore vengono ulteriormente ristrette. Le temperature di funzionamento sono infatti determinate per evitare la deposizione di composti carboniosi sul catalizzatore: oltre il limite superiore si incappa nella formazione di nanofibre di carbonio (le cosiddette “whiskers”), mentre scendendo al di sotto dei livelli inferiori ammissibili si ha il deposito di carbonio in forma polimerica, accompagnato da una insufficiente attività del catalizzatore.

Un'ottima tipologia di gas naturale per l'impiego come materia prima nelle reazioni di reforming è l'LNG, Liquefield Natural Gas (gas naturale liquefatto): prima del processo di liquefazione, infatti, il gas viene trattato rimuovendo l'anidride carbonica, il vapore, i composti solfati e gli idrocarburi più pesanti (ovvero quelli con più di cinque atomi di carbonio).

Materie prime alternative al gas naturale sono rappresentate dai gas residui della produzione di etilene, che contengono una frazione molare di metano superiore al 94%; inoltre, fino alla crisi petrolifera del 1973, era facile che venisse utilizzata la nafta leggera, attualmente impiegata come materia prima per il reforming solo in aree isolate, ove l'approvvigionamento di gas naturale è difficoltoso.

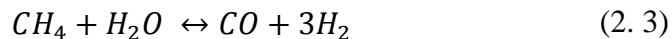
2.1.2 La reazione di steam reforming

Il cuore del processo di reforming catalitico è rappresentato dalla decomposizione degli idrocarburi secondo la seguente reazione:



Tuttavia la conseguente produzione di carbonio solido comporta un'ingente difficoltà di trattamento; è necessario allora utilizzare il vapor d'acqua in modo tale da asportare il carbonio tramite legami con ossigeno, che portano alla formazione di monossido di carbonio: da qui il nome “Steam Reforming (Reforming a Vapore)”

La reazione di steam reforming principale è quella relativa al metano e può essere scritta nel seguente modo (5):



Questa reazione è fortemente endotermica ($\Delta H_{298}^0 = 206,28 \text{ kJ/mol}$) e dunque è necessario fornire del calore per consentirne l'avanzamento; questo calore proviene dall'ossidazione di una parte del combustibile, i cui prodotti sono vapore e anidride carbonica.

Essendo una reazione endotermica, lo steam reforming è favorito per alti valori di temperatura e basse pressioni; non essendo possibile tuttavia raggiungere i livelli di pressione desiderabili in quanto comporterebbero eccessive dimensioni dei reattori (e quindi costi più elevati per componenti, catalizzatori ecc.), è possibile migliorare la conversione del metano aumentando il rapporto "Steam-to-Carbon", ovvero il rapporto tra il vapore e il carbonio contenuti nella carica. In questo modo, infatti, l'aumento della concentrazione di reagenti permette uno spostamento dell'equilibrio della reazione verso i prodotti (4).

Accanto alle già citate reazioni di steam reforming e di ossidazione, durante il processo avvengono altre due reazioni: il Water Gas Shift e la Boudouard reaction. La prima ha la funzione di portare a completa ossidazione il monossido di carbonio, riallocando in esso l'atomo di ossigeno presente nell'acqua con cui reagisce (da qui il nome della reazione):



La Boudouard reaction, invece, porta ad ottenere un atomo di carbonio e una molecola di CO₂ facendo reagire due molecole di monossido di carbonio: questa reazione consente un rilascio di energia utile (circa 170 kJ/mol) alla reazione di steam reforming. Questa reazione, infine, è, insieme alla decomposizione del metano, la maggior responsabile di formazione di nero fumo, un prodotto indesiderabile della combustione in quanto possibile causa di avvelenamento per i catalizzatori. La reazione è presentata qui di seguito:



Le reazioni presentate non risultano mai del tutto complete, ma tendono a raggiungere una condizione di equilibrio in funzione dei parametri operativi (temperatura e pressione). Come già detto la reazione di steam reforming, che è endotermica e avviene con aumento del numero di moli, è favorita alle alte temperature e basse pressioni, mentre la reazione di shift, esotermica e senza produzione o distruzione di numero di moli, è insensibile alla pressione e viene favorita alle basse temperature.

Di seguito vengono riportate le due formule che, con un accettabile grado di approssimazione, consentono di calcolare il valore della costante di equilibrio per le reazioni di steam reforming e shift e dalle quali è possibile evidenziare l'influenza della pressione sulla reazione:

- Steam Reforming:

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = \frac{x_{CO} \cdot x_{H_2}^3}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} \cdot P_{TOT}^2 = f(T) \quad (2.6)$$

- Water Gas Shift:

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{x_{CO} \cdot x_{H_2O}} = f(T) \quad (2.7)$$

È importante ricordare che con la denominazione “ p_i ” si intendono le pressioni parziali della specie gassosa considerata, calcolata come il prodotto tra la frazione molare (x_i) e la pressione totale del flusso gassoso (p_{TOT}).

2.1.3 Tipologie di reattori per lo steam reforming

La reazione di steam reforming richiede, per avvenire, un adeguato apporto di calore, che può essere fornito alla carica all'interno del reattore secondo tre modalità:

- Combustione interna al reattore di una parte del gas alimentato
- Combustione esterna e irraggiamento del reattore
- Scambio termico convettivo

L'ultima opzione è perseguita in genere solo per reattori di piccola taglia (cioè con una produzione di idrogeno inferiore ai 10000 Nm³/h). I processi di questo tipo (HESR, Heat Exchange Steam Reforming) sono quasi sempre accoppiati a reattori “tradizionali” (FTR o ATR) e operano come pre-reformer (questa modalità è chiamata “gas heated prereforming”) (4).

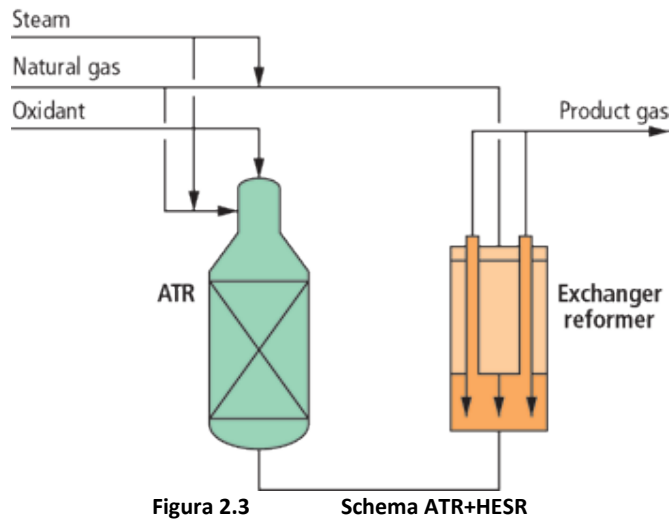


Figura 2.3 Schema ATR+HESR

Il maggior problema di questa classe di reattori risiede nella corrosione delle superfici di scambio termico a causa del “metal dusting”: questo fenomeno di disgregazione è dovuto alla carburazione che può verificarsi sulle superfici metalliche nell’intervallo di temperatura tra i 400 e gli 800 °C poste a contatto con un gas ad alto contenuto di carbonio, ovvero le condizioni tipiche dei gas con cui un reattore a scambio termico si interfaccia (1). Tuttora le cause del fenomeno non sono del tutto comprese e dunque risulta difficile studiarne un rimedio.

2.1.3.1 FTR

I reattori che prevedono una combustione esterna e un riscaldamento radiativo della carica prendono il nome di FTR, ovvero “Fired Tubular Reforming”. Questa classe di reattori prevede l’installazione di bruciatori nei quali avviene la combustione di una parte della carica entrante nel sistema che va a fornire il calore necessario all’avanzamento della reazione. La carica fresca destinata alla produzione di idrogeno, dopo i processi di desolforazione, pre-reforming, miscelazione con vapore e riscaldamento, viene fatta scorrere all’interno di tubi contenenti i catalizzatori necessari al reforming (1).

All’uscita del reattore il flusso prende il nome di syngas grezzo, ovvero gas di sintesi contenente un’elevata concentrazione di monossido di carbonio e altre specie indesiderate (come anidride carbonica, acqua sotto forma di vapore e metano non convertito). Le temperature all’uscita ricadono all’interno di un intervallo tra gli 850 e i 950 °C oltre i quali si possono avere problemi di stress termico sui materiali.

I fumi originati dalla combustione del gas naturale nei bruciatori sono invece utilizzati per pre-riscaldare la carica e quindi scaricati in ambiente.

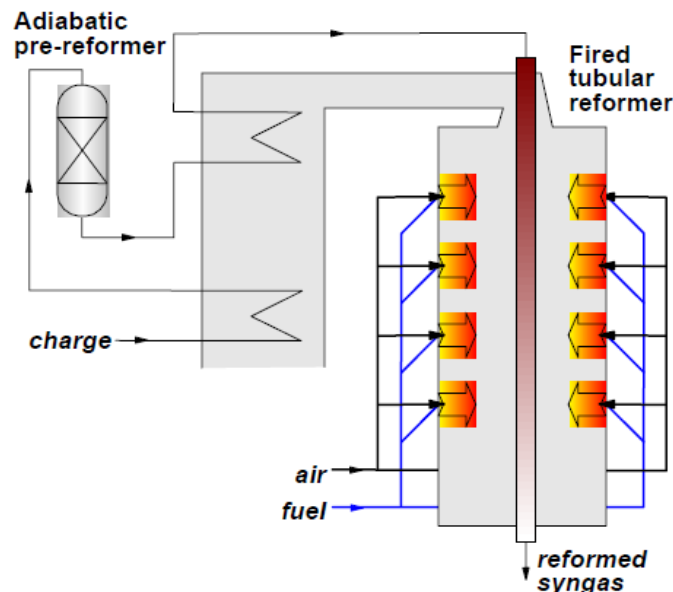


Figura 2.4 Schema di reattore FTR

2.1.3.2 ATR

L'ultima modalità di fornitura del calore è rappresentata dal sistema ATR (Auto-Thermal Reforming), che caratterizza gli impianti presentati in questa tesi.

In passato il processo ATR è stato molto utilizzato nella produzione di gas di sintesi per ammoniaca e metanolo.

Nel reattore autotermico viene alimentata tutta la carica fresca disponibile, di cui una parte verrà bruciata per fornire il calore necessario alla reazione di steam reforming, che si sviluppa su di un letto catalitico posto a valle della zona di combustione e protetto per evitare che la fiamma lo colpisca direttamente.

All'ingresso del reattore (adiabatico) sono alimentate una corrente di gas naturale miscelato con vapore, precedentemente portata a temperature attorno ai 620 °C, e una di ossigeno ad elevata purezza (circa 95%): la scelta dell'ossigeno come comburente comporta l'adozione di un costoso ed energivoro sistema ASU (Air Separation Unit) in quanto l'utilizzo di aria non consente rendimenti di produzione di idrogeno elevati e implicherebbe l'utilizzo di reattori di maggiori dimensioni e costi. L'azoto contenuto nell'aria, infatti, si comporta come un inerte, assorbendo una frazione del calore liberato dall'ossidazione del metano: raggiungere la medesima quantità di idrogeno prodotto sarebbe dunque

necessario un maggiore input di gas naturale. Un'alternativa a questo sistema è rappresentata dall'utilizzo di membrane ad ossigeno.

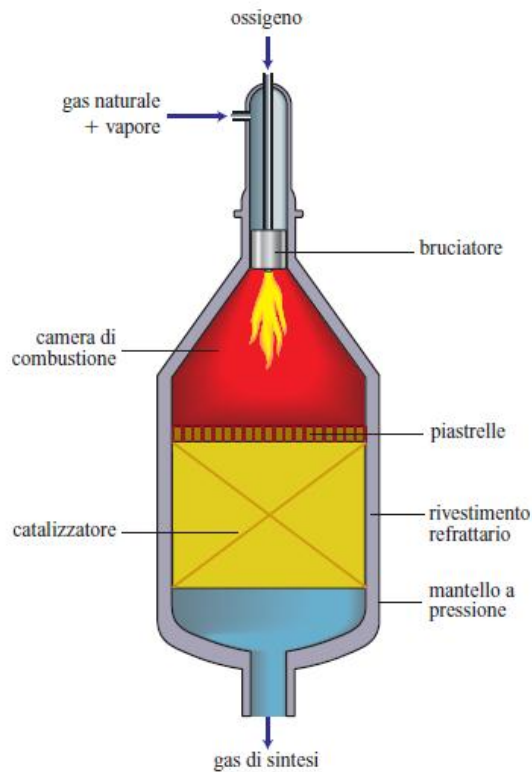


Figura 2.5 Reattore ATR

2.1.3.2.1 Il reattore e i processi

Come evidenziato in Figura 2.5, è possibile dividere il reattore in tre parti :

- Zona di combustione
- Zona termica
- Zona catalitica

La prima zona è costituita da una fiamma a diffusione turbolenta, che porta a una reazione graduale delle molecole di ossigeno e idrocarburi. La combustione è fortemente sub-stechiometrica, al fine di produrre, attraverso l'ossidazione di una parte della carica, solo l'energia necessaria allo steam reforming: il rapporto

O₂/CH₄ risulta infatti compreso tra 0,55 e 0,6, mentre il valore stechiometrico è 2 (4).

Nel bruciatore, data la poca disponibilità di ossigeno, avverrà una reazione di combustione parziale, presentata in seguito (formula (2. 8)):



La zona sottostante al bruciatore, che divide la camera di combustione dal letto catalitico, prende il nome di zona termica: qui si ha un'ulteriore conversione della carica, attraverso reazioni in fase gassosa omogenea, che procedono a velocità molto più limitate. Le principali reazioni riguardano l'ossidazione del CO e la pirolisi degli idrocarburi superiori.

Infine, nella zona catalitica, si ha il completamento delle reazioni di steam reforming e di shift, che determinano la composizione del gas all'uscita del reattore: esso sarà composto principalmente da idrogeno (circa 45 %) e monossido di carbonio (16/17 %), oltre che dal metano non convertito, CO₂, vapore e tracce di azoto e argon, che erano contenute nel flusso di ossigeno ad elevata purezza.

Rispetto alla configurazione tubulare, l'ATR consente di raggiungere temperature sensibilmente più elevate (tipicamente tra i 950 e i 1050 °C) in quanto non si presenta il problema dello stress termico delle tubazioni e dunque la temperatura è determinata in modo da evitare la sinterizzazione del catalizzatore. Come già detto in precedenza, le più alte temperature consentono un miglior avanzamento della reazione di steam reforming, consentendo conversioni più elevate.

I sistemi autotermici, inoltre, lavorano con un minor rapporto Steam-to-Carbon (S/C) rispetto agli FTR, per i quali è compreso tra 3 e 4: infatti la reazione di ossidazione del metano produce vapore, consentendo di lavorare con rapporti in ingresso tra 1 e 2 (1).

La diminuzione di questo valore consente un miglior utilizzo del calore recuperato a valle del processo di reforming: minore è il rapporto S/C, maggiore è la quantità di vapore prodotto con sistemi di recupero che può essere utilizzato per la produzione di energia elettrica (o destinato ad altri usi secondo necessità), consentendo un aumento del rendimento globale del sistema.

Infine è importante sottolineare come, di norma, nei processi di ossidazione parziale esista un rischio elevato di formazione di prodotti indesiderati come fuliggine e idrocarburi poliaromatici, mentre all'interno di reattori ATR ciò non avviene grazie all'adozione di bruciatori all'avanguardia e all'aggiunta di vapore (che favorisce lo steam reforming): dunque il syngas in uscita non contiene idrocarburi diversi dalla frazione di metano non convertita.

Una configurazione alternativa, utilizzata per la produzione di energia elettrica,

prevede l'utilizzo di aria come ossidante, invece che ossigeno ad elevata purezza: in ingresso turbina, infatti, la portata di idrogeno deve essere diluita per evitare temperature adiabatiche di fiamma tali da indurre un'eccessiva produzione di ossidi di azoto (circa 2800 K). Si preferisce dunque immettere azoto in camera di combustione, piuttosto che utilizzare un ASU, che presenta elevati costi energetici e monetari, dal quale è possibile ricavare un flusso di azoto da miscelare prima dell'immissione in turbina. Anche l'utilizzo di un sistema SCR (Selective Catalytic Reduction) per la rimozione degli NO_x a valle del processo di combustione risulta poco conveniente in quanto il costo è proporzionale alla quantità di ossidi di azoto da rimuovere (1).

2.1.3.2.2 Il letto catalitico

Nella zona termica la conversione degli idrocarburi in idrogeno è solo parziale; la conversione definitiva avviene dunque nella zona catalitica.

Il catalizzatore a letto fisso impiegato deve avere le seguenti proprietà (4):

- Alta stabilità termica
- Attività sufficiente a raggiungere l'equilibrio
- Basse perdite di carico

Il materiale che meglio riesce a sintetizzare queste caratteristiche risulta essere il nichel, benché alle alte temperature operative esso possa essere soggetto ad elevati gradi di sinterizzazione, che comporta una diminuzione di attività.

I supporti del catalizzatore sono realizzati in allumina o con una lega di magnesio e alluminio, che consentono un'alta stabilità termica.

Per limitare le perdite di carico vengono studiate opportune forme di granuli del catalizzatore: in questo modo si evita che il syngas aggiri il letto di nichel, passando attraverso il materiale refrattario che lo circonda (lo protegge dalla radiazione diretta della fiamma e lo isola termicamente dalle pareti del reattore), causando non solo un abbassamento del grado di conversione, ma anche l'instaurazione di punti caldi sulle pareti del reattore.

2.1.3.2.3 Air Separation Unit (ASU)

Come descritto in precedenza, il reattore ATR lavora con un flusso di ossigeno ad elevata purezza: questo viene fornito, negli impianti tradizionali, da un sistema chiamato ASU.

Il processo si basa sull'utilizzo di una colonna di distillazione che separa l'aria, ottenendo due flussi ad elevata purezza, uno di ossigeno e uno di azoto.

I sistemi a colonna di distillazione sfruttano la differente temperatura di

evaporazione tra le due componenti di una miscela bifase al fine di separarle, ottenendo un flusso gassoso (composto dalla specie più volatile) e uno liquido (la specie meno volatile). La separazione avviene attraverso successive evaporazioni e condensazioni, aventi luogo sui piatti di cui è composta la colonna.

Sebbene l'aria non sia un gas bifasico, questo processo può esserle applicato; la composizione tipica dell'aria (25 °C, 60 % di umidità) è la seguente:

Tabella 2-1 **Composizione tipica aria**

Argon	0,913 %
CO₂	0,036 %
N₂	76.621 %
O₂	20,556 %
H₂O	1,875 %

Tuttavia la temperatura alla quale avviene la separazione criogenica di azoto e ossigeno è vicina agli 80 K (circa -190 °C) e quindi è necessario asportare l'anidride carbonica e l'acqua, che a queste temperature solidificherebbero. Dopo questa rimozione rimangono solo le tre componenti principali dell'aria, ma poiché l'argon ha un comportamento molto simile all'ossigeno, essa è assimilabile ad una miscela bifase.

I sistemi ASU sono in genere dotati di due colonne di distillazione, in quanto con una sola colonna la frazione di ossigeno nel flusso di azoto è eccessivamente elevata (in uscita si ha il 6 % di ossigeno, che andrebbe sprecato), richiedendo una maggior quantità di aria aspirata e dunque di lavoro al compressore del sistema per una stessa quantità di ossigeno reso disponibile al reattore. Con il sistema a due colonne, invece, si riesce a separare circa il 99 % dell'ossigeno introdotto.

Il flusso per il reattore sarà dunque composto per il 95 % da ossigeno, mentre il restante 5 % lo dividono argon e azoto (3,6 % Ar, 1,4 % N₂).

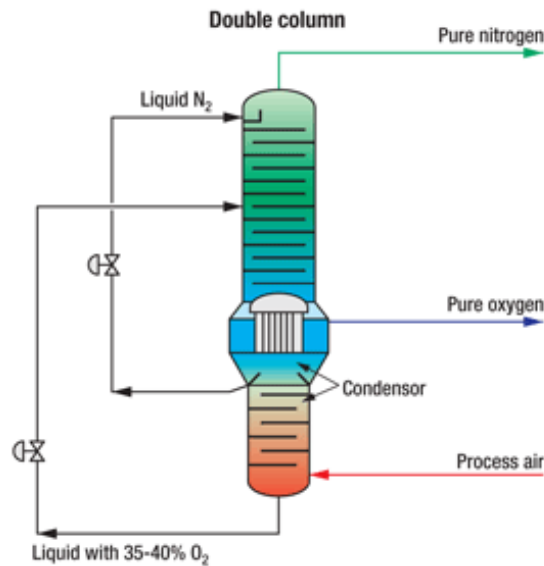


Figura 2.6 Doppia colonna di distillazione del sistema ASU: la colonna superiore presenta una pressione minore di quella inferiore, dalla cui base esce una miscela contenente un'elevata percentuale di ossigeno che viene rielaborata nella colonna superiore

Le criticità degli ASU risiedono nell'elevatissimo dispendio energetico e nel costo: sono infatti necessari tra i 200 e i 260 kWh per produrre una tonnellata di ossigeno e una spesa (per gli ASU di grande taglia) che si aggira attorno ai 22.000 € per tonnellata di ossigeno prodotta in un giorno (1).

In questa tesi verranno anche presentate le membrane ad ossigeno che rappresentano un'alternativa avanguardistica all'ASU.

2.1.4 Water Gas Shift

All'uscita dal reattore il syngas presenta una elevata concentrazione di monossido di carbonio: per far aumentare il valore del rapporto H_2/CO si fa avvenire la reazione di water gas shift, già illustrata in precedenza. Grazie a questo processo è possibile riallocare il potere calorifico del syngas nell'idrogeno.

L'obiettivo è convertire quanto più monossido di carbonio possibile, creando un flusso composto quasi esclusivamente da idrogeno, CO_2 e vapore.

Se instaurata a temperature attorno ai 1000 °C la reazione raggiunge l'equilibrio molto rapidamente senza necessità di adottare catalizzatori; tuttavia, data l'esotermicità della stessa, l'equilibrio raggiunto non è particolarmente vantaggioso per i reagenti.

Al fine di favorire la conversione è dunque opportuno abbassare le temperature

di ingresso, realizzando una conversione in due stadi: uno di “alta temperatura” e uno di “bassa temperatura”. Il primo viene eseguito utilizzando reattori contenenti catalizzatori a ossidi misti di ferro e cromo che operano in un intervallo tra i 380 e i 450 °C, mentre il secondo viene eseguito a temperature comprese tra i 180 e i 250 °C, impiegando catalizzatori di rame, zinco e allumina. Al termine di questa operazione circa il 96 % del carbonio entrante con il flusso di gas naturale è stato riallocato nella CO₂.

L'esotermicità della reazione non consente l'adozione di un unico stadio di shift a bassa temperatura: infatti il syngas, molto ricco di monossido di carbonio, provocherebbe un avanzamento molto rapido della reazione e quindi un elevato aumento di temperatura che andrebbe a danneggiare i catalizzatori.

Per portare il syngas nelle condizioni operative tipiche del reattore di WGS, si procede con un raffreddamento che genera calore necessario a preriscaldare la carica fresca entrante nell'ATR e alla produzione di vapore (di alta pressione).

All'uscita dal primo stadio di shift, il gas ha incrementato la sua temperatura del 30/40 % rispetto alle condizioni in ingresso: si richiede dunque un ulteriore raffreddamento prima di poterlo inviare allo stage a bassa temperatura.

Di seguito si può osservare il grafico di conversione del syngas, che utilizza come indice la percentuale di monossido di carbonio in uscita

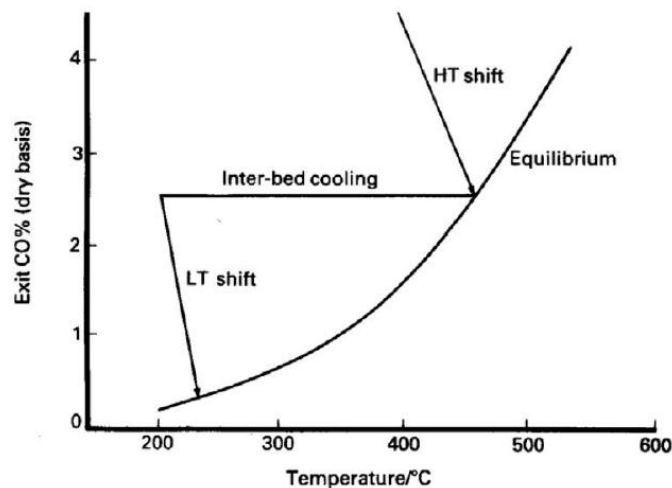


Figura 2.7 Andamento della reazione di shift in un sistema a due reattori adiabatici con inter-refrigerazione

È importante ricordare che il syngas contiene una rilevante frazione di acqua sotto forma di vapore, la cui temperatura di saturazione è in genere vicina al campo di temperature operative del WGS di bassa: sarà dunque necessario

prevedere una temperatura del gas in entrata superiore di almeno una ventina di gradi rispetto a quella di saturazione, per evitare condense sui catalizzatori.

Inoltre i letti in ferro e cromo richiedono una percentuale di vapore su base secca non inferiore al 50 % per evitare la riduzione dell'ossido di ferro (FeO) a ferro atomico, che catalizzerebbe altre reazioni indesiderate: questo implica l'adozione di un sistema di controllo che misceli il syngas con ulteriore vapore, garantendo il rispetto del limite all'entrata del reattore.

Il problema dell'avvelenamento dei catalizzatori ad opera dello zolfo è risolto, come detto in precedenza, nella fase iniziale del processo, grazie ai processi di rimozione; inoltre, i catalizzatori in ferro e cromo non solo accettano la presenza di composti solfati, ma sono anche in grado di trattenerli sulla superficie, per evitare il danneggiamento dei letti di bassa temperatura. Possono essere fonte di problemi, invece, cloruri e silicati contenuti nell'acqua utilizzata per la produzione del vapore usato nel processo, soprattutto per i catalizzatori di bassa temperatura.

2.2 Sistemi tradizionali di purificazione della carica

A valle dei processi chimici di conversione del gas naturale in syngas viene posta la sezione di purificazione della carica, che ha il compito di separare dal gas di sintesi un flusso di idrogeno puro, utilizzabile come combustibile per un impianto turbogas o come reagente nei processi di raffinazione del petrolio.

La tecnologia di riferimento è rappresentata dai sistemi PSA, che tuttavia non operano una cattura selettiva, ma si limitano a separare l'idrogeno dalle altre specie chimiche; introducendo invece un discorso di cattura selettiva i processi tradizionali prevedono l'utilizzo di sistemi ad assorbimento chimico.

2.2.1 Senza cattura: PSA

I sistemi PSA (Pressure Swing Adsorption) prevedono un adsorbimento di tipo fisico nel quale il gas viene fatto scorrere su letti composti da zeoliti, allumina, gel di silice o carboni attivi che catturano qualsiasi specie diversa dall'idrogeno, che esce con una purezza superiore al 99,9 %. Le altre specie chimiche (CO, CH₄, CO₂ e una piccola frazione di H₂) vengono raccolte in un flusso che prende il nome di "purge gas" che o viene bruciato per produrre vapore di alta pressione (se si usa un sistema ATR) o è convogliato ai bruciatori del reformer FTR per integrare la portata di gas naturale.

L'efficienza di questa tecnologia, valutata come la portata di idrogeno separata rispetto a quella contenuta nel syngas, risulta compresa tra l'85 e il 92 %.

A seguito della fase di adsorbimento è presente una fase di rigenerazione, favorita, al contrario della prima, dalle basse pressioni. I sistemi più semplici presentano dunque due reattori (uno per fase) che verranno alternativamente impiegati in condizioni di adsorbimento e rigenerazione; tuttavia l'utilizzo di due soli letti implica un notevole spreco di idrogeno, utilizzato nelle fasi di lavaggio e pressurizzazione, e scaricato con il purge gas. In questi sistemi l'efficienza si attesta su valori vicini al 70 %.

Per eseguire la procedura in maniera continua e con valori di efficienza più elevati si utilizzano dunque sistemi a più letti; di seguito vediamo un sistema a quattro letti (numero minimo per garantire la continuità del processo):

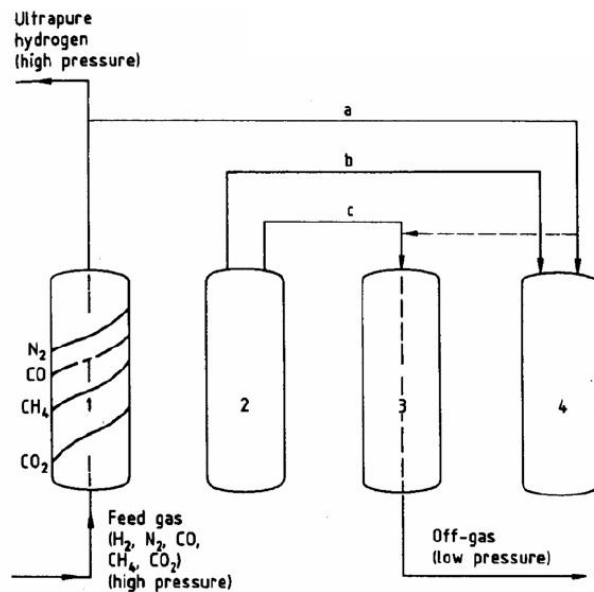


Figura 2.8 Schema di impianto PSA a quattro letti

Ogni reattore è rappresentativo della fase del processo di adsorbimento e rigenerazione cui è sottoposto (6).

Il primo letto cattura le diverse impurità, operando sotto pressione (in un range che varia tra i 10 e i 40 bar): la corrente uscente è composta da idrogeno ad elevata purezza, di cui una parte viene inviata agli altri reattori. Il secondo letto, arrivato precedentemente a saturazione, viene depressurizzato svuotandolo dall'idrogeno contenuto e, in parte, dalle impurità adsorbite.

Il terzo reattore, portato alla pressione minima che caratterizza il processo, viene purgato dal flusso uscente dal secondo (con eventualmente una piccola aggiunta di idrogeno puro): da questa operazione di lavaggio si ottiene il purge gas.

Infine, il quarto letto è rappresentativo della fase di ri-pressurizzazione, effettuata mediante l'utilizzo di un flusso di idrogeno, proveniente in parte dal secondo reattore e in parte dal flusso ad elevata purezza.

Un'alternativa è rappresentata dall'aggiunta di un reattore tra i primi due: in questo modo il primo non arriva mai a completa saturazione, operata invece nel secondo; le fasi successive di depressurizzazione, lavaggio e ri-pressurizzazione rimangono invariate.

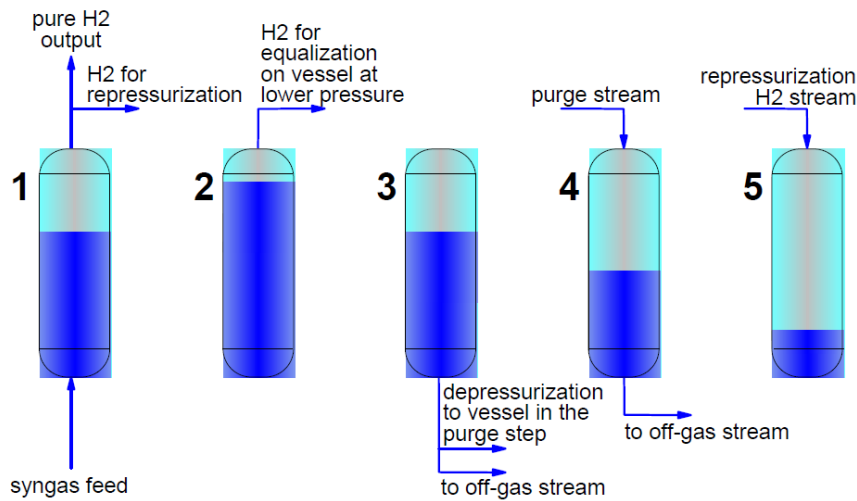


Figura 2.9 Schema di impianto PSA a cinque letti

La configurazione commercialmente più diffusa prende origine da quella rappresentata in Figura 2.9, mantenendo il rapporto 4:1 tra letti di rigenerazione e di adsorbimento: vengono infatti utilizzati dieci letti, garantendo sia una buona velocità delle singole fasi del processo (ognuna dura circa 40 secondi) sia elevate efficienze (7).

Poiché materiali adsorbenti tendono a saturarsi con il vapor d'acqua presente nel syngas, è necessario prevedere un processo di raffreddamento al fine di consentire una semplice rimozione del condensato prima dell'ingresso nel PSA.

2.2.2 Cattura mediante assorbimento chimico

Il processo maggiormente diffuso di cattura selettiva della CO_2 è rappresentato dai sistemi ad assorbimento chimico. L'assorbimento di una singola specie da una corrente gassosa può essere realizzato con solventi di tipo fisico o chimico, la cui scelta viene effettuata in funzione della concentrazione (e quindi della pressione parziale) della stessa. Di seguito viene presentato un grafico che illustra il differente potenziale di cattura delle due tipologie di solventi in funzione della pressione parziale della CO_2 :

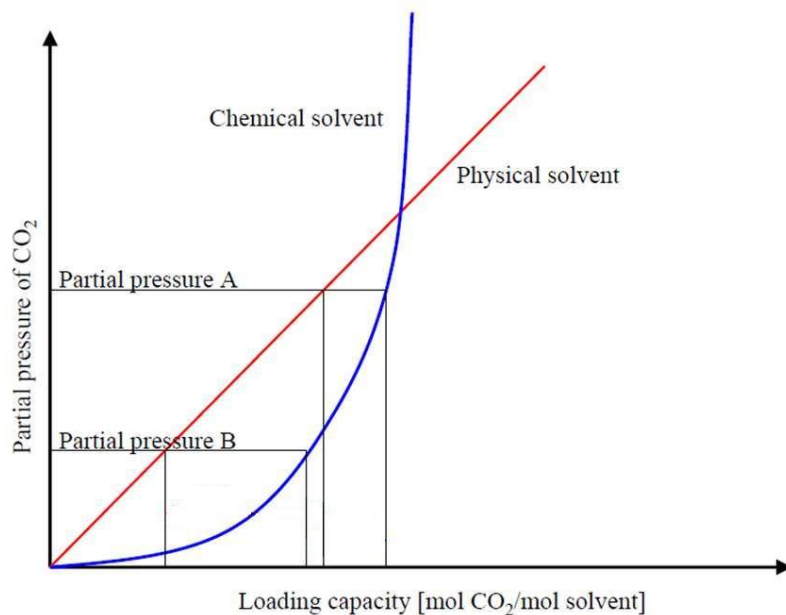


Figura 2.10 Grafico qualitativo della capacità di assorbimento della CO_2 in funzione della pressione; in rosso la curva del solvente fisico, in blu quella del solvente chimico

Si può notare come i solventi di tipo chimico presentino una buona capacità di cattura già per valori di pressione parziale bassi, che poi rimane praticamente costante all'aumentare della pressione stessa; invece i solventi fisici sono caratterizzati da un andamento lineare della capacità di assorbimento con la pressione parziale. In generale, per valori elevati di quest'ultima si preferiscono sistemi ad assorbimento fisico (ovvero dal punto di intersezione delle curve in poi), mentre per pressioni parziali inferiori si vira su assorbitori chimici. Per quanto riguarda i sistemi ATR, la pressione parziale della CO_2 in uscita è contenuta per due ragioni:

- Il processo di steam reforming avviene a pressioni relativamente contenute per non sfavorirne la cinetica
- L'elevato rapporto H/C del gas naturale (per il metano è 4) fa sì che la concentrazione di CO_2 risulti limitata (18 % circa, che significa una pressione parziale, nei casi presentati, attorno ai 5 bar), soprattutto se confrontata al caso della gassificazione del carbone, in cui il rapporto H/C è circa 0,08.

Si utilizza dunque un solvente di tipo chimico: i due maggiormente utilizzati sono la mono-etanol ammina (MEA) e la metil-di-etanol ammina (MDEA). La prima appartiene alla famiglia delle ammine primarie, ovvero molecole derivate

dall'ammoniaca (NH_3) in cui un atomo di idrogeno è sostituito da un gruppo radicale, mentre la seconda è un'ammina ternaria che presenta due gruppi etanoli e un gruppo metilico (CH_3), al posto degli atomi di idrogeno.

I solventi chimici, a differenza di quelli fisici, richiedono calore per la rigenerazione, in quanto è necessario rompere i legami formati con le specie da rimuovere. La potenza termica necessaria è in genere ottenuta condensando del vapore prodotto nell'impianto. La spesa energetica varia a seconda della tipologia di ammina: la MEA richiede circa $210 \text{ MJ/kmol}_{\text{CO}_2}$ mentre per la rigenerazione della MDEA ne occorrono dai 40 ai $60 \text{ MJ/kmol}_{\text{CO}_2}$.

Nei processi industriali di produzione dell'idrogeno con cattura selettiva si tende ad utilizzare il solvente MDEA, a causa del suo maggior "effetto fisico": offre infatti un ottimo compromesso tra efficacia di rimozione e calore necessario alla rigenerazione. Inoltre presenta un comportamento meno aggressivo rispetto alla MEA, che tende a formare composti corrosivi quando le ammine si decompongono, e una maggior resistenza alla degradazione: è dunque possibile utilizzare soluzioni al 50 % in peso, mentre con la MEA non si supera il 20 % (massimo 35 % se si aggiungono additivi specifici per contrastare la decomposizione).

Di seguito viene presentato il layout di un tipico sistema di purificazione utilizzando MDEA:

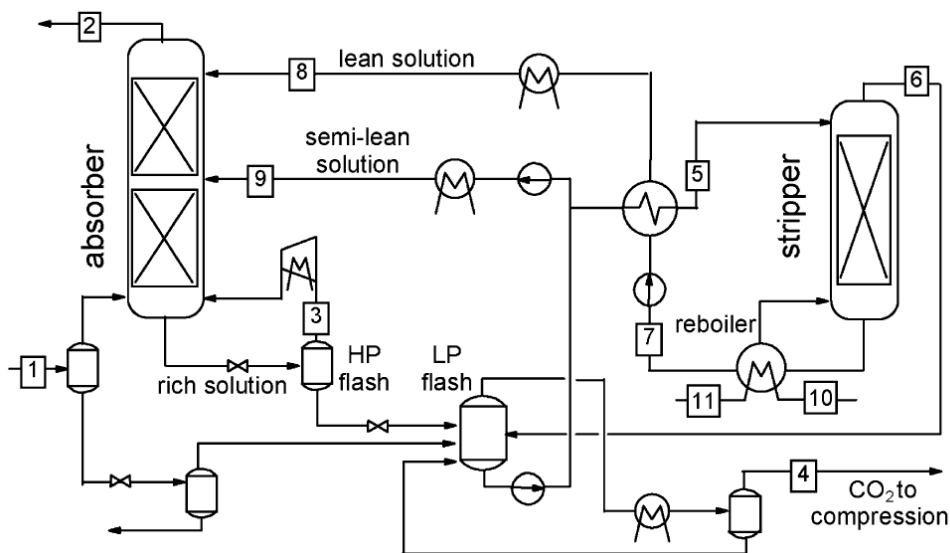


Figura 2.11 Schema di processo relativo all'assorbimento di CO_2 mediante MDEA

Il processo si configura in una fase di assorbimento della specie indesiderata dal

flusso e in una di rigenerazione del solvente, mediante stripping (5).

Il syngas proveniente dai processi di shift e raffreddamento entra nella colonna di assorbimento nella quale interagisce con la MDEA, la quale forma legami chimici con la CO₂ presente. Il gas depurato esce dalla testa della colonna, mentre il solvente ricco di contaminante dal fondo, dove viene inviato ad un primo flash: qui l'idrogeno, il monossido di carbonio e l'azoto erroneamente catturati nell'assorbitore vengono separati dal solvente da rigenerare e sono riciclati all'interno della colonna (si libera anche una quota parte di CO₂, dunque non è possibile miscelare questo flusso con quello purificato).

Il solvente è dunque inviato ad un secondo flash (detto "di bassa pressione") che porta il solvente a pressioni vicine a quella atmosferica: qui si libera parte della CO₂ che viene inviata ad un sistema di trattamento, mentre il resto della soluzione viene in parte ricircolato nell'assorbitore e in parte inviato allo stripper. Qui il solvente è rigenerato mediante interazione con un flusso di vapore, ottenuto dalla condensazione di vapore a bassa pressione spillato dalla turbina a vapore.

Dalla testa della colonna esce un flusso composto da vapore e CO₂, che viene inviato al flash di bassa pressione dove la separazione avviene per condensazione e l'anidride carbonica è inviata al sistema di trattamento che provvederà alla liquefazione e compressione.

Il solvente rigenerato, uscente dalla base della colonna, prima di essere reimesso nell'assorbitore viene raffreddato in quanto il processo di assorbimento è favorito alle basse temperature (al crescere della temperatura si ha una precessione verso sinistra delle curve di assorbimento presentate sopra).

Il flusso di CO₂ così ricavato presenta una purezza superiore al 99 % e viene compresso fino a 90 bar da un compressore inter-refrigerato, quindi è liquefatto e pompato fino a 150 bar, che rappresenta la pressione di stoccaggio.

Il sistema presenta un'efficienza di rimozione dell'anidride carbonica che si attesta attorno al 97 %: se questa percentuale non dovesse essere sufficiente, come nel caso di idrogeno per fuel cell, è possibile porre a valle dell'assorbitore un sistema PSA.

Definendo un rendimento di produzione della potenza termica associata all'idrogeno rispetto a quella entrante sotto forma di gas naturale come segue

$$\eta_{prod H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2} PCI_{H_2}}{\dot{m}_{GN} PCI_{GN}} \quad (2.9)$$

è possibile stimarne una diminuzione attorno al 2,5/3 % rispetto al caso senza cattura selettiva (solo PSA), mentre l'efficienza di cattura globale del sistema (ATR+WGS+MDEA) raggiunge valori poco inferiori al 90 % (1).

2.3 Sistemi innovativi per il processo di steam-reforming: le membrane

L'utilizzo di sistemi a membrane per la cattura della CO₂ ha l'obiettivo di ridurre le perdite di rendimento e i costi delle tecnologie "zero emission". Inoltre i sistemi di conversione del gas naturale richiedono temperature molto elevate per consentire buoni valori di conversione dei reagenti: è necessario dunque ricercare delle soluzioni che consentano il raggiungimento delle medesime efficienze con temperature inferiori.

Le membrane sono separatori selettivi di gas, ovvero dispositivi che rimuovono una singola specie da una corrente gassosa, utilizzando come forza motrice la differenza tra la pressione parziale della specie tra i lati di alimentazione (feed side) e di estrazione (permeate side).

A livello concettuale è possibile schematizzare una membrana come segue:

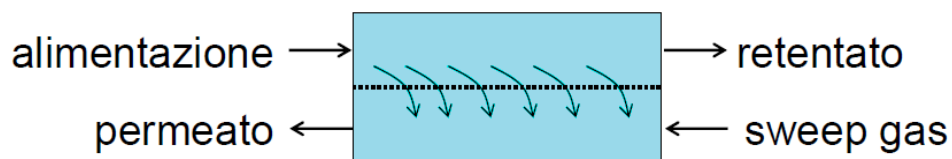


Figura 2.12 Schema esemplificativo di membrana

Il gas alimentato è suddiviso in due frazioni: una contenente la specie rimossa (permeato) e una contenente tutte le altre specie (retentato): per diminuire la pressione parziale del permeato è possibile alimentare uno "sweep gas", ovvero un inerte (in genere N₂) che, diluendo la specie interessata dalla separazione, ne diminuisce la concentrazione.

L'utilizzo di sweep gas consente inoltre di ottenere elevate efficienze con superfici di membrana ridotte.

Le caratteristiche desiderabili per una membrana sono (8):

- Capacità di elaborare un flusso di elevata portata all'interfaccia
- Stabilità alle condizioni operative
- Resistenza ai contaminanti
- Elevata selettività
- Facilità di fabbricazione
- Basso costo

In questa tesi verranno presentate le membrane per separazione di idrogeno (HTM, Hydrogen Transport Membrane) e ossigeno (OTM, Oxygen Transport Membrane); tecnologie per la rimozione diretta di CO₂ sono ancora ad uno stato di sviluppo limitato.

2.3.1 HTM

Le membrane per la separazione selettiva dell'idrogeno si dividono in quattro categorie, a seconda della tecnologia di costruzione, dei materiali e delle temperature operative (8):

- Membrane dense metalliche
- Membrane nano-porose di materiale inorganico
- Membrane a polimeri organici
- Membrane conduttive

All'interno di queste membrane si sviluppano reazioni di reforming e shift, che vengono favorite dalla continua rimozione di H₂: infatti in un ambiente povero di prodotti e con una grande disponibilità di reagenti (CH₄ o CO, insieme al vapore), l'equilibrio è spostato verso i prodotti. Il grande vantaggio apportato dall'utilizzo di membrane consta infatti in un avanzamento della reazione non raggiungibile con reattori convenzionali.

2.3.1.1 Membrane dense metalliche

Questa classe di membrane è impiegata in un intervallo di temperature compreso tra i 300 e i 600 °C e trova grande impiego nel trattamento di syngas destinato alla produzione elettrica. Sono tipicamente costituite da sottili strati di leghe di palladio (Pd) depositi su di un substrato metallico o di ceramica poroso; a causa dell'elevato costo e della scarsa disponibilità di palladio, negli ultimi tempi sono allo studio alternative a base di zirconio (Zr), vanadio (V) e niobio (Nb). Tuttavia, sebbene questi elementi offrano un'ottima permeabilità all'idrogeno in un ampio range di temperature operative (300-700 °C), presentano l'inconveniente di formare, per le stesse temperature, strati ossidati sulla superficie che ne riducono l'efficienza di funzionamento (9).

Il funzionamento delle membrane dense metalliche è basato su un meccanismo di "soluzione-diffusione". Il trasporto dell'idrogeno attraverso la membrana metallica avviene in cinque fasi:

- Adsorbimento dell'H₂ sulla superficie metallica
- Dissociazione in ioni ed elettroni, secondo la reazione:

$$H_2 \rightarrow H^{2+} + 2e^- \quad (2.10)$$
- Incorporazione di H⁺ ed e⁻ nella matrice metallica
- Diffusione degli ioni attraverso il reticolo cristallino e degli elettroni nelle bande elettroniche
- Ricombinazione sul lato opposto del film metallico, secondo la reazione inversa a quella di dissociazione e desorbimento delle molecole di idrogeno

La forza motrice del processo è la differenza di pressione parziale; in particolare, per questa tipologia di membrane, il flusso di H₂ è dato dalla seguente relazione:

$$\Phi_{H_2} = \frac{Pe}{t} \cdot (p_f^{0,5} - p_p^{0,5}) \quad (2.11)$$

Nell'equazione (2.11) "Pe" indica la permeabilità della membrana all'idrogeno, "t" lo spessore della stessa, mentre "p_f" e "p_p" rappresentano le pressioni parziali rispettivamente sul lato di alimentazione e su quello permeato.

Per favorire i processi di dissociazione e ricombinazione dell'idrogeno è previsto l'utilizzo di una superficie catalitica.

Tabella 2-2 Caratteristiche di alcune membrane dense a base di palladio

Membrane	Support	Thickness (μm)	Manufacturing method	ΔP (Pa)	T (°C)	mol/(m ² s Pa)	H ₂ /N ₂
Pd/Ag	None	1000	Foil	3.40E+05	500	4.00E-07	Very large
Pd/Y	None	1000	Foil	3.40E+05	500	6.60E-07	Very large
Pd	None	40	Foil	7.75E+04	300	8.50E-07	50000
Pd	Al ₂ O ₃ anodic	4	Electroplating	1.00E+00	200	9.20E-07	600
Pd	Glass tube	13	Electroless plating	2.00E+05	500	9.30E-07	Very large
Pd	Al ₂ O ₃	11.4	Electroless plating	6.90E+05	550	1.00E-06	650
Pd	Al ₂ O ₃ anodic	4	Electroplating	1.00E+00	350	2.00E-06	1260
Pd	Al ₂ O ₃	1.3	Foil, Sputtered	1.45E+05	600	2.30E-06	Very large
Pd + V + Pd	V	0.5/40/0.5	Sputtering Pd on both sides of V foil	5.30E+04	300	1.40E-05	50000
Pd	Stainless steel	0.5	Wet impregnation method		450	1.75E-05	1600
Pd/Ni	316L porous						
	Stainless steel	1	Vacuum electrodeposition		550	1.97E-05	4700
	316L porous						

Data l'elevata permselectività (ovvero la combinazione degli indici di permeabilità e selettività), il flusso di idrogeno ricavato presenta un'elevatissima purezza (>99,99 %) e può essere utilizzato non solo per impieghi di raffinaria, ma anche come alimentazione per le fuel cell a membrana polimerica (PEM), facilmente avvelenabili dalla CO (8). Le difficoltà relative alla disponibilità e al

costo del palladio, tuttavia, rappresentano un problema di notevole entità, risolvibile solo attraverso l'adozione di nuovi materiali o l'utilizzo di membrane costituite da un film molto sottile di palladio (qualche micron) adagiato su un supporto poroso. Quest'ultima soluzione presenta, tuttavia, seri problemi in termini di vita utile e di decremento delle prestazioni col tempo.

2.3.1.1.1 Produzione delle membrane dense

Esistono diverse tecniche di produzione delle membrane dense e tuttora non si è riusciti a individuarne una decisamente preferibile alle altre.

I metodi di preparazione possono prevedere sia la deposizione contemporanea di entrambi i metalli (palladio e argento) sul substrato, sia la loro applicazione separata; quest'ultima tuttavia richiede trattamenti termici a livelli di temperatura sensibilmente più elevati. Le diverse tecnologie portano a differenze di stabilità e selettività delle membrane.

Possiamo individuare quattro differenti processi di produzione (10):

- Physical Vapour Deposition (PVD)
- Chemical Vapour Deposition (CVD)
- Electrodeposition
- Electroless Deposition

Il processo **PVD** prevede la deposizione del metallo solido (palladio e argento) sul substrato. Questa risulta essere una delle tecniche più semplici e consente un facile controllo dello spessore del film.

L'operazione di deposito può essere effettuata utilizzando metallo in fase vapore (proveniente da un processo di evaporazione termica) oppure in forma ionica (sputtering).

L'operazione di sputtering prevede la creazione di un plasma in fase gassosa che viene applicato al substrato, riscaldandolo, favorendo la stabilizzazione del rivestimento e rendendo non necessari successivi trattamenti termici. Tuttavia la permeabilità all'idrogeno risulta sostanzialmente inferiore rispetto ad altre tecnologie (11).

L'evaporazione termica prevede il riscaldamento del materiale ad una temperatura vicina a quella di evaporazione: in questo modo diverse molecole si staccano, andando a depositarsi sulla superficie del substrato per condensazione. Il risultato, però, è una struttura atomica meno fine, con conseguente minor adesione al supporto.

La **CVD** è una tecnica di sintesi che permette di ottenere un deposito su di un supporto solido attraverso l'interazione con un precursore in fase gassosa, che si decompone sulla superficie (12), rilasciando i metalli desiderati (palladio e

argento). I maggiori vantaggi del processo CVD standard riguardano l'uniformità del rivestimento, la relativa semplicità e i bassi costi (13). Tuttavia risulta molto difficile controllare la composizione della lega metallica depositata: è necessario dunque un attento controllo delle condizioni di reazione e l'utilizzo di reagenti ad elevata purezza, che complicano il processo aumentandone i costi.

Il processo di **Electrodeposition** consente la deposizione dello strato metallico su di un elettrodo attraverso un processo di tipo elettrico: gli ioni metallici presenti nella soluzione di partenza, sottoposti a un campo elettrico, migrano al catodo, dove vengono neutralizzati ed inclusi nel reticolo metallico. Lo strato ottenuto è influenzato da diversi parametri, tra i quali la densità di corrente, la velocità di diffusione e spostamento degli ioni, la geometria del catodo ecc.. Il maggior ostacolo alla diffusione di questa metodologia risiede nella necessità di operare a fasi alterne quando fosse necessario depositare una lega, come nel caso delle membrane, in quanto è possibile far reagire un solo elemento per volta. Inoltre, il substrato deve essere un materiale conduttore.

La tecnica che finora sembra restituire i risultati più incoraggianti è l'**Electroless Deposition**, che prevede la riduzione di un sale metallico sulla superficie del substrato. I principali vantaggi riguardano la semplicità dell'operazione e i bassi costi, inoltre è possibile operare con supporti ceramici (non è necessario che il materiale del supporto sia conduttore, come per l'Electrodeposition). Il processo si divide in due fasi: l'attivazione, ovvero la formazione sulla superficie di grani di palladio (o di Pd-Ag) che fungano da nuclei di formazione per il rivestimento, e la deposizione (14).

L'attivazione si esegue attraverso successive immersioni del supporto in un bagno di sali di stagno e palladio: lo stagno si adsorbe sulla superficie, ma viene subito sostituito dal palladio. Al termine del processo lo stagno deve essere completamente rimosso onde evitarne la fusione alle temperature di funzionamento della membrana, che comporta la formazione di pori. La co-deposizione di palladio e argento consente l'utilizzo di temperature più contenute rispetto alla deposizione in momenti diversi, ma la necessità di un maggior controllo delle condizioni che governano il processo.

Alla base della fase di deposizione vera e propria è possibile individuare una reazione di ossido-riduzione: l'ossidazione dell'agente riducente del processo rilascia elettroni, i quali riducono gli ioni metallici sulla superficie del substrato. A questo punto il metallo depositato catalizza un'ulteriore ossi-riduzione dei sali della soluzione che porta alla formazione di un sottile ed uniforme film.

2.3.1.1.2 Caratteristiche e Problematiche

Le diverse tecniche di produzione delle membrane hanno come conseguenza un diverso comportamento delle stesse, soprattutto in termini di permeabilità: le membrane prodotte con un processo “Electroless” mostrano un valore di questa grandezza sostanzialmente superiore alle altre.

Teoricamente una membrana al palladio senza difetti dovrebbe presentare una selettività dell'idrogeno infinita: tuttavia è difficile, se non impossibile, creare un film perfetto, senza fori o piccole crepe. La selettività, dunque, decadrà ad un valore finito, crescente con la temperatura e decrescente con l'aumentare della differenza di pressione parziale dell'idrogeno (10), come è possibile osservare nella Figura 2.13.

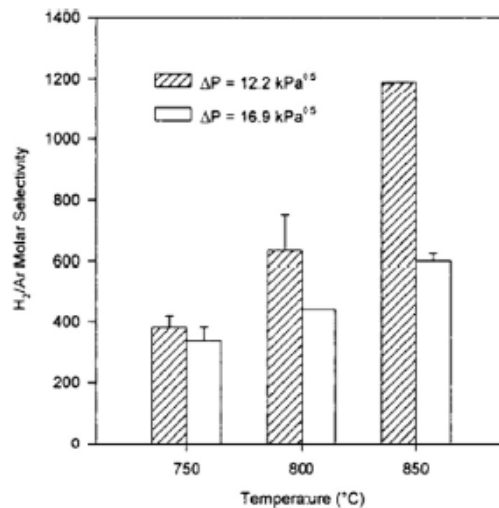


Figura 2.13 Selettività dell'idrogeno rispetto all'argon per una membrana ottenuta con tecnica electroless deposition

I principali problemi delle membrane a base di palladio riguardano le trasformazioni di fase che possono incorrere in questo materiale e che portano alla formazione di fratture nello strato metallico, a causa dell'espansione del reticolo metallico. Questi cambiamenti di fase sono fortemente dipendenti dalla pressione e dalla temperatura.

Un'altra fonte di preoccupazioni è la facilità di avvelenamento: i gas trattati devono essere quasi totalmente privi di monossido di carbonio e H₂S. Gli effetti della presenza di questi composti, tuttavia, diventano praticamente nulli oltre i 250-300 °C.

Infine le elevate temperature rappresentano un'ulteriore fonte di problemi per le

membrane a palladio: sebbene, a livello teorico, la selettività cresca con l'aumentare della temperatura, la permeabilità dell'idrogeno decresce sensibilmente a causa della deposizione di impurità carboniose. La Figura 2.14 pone a confronto la permeabilità dell'idrogeno e dell'elio (la specie più affine all' H_2) prima e dopo l'esposizione prolungata a flussi a 600 °C e consente una facile comprensione del problema: le linee con i simboli vuoti rappresentano la condizione precedente all'esposizione, mentre quelli pieni quella successiva

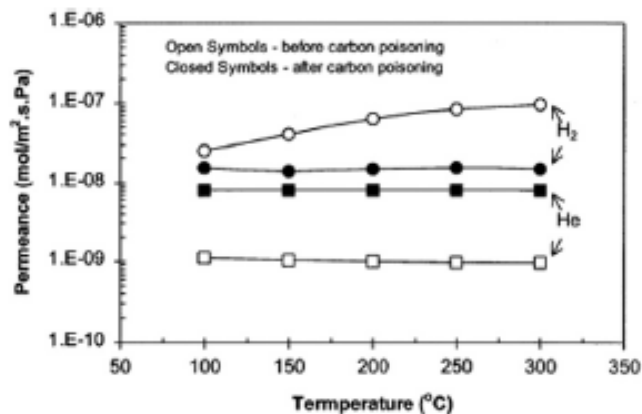


Figura 2.14 Permeabilità di idrogeno ed elio attraverso una membrana di palladio e argento prima e dopo l'esposizione a una corrente ricca di carbone a 600 °C

Il funzionamento della membrana viene compromesso: anche alle temperature tipiche (250/300 °C) consente il passaggio di un flusso di idrogeno molto inferiore rispetto a prima dell'esposizione, mentre aumenta il flusso di elio, il che comporta una purezza inferiore del permeato (15).

2.3.1.2 Membrane nano-porose di materiale inorganico

Il sistema di separazione delle membrane nano-porose si basa sul filtraggio dimensionale delle molecole dei gas presenti nella corrente di alimentazione: l'idrogeno, che presenta un diametro molecolare di 2,83 Å (ovvero $2,83 \cdot 10^{-4}$ μm), riesce a passare, mentre la CO₂, la CO ecc., di dimensioni maggiori, sono bloccate dalla membrana.

Queste membrane sono costituite da materiali vetrosi, silicati, carbonio o polimeri organici e lavorano a temperature comprese tra i 500 e i 900 °C, anche se esistono alcune tipologie operanti nella regione tra i 200 e i 300 °C.

2.3.1.2.1 Tipologie

Le membrane nano-porose più diffuse sono composte da materiali a base di **silicio**, in quanto questi riescono a combinare un valore sufficientemente elevato di flusso con un'ottima selettività. È possibile eseguirne una suddivisione in due gruppi: membrane silicee "sol-gel" e membrane CVD, a seconda del metodo di preparazione.

Le prime vengono costruite ricavando una soluzione colloidale (sol) da un precursore alcossido e quindi applicandola su di un supporto costituito da una superficie di γ -allumina; successivamente la membrana viene sottoposta a processi di asciugatura e riscaldamento operato a temperature tra i 400 e gli 800 °C (9).

Gli elevati standard richiesti per i supporti porosi (assenza di fori, crepe e polvere) sono difficilmente realizzabili con i sistemi di produzione attuali. Una possibile soluzione risiede nell'apposizione di un sottile strato di silicio sui supporti mesoporosi commercialmente disponibili (16). Quest'ultima tipologia, sebbene abbia una selettività dell'idrogeno maggiore rispetto a quella delle membrane silicee convenzionali, presenta una bassa stabilità termica e manifesta problemi di addensamento (e dunque otturazione dei pori) già a 450°C.

Le membrane CVD (Chemical Vapour Desposition) sono prodotte attraverso la deposizione di un ossido di silicio (SiO_2) su di uno strato sottile di allumina (Al_2O_3): in questo modo si ottengono componenti quasi del tutto privi di difetti che presentano una minor permeabilità, ma una più elevata selettività rispetto a quelle silicee tradizionali (9).

Il metodo CVD risulta più conveniente rispetto al sol-gel, in quanto elimina le molteplici fasi della procedura di rivestimento e consente la produzione di membrane con una minor sensibilità alla frattura.

I maggiori problemi relativi alle membrane ceramiche riguardano la sinterizzazione alle elevate temperature, soprattutto in ambienti caratterizzati da elevate quantità di vapore, che provoca una riduzione della superficie e del volume dei pori del 75 % a 600 °C, mentre l'occlusione totale si ha attorno agli 800 °C (17).

Attraverso un processo di pirolisi delle membrane polimeriche è possibile ottenere membrane a base di **carbonio**, che presentano pori del diametro tra i 3 e 7 Å. È possibile dividere questa tipologia in due famiglie: membrane carboniose a setaccio molecolare (Molecular Sieve Carbon Membrane, MSCM) e membrane selettive ad adsorbimento (Adsorption Selective Membranes, ASCM).

Le prime presentano un buon rapporto tra l' H_2 filtrato e le altre specie di idrocarburi presenti nel syngas; inoltre, sebbene la permeabilità sia abbastanza contenuta, essa viene compensata dall'elevato rapporto area/volume dei moduli che contengono le membrane, costituite da fibre cave.

Nelle membrane ASCM, che presentano pori di dimensioni abbastanza elevate, il meccanismo di separazione è basato invece sull'adsorbimento (18).

Tabella 2-3 Caratteristiche di alcune tipologie di membrane nano-porose

Support material	Membrane material and preparation			Membrane transport property characterisation				
	Membrane	Preparation method/precursor	T_f (°C) (preparation)	Gas composition	T (°C)	H ₂ -permeability ($\times 10^8$ mol/(m ² s Pa))	E (kJ/mol)	Permselectiv (other gas)
Vycor	SiO ₂	CVD/SiCl ₄	750	H ₂	600	2.7-0.7	17	>400 (N ₂)
Vycor	SiO ₂	CVD/TEOS	600	H ₂	600	1.7	2	~10000-100 (N ₂ , CO, C ₂ H ₄)
α/γ -Al ₂ O ₃	SiO ₂	CVD/TEOS		H ₂	600	17-215	15-5	59-11 (N ₂)
α/γ -Al ₂ O ₃	SiO ₂	CVD/TEOS	600-650	H ₂	600	40		>150 (N ₂)
α/γ -Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sol-gel/TEOS	400	H ₂	200	200		>500 (CH ₄)
			600	H ₂	300	60		
α/γ -Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sol-gel/TEOS	400	H ₂	250	200/1000		8 (N ₂)

Eseguendo un processo di pirolisi del silano organico (SiH₄) è possibile ottenere membrane microporose di **SiOC** (ossicarbonato di silicio) e **SiC** (carbonato di silicio), che presentano una miglior stabilità rispetto a quelle di diossido di carbonio puro (SiO₂) in ambienti ricchi di vapore a temperature attorno ai 400-500 °C. Tuttavia, come per quelle silicee, le membrane di SiC e SiOC subiscono un decremento dell'indice di permeabilità durante le prime 10-24 ore di funzionamento, per poi stabilizzarsi per le successive 100 (9).

Le membrane in **vetro Vycor**, a fronte di una notevole fragilità, offrono un'ottima stabilità termica e una buona resistenza chimica (19) che non portano a variazioni dell'indice di permeabilità (il cui valore è simile a quello delle membrane sol-gel) dopo cicli di temperatura, caratterizzati dal passaggio continuo da 30 a 250 °C, in ambienti ricchi di ossigeno e idrogeno.

Infine, studi recenti (20) hanno focalizzato l'attenzione sul potenziale dei **polimeri con microporosità intrinseca** (PIMs), che presentano una struttura simile alla zeolite e dunque molto rigida, ma con un elevato grado di vuoto dovuto alla presenza di un gran numero di pori interconnessi, distribuiti casualmente. Le aspettative relative a questa tecnologia sono molto elevate: si pensa possano consentire un effetto di setacciamento superiore a quello di qualsiasi tipologia di membrana attualmente commercializzata.

2.3.1.2.2 Caratteristiche e problematiche

L'espressione del flusso di idrogeno che permea è molto simile a quella delle membrane dense (2. 11), con l'unica differenza che le pressioni parziali hanno esponente unitario.

I maggiori problemi incontrati con questa tipologia di membrane sono dovuti alla realizzazione di uno strato di materiale sottile e privo di difetti, che consenta un fattore di separazione sufficientemente elevato, attraverso un numero discreto di pori. Oltre a questo, le difficoltà incontrate nel ricavare i pori di dimensione sufficientemente piccola da non consentire il passaggio di molecole diverse dall' H_2 comportano la produzione di un flusso di idrogeno che presenta un grado di purezza inferiore rispetto a quello ottenuto dalle membrane dense (circa 95 %) (8).

Un ambiente ricco di vapore può essere causa di ulteriori problematiche, se si utilizzano membrane a base di silicio: l'esposizione prolungata a un gas con un'elevata concentrazione di H_2O a temperature superiori a quella di calcinazione del silicio (400 °C), infatti, causa un rapido addensamento del materiale, che comporta l'otturazione dei pori. Per ovviare a questo inconveniente è possibile drogare il silicio con ossido di alluminio (Al_2O_3) o ossido di magnesio (MgO): in questo modo è possibile garantire una buona stabilità termica fino a temperature attorno ai 600 °C.

2.3.1.3 Membrane a polimeri organici

Le membrane non porose a polimeri organici sono state molto utilizzate all'interno di processi industriali atti alla separazione di gas. La permeazione dell' H_2 si ottiene attraverso un meccanismo di dissociazione e ricombinazione.

Le temperature operative sono contenute, tipicamente intorno ai 100 °C, ma in determinate condizioni si può arrivare a valori vicini ai 200 °C. (8)

Le membrane appartenenti a questa categoria possono essere divise in due classi, gommose e vetrose, differenziate in base alla temperatura di formazione: se essa è minore di quella di glass transition (T_g), la membrana sarà di tipo vetroso, altrimenti apparterrà alla classe gommosa.

Il processo di separazione del gas è legato alla sua solubilità relativa, influenzata soprattutto dall'affinità chimica con il polimero, dall'attitudine a condensare e dal diametro cinetico (ovvero il diametro della molecola in movimento).

Le membrane polimeriche organiche presentano tuttavia problemi legati alla selettività dell'idrogeno, più bassa rispetto ad altre tipologie, e alla stabilità a temperature superiori ai 150-200 °C in ambienti chimici aggressivi, che ne limitano drasticamente i campi di utilizzo.

2.3.1.4 Membrane conduttive

Negli ultimi tempi le membrane dense ioniche stanno riscuotendo un sempre maggior interesse. Il meccanismo di funzionamento è il seguente: sul lato di alimentazione avviene la dissociazione dell'idrogeno in protoni ed elettroni, secondo la modalità già vista per le membrane dense metalliche; H^+ ed e^- sono quindi trasportati attraverso la membrana e ricombinati nel lato permeato. L'interfaccia deve dunque essere in grado di elaborare reazioni con trasferimento di carica; in alternativa è possibile equipaggiare il sistema con uno strato catalitico o con elettrodi.

La selettività dell'idrogeno è molto elevata (>99 %) e dunque non è richiesto un successivo intervento di purificazione del flusso permeato.

La maggior parte delle membrane ioniche è costituita da conduttori di protoni a base di stronzio (Sr) e bario (Ba) che ben si comportano alle alte temperature (700-1000 °C). Tuttavia sono allo studio materiali alternativi, come composti idratati, ossidi densi o solfuri: le differenze risiedono nelle diverse temperature alle quali raggiungono la miglior conduttività protonica e nell'eventuale necessità di una fase aggiuntiva per la conduzione di elettroni.

Il flusso di idrogeno permeato viene determinato con la seguente formula (2.12):

$$\Phi_{H_2} = -\frac{RT}{4F^2L} \cdot \int_{p_{H_2}^p}^{p_{H_2}^f} t_i t_{el} \sigma_t \cdot d \ln p_{H_2} \quad (2.12)$$

$$\Phi_{H_2} \propto \frac{\sigma_i \cdot \sigma_e}{\sigma_t} \cdot \frac{1}{L} \cdot \ln \frac{p_{H_2}^f}{p_{H_2}^p} \quad (2.13)$$

dove "F" rappresenta il numero di Faraday, "L" lo spessore, "t_i" e "t_{el}" i numeri di trasporto ionico ed elettronico (calcolati come σ_i/σ_t e σ_{el}/σ_t), σ_t la conduttività totale e "p^f" e "p^p" le pressioni parziali dell'idrogeno sul lato di alimentazione (feed) e sul lato permeato (permeate) (9).

Le membrane a conduzione possono dividersi in due categorie: MIEC ("Mixed Ion-Electron Conductors", membrane a conduzione mista ionica-elettronica), in cui i valori di conduttività di ioni e protoni sono comparabili, e SE ("Solid electrolytes", ad elettroliti solidi), la cui conduttività ionica è predominante rispetto a quella elettronica. Le prime presentano un design più semplice, in quanto gli elettroni vengono trasportati all'interno della membrana, senza necessitare di un circuito esterno come quelle elettrolitiche. Allo stesso tempo, il

controllo degli elettrodi che costituiscono il circuito permette di spingere la reazione che avviene all'interno della membrana nella direzione voluta.

La maggior parte delle membrane a conduzione protonica è costituita da un materiale ceramico conduttivo, basato sull'ossido perovskitico SrCeO_3 .

I protoni vengono condotti secondo due differenti meccanismi: il primo è il meccanismo di Grotthus, per il quale un protone va a riempire le lacune presenti nel materiale, spostandosi così dall'alimentazione al permeato, il secondo, invece, prende il nome di "hydroxyl-ion migration".

Le membrane di questo tipo condividono molti aspetti con le fuel cell ad ossidi solidi (SOFC, Solid Oxides Fuel Cell), operanti ad elevata temperatura (700-800 °C).

Le membrane a conduzione mista presentano le migliori performance quando la conduttività ionica ed elettronica sono elevate (9). La conduttività elettrica totale è data dalla seguente:

$$\sigma = ze\mu c \quad (2.14)$$

dove "z" è il numero di carica, "e" la carica elementare, "μ" la mobilità e "c" la concentrazione.

In generale si considera che la conduzione di entrambe le specie avvenga in un'unica fase; tuttavia non è raro incontrare membrane a conduzione mista che presentino un ossido elettrolitico per la conduzione dei protoni ed un conduttore di elettroni.

2.3.2 Cattura mediante sistema criogenico

Per rimuovere la CO_2 da un flusso a valle di membrane a separazione di idrogeno è possibile utilizzare un sistema criogenico: il flusso retentato viene raffreddato fino a temperature prossime a quella di punto triplo della CO_2 e quindi separati tramite un semplice flash (1).

Lo schema di impianto è osservabile in Figura 2.15.

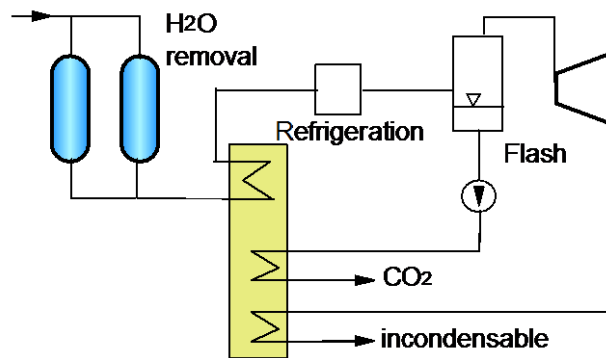


Figura 2.15 Sistema Criogenico

Dopo un'eventuale compressione (richiesta se la portata entrante non è in pressione), il flusso ricco di CO₂ è inviato a due letti per la rimozione dell'H₂O e quindi raffreddato e inviato a un ciclo frigorifero, da cui esce a circa -56 °C. Successivamente entra nella camera di flash da cui escono due flussi, uno di CO₂ ad elevata purezza e uno contenente incondensabili e una piccola frazione dell'anidride carbonica entrante. Quest'ultimo flusso viene espanso e portato a una temperatura inferiore, così da consentire un miglior raffreddamento della carica entrante (1).

La CO₂, che esce allo stato liquido, viene quindi pompata a 110 bar, inviata allo scambiatore di calore e quindi esportata per lo stoccaggio.

Questa tipologia di sistemi consente di produrre un flusso di anidride carbonica puro al 99 %, a fronte di una spesa energetica sufficientemente contenuta (sono necessari circa 260 kJ per ogni kg di flusso a elevata purezza elaborato).

Una configurazione alternativa prevede l'eliminazione della pompa e la laminazione del flusso da stoccare, in modo da portare il gas in ingresso al flash alla temperatura opportuna senza utilizzare il ciclo frigorifero; tuttavia è necessario comprimere la CO₂ con un compressore inter-refrigerato dopo lo scambio termico, il quale ha una richiesta elettrica superiore alla pompa. Questa alternativa presenta dunque un consumo simile a quella di riferimento.

2.3.3 OTM

Le membrane a separazione di ossigeno operano rimuovendo da una corrente d'aria la specie O₂ contenuta: rappresentano dunque un'alternativa tecnologicamente più avanzata agli ASU, ai quali sono associati elevati costi di investimento e operativi.

Le membrane OTM operano a temperature molto elevate (tipicamente superiori

agli 800 °C): per raggiungere le elevate temperature richieste per l'attivazione dei materiali è eseguita una combustione parziale dell'aria prima dell'immissione in membrana.

Sebbene siano basate su sistemi ad elettrolita solido, è comunque possibile dividere le OTM in due categorie:

- Membrane a ioni di ossigeno
- Membrane a conduttività mista

2.3.3.1 Membrane a ioni di ossigeno

La molecola di ossigeno è separata in due protoni e uno ione O^{2-} sul lato di alimentazione e ricombinata su quello permeato: il flusso di ossigeno è proporzionale alla corrente che attraversa il dispositivo. Questa classe di membrane necessita di un apporto esterno di energia, che dipende dalla conduttività del materiale, nonché dallo spessore e dall'attività catalitica del materiale di cui è composte l'elettrodo.

Il materiale più utilizzato è lo zirconio, che può essere drogato con ossido di ittrio (Y_2O_3) o di scandio (Sc_2O_3): le leghe così ottenute presentano un'ottima conducibilità degli ioni di ossigeno nell'intervallo termico tra i 700 e i 1000 °C. Per temperature inferiori ai 700 °C è possibile considerare ossidi drogati di cerio (CeO_2) oppure leghe di lantanio e gallio ($LaGaO_3$); questa classe di dispositivi, tuttavia, presenta una minor stabilità chimica e peggiori proprietà meccaniche rispetto alle membrane a base di zirconio.

2.3.3.2 Membrane a conduttività mista

Le membrane a conduttività mista sono la tipologia di OTM più diffusa: il nome "conduttività mista" deriva, come già detto nel caso delle HTM, dalla simultanea conduzione di ioni ed elettroni.

Il flusso di ossigeno può essere calcolato con la seguente:

$$\Phi = \frac{\sigma_i RT}{4Ln^2 F^2} \ln \left(\frac{p_{O_2}^f}{p_{O_2}^p} \right) \quad (2. 15)$$

in cui è possibile trovare, oltre ai termini già visti nella (2. 12) anche "n", ovvero la carica del portatore di carica (uguale a 2), e " σ_i " che rappresenta la conduttività ionica (unica proprietà del materiale contenuta nell'equazione).

La proporzionalità inversa esistente tra lo spessore e il flusso di ossigeno suggerisce l'importanza di avere una membrana molto fine per massimizzare il

flusso e ridurre la superficie. Tuttavia, il dispositivo deve essere in grado di supportare la differenza di pressione parziale esistente sui due lati: è dunque necessario procedere ad un'ottimizzazione per la determinazione dello spessore. Le temperature operative ricadono nell'intervallo tra gli 800 e i 900 °C, mentre le pressioni di ingresso del flusso di alimentazione (aria) sono comprese tra i 10 e i 25 bar (21).

La maggior parte delle membrane a conduzione mista presentano una struttura cristallina di tipo perovskitico o fluoritico: esistono altre tipologie di materiali utilizzabili (materiali a struttura ortorombica a base di potassio, brownmilleriti ecc.), ma presentano prestazioni nettamente inferiori (22).

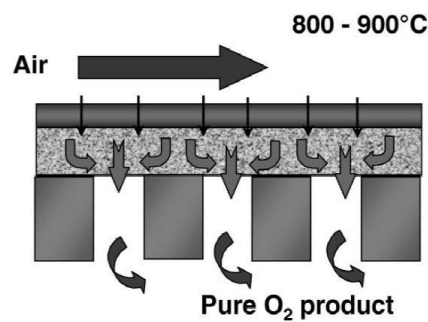


Figura 2.16 Esempio di OTM a conduzione mista

Il meccanismo di trasporto è il medesimo per entrambe le tipologie di materiali ed è composto da tre fasi:

- La reazione di scambio superficiale sull'interfaccia di alimentazione (I)
- La diffusione simultanea degli ioni e degli elettroni
- La reazione di scambio superficiale sull'interfaccia del permeato (II)

La velocità del processo dipende dalla velocità della più lenta delle tre fasi: nella maggior parte dei casi l'agente di controllo o limitante risulta essere la diffusione all'interno della membrana (bulk diffusion); tuttavia, al diminuire dello spessore o all'aumentare della conducibilità ionica ed elettronica, la criticità si sposta sulle reazioni di scambio superficiale.

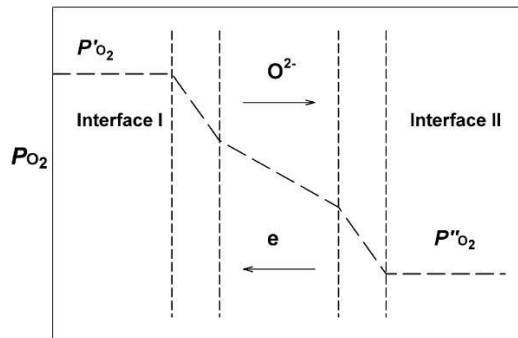


Figura 2.17 Meccanismo di trasporto in membrane OTM

2.3.3.2.1 Metodi di preparazione

Per la realizzazione di membrane a base ceramica vengono utilizzati principalmente cinque diversi processi, brevemente presentati di seguito:

- Metodi convenzionali a polverino
- Co-precipitation
- Tecniche sol-gel
- Hydrothermal synthesis
- Spray and freeze drying

Il processo di sintesi più comune per la produzione di **polverino** consiste nella reazione completa di ossidi misti, carbonati, idrossidi o sali, esposti a temperature almeno pari a due terzi della temperatura di fusione per 10 ore. Tuttavia, questa tecnica restituisce un materiale con bassa omogeneità e purezza, a fronte di elevate spese energetiche.

La tecnica di co-precipitazione (“**Co-precipitation**”) prevede il miscelamento di una soluzione acquosa contenente il catione desiderato con un'altra che funge da agente di precipitazione. A seguito di questo processo sono previste delle fasi di filtrazione, asciugatura e decomposizione termica al fine di ottenere il composto desiderato; se l'omogeneità del materiale non dovesse essere sufficiente è possibile effettuare un drogaggio.

Le **tecniche sol-gel**, già descritte nel paragrafo 2.3.1.2, prevedono la produzione di un gel amorfo e la sua successiva deidratazione a bassa temperatura, ottenendo un composto di elevata purezza.

Le temperature utilizzate nel metodo "Hydrothermal" sono comprese tra quella di ebollizione dell'acqua e quella critica dei materiali (circa 374 °C); il processo è eseguito in un ambiente che presenta una pressione di 15 MPa. L'Hydrothermal synthesis può essere anche utilizzato come integrazione del processo sol-gel per il controllo delle dimensioni dei grani del materiale.

Infine, la tecnica "Spray and freeze drying" prevede la vaporizzazione del solvente in fini gocce, ognuna contenente la soluzione richiesta di cationi, che vengono successivamente fatte sublimare lentamente, ottenendo un materiale di elevata purezza ed omogeneità; inoltre questo processo è molto diffuso a livello industriale.

Una versione più avanzata del processo è la "spray pyrolysis", che consente di ottenere composti a base di zirconio drogato con ittrio o cerio che presentano minori difetti e una maggior attività e stabilità termica.

I differenti metodi di preparazione incidono profondamente sulle caratteristiche di fisico-chimiche della membrana risultante, nonostante le condizioni operative siano le medesime. Uno studio effettuato (23) su quattro membrane perovskitiche a base di lantanio, stronzio, cobalto e ferro ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$), realizzate con diverse tecniche (tradizionale, co-precipitation, sol-gel e spray pyrolysis), ha evidenziato dimensioni dei grani della struttura e valori di conducibilità sensibilmente differenti. Dallo studio è emerso come le membrane con più elevata conducibilità, sia ionica che elettronica, siano quelle realizzate con la spray pyrolysis: tuttavia, questi valori sono raggiungibili solo quando la membrana funziona a temperature molto alte.

2.3.3.2.2 Permeazione dell'ossigeno

Le **membrane fluoritiche** sono costituite principalmente dall'ossido di bismuto, una molecola che presenta, nella sua forma pura, un'elevatissima conducibilità ionica, dovuta all'elevata concentrazione di carenze di ossigeno. Tuttavia questo materiale presenta una temperatura di fusione relativamente bassa (830 °C): è dunque necessario legare questa molecola ad altri composti, principalmente zirconio e ittrio.

Il legame con lo zirconio genera un composto che si configura come uno dei migliori conduttori ionici, con un numero di trasferimento ionico vicino all'unità in un campo molto elevato di pressioni parziali (24). Il drogaggio con ossidi rari (come CeO_2 , CuO ecc.) consente al materiale di condurre anche gli elettroni.

La stabilizzazione dell'ossido di bismuto con ittrio genera un composto (il $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$) che presenta la miglior conducibilità ionica, ma che allo stesso tempo è molto instabile in ambienti riducenti a temperature superiori agli 800°C.

Come è possibile osservare in Tabella 2-4 le membrane a base fluoritica presentano un flusso che varia tra i 10^{-8} e i 10^{-11} (mol)/(s·cm²) in un range di temperature compreso tra i 950 e i 1530 °C.

Le **membrane a base perovskitica** presentano una struttura sintetizzabile nella formula ABO_{3-δ}, ove A rappresenta l'elemento raro utilizzato per aumentare le lacune di ossigeno, mentre B è il metallo di transizione, dai quali dipende la conduttività elettronica (25). I composti perovskitici presentano valori di flusso compresi tra 10^{-6} e 10^{-10} (mol)/(s·cm²), con una conduttività crescente al crescere della quantità di cobalto contenuta.

Poiché è complesso riuscire ad ottenere un materiale che offra sia un'ottima conducibilità ioniche che elettronica, ed allo stesso tempo risulti stabile alle temperature e condizioni ambientali di interesse, è possibile realizzare **membrane "dual-phase"**, ovvero composte da due materiali distinti, uno atto alla conduzione degli ioni di ossigeno e l'altro a quella degli elettroni: i materiali più utilizzati sono, rispettivamente, zirconio e palladio. In questo modo si possono ottenere membrane che presentino buoni valori di permeazione dell'ossigeno già a temperature attorno ai 500 °C, consentendo l'utilizzo di OTM anche in applicazioni a bassa temperatura.

Tabella 2-4 Prestazioni OTM a base di fluoro

Membrane	Temperature (°C)	J _{O₂} (mols ⁻¹ cm ⁻²)	Shape	Thickness (mm)
(Bi ₂ O ₃) _{0.73} (CaO) _{0.27}	600–680	1.230 × 10 ⁻⁹ to 3.300 × 10 ⁻⁹	Disk	1.2
(Bi ₂ O ₃) _{0.75} (Er ₂ O ₃) _{0.25}	600–700	7.100 × 10 ⁻¹⁰ to 5.110 × 10 ⁻⁹	Disk	1.12
	769–810	7.943 × 10 ⁻¹⁰ to 6.457 × 10 ⁻⁹	Disk	0.7–2.85
(Bi ₂ O ₃) _{0.6} (Tb ₂ O _{3.5}) _{0.4}	650	1.800 × 10 ⁻⁸	Disk	1.7
(Bi ₂ O ₃) _{0.75} (Y ₂ O ₃) _{0.25}	800–950	7.840 × 10 ⁻⁹ to 3.351 × 10 ⁻⁸	Disk	1.4
Bi _{1.25} Y _{0.5} Cu _{0.25} O ₃	650–850	7.000 × 10 ⁻¹⁰ to 6.200 × 10 ⁻⁹	Disk	2
BiY _{0.5} Cu _{0.5} O ₃	650–850	1.000 × 10 ⁻⁹ to 7.600 × 10 ⁻⁹	Disk	2
Bi _{0.75} Y _{0.5} Cu _{0.75} O ₃	650–850	2.800 × 10 ⁻⁹ to 1.060 × 10 ⁻⁸	Disk	2
Bi _{1.5} Y _{0.3} Sm _{0.2} O ₃	750–850	4.090 × 10 ⁻⁹ to 1.190 × 10 ⁻⁸	Disk	1.3
	750–950	3.133 × 10 ⁻⁹ to 4.233 × 10 ⁻⁸	Disk	1.27
	870–930	2.364 × 10 ⁻⁸ to 7.750 × 10 ⁻⁸	Tube	1.225
	825–875	4.400 × 10 ⁻⁷ to 6.360 × 10 ⁻⁷	Tube	1.2
Bi _{2.02} Co _{0.13} V _{0.85} O ₂	650	1.600 × 10 ⁻¹⁰	Disk	1.71
Ce _{0.8} Pr _{0.2} O _{2-δ}	850–950	1.334 × 10 ⁻⁸ to 3.350 × 10 ⁻⁸	Disk	1
Gd _{0.15} Ce _{0.65} Pr _{0.2} O _{2-δ}	850–950	5.957 × 10 ⁻⁹ to 1.995 × 10 ⁻⁸	Disk	1
Gd _{0.2} Ce _{0.6} Pr _{0.2} O _{2-δ}	850–950	7.499 × 10 ⁻⁹ to 2.661 × 10 ⁻⁸	Disk	1
(ZrO ₂) _{0.85} (CaO) _{0.15}	870	1.693 × 10 ⁻⁸	Disk	1
(ZrO ₂) _{0.84} (CaO) _{0.16}	1230	2.820 × 10 ⁻¹⁰ to 8.420 × 10 ⁻¹⁰	Tube	1.67–2.75
	870	4.804 × 10 ⁻⁹	Disk	1
(ZrO ₂) _{0.9} (CeO ₂) _{0.1}	1127–1527	3.222 × 10 ⁻¹¹ to 1.938 × 10 ⁻⁹	Tube	2
(ZrO ₂) _{0.8} (CeO ₂) _{0.2}	1127–1527	1.361 × 10 ⁻¹⁰ to 9.439 × 10 ⁻⁹	Tube	2
(ZrO ₂) _{0.7} (CeO ₂) _{0.3}	1127–1527	2.777 × 10 ⁻¹⁰ to 1.562 × 10 ⁻⁸	Tube	2
(ZrO ₂) _{0.6} (CeO ₂) _{0.4}	1127–1527	6.308 × 10 ⁻¹⁰ to 2.405 × 10 ⁻⁸	Tube	2
(ZrO ₂) _{0.7} (Tb ₂ O _{3.5}) _{0.3}	900	2.600 × 10 ⁻¹¹	Disk	2
(ZrO ₂) _{0.7} (Tb ₂ O _{3.5}) _{0.25} (Y ₂ O ₃) _{0.05}	900	2.300 × 10 ⁻¹¹	Disk	2
(ZrO ₂) _{0.7} (Tb ₂ O _{3.5}) _{0.228} (Y ₂ O ₃) _{0.072}	900–1100	3.700 × 10 ⁻¹¹ to 6.761 × 10 ⁻¹⁰	Disk	2
(ZrO ₂) _{0.8} (Y ₂ O ₃) _{0.20}	900–1000	2.100 × 10 ⁻⁹ to 5.500 × 10 ⁻⁹	Film	3 × 10 ⁻³ to 16 × 10 ⁻³
(ZrO ₂) _{0.89} (Y ₂ O ₃) _{0.11}	950–1050	1.000 × 10 ⁻⁸ to 4.850 × 10 ⁻⁸	Film	5 × 10 ⁻³ to 13 × 10 ⁻³
(ZrO ₂) _{0.89} (Y ₂ O ₃) _{0.11} 0.87(CeO ₂) _{0.13}	950–1050	0.840 × 10 ⁻⁸ to 4.050 × 10 ⁻⁸	Film	5 × 10 ⁻³ to 13 × 10 ⁻³
(ZrO ₂) _{0.89} (Y ₂ O ₃) _{0.11} 0.77(CeO ₂) _{0.23}	950–1050	1.500 × 10 ⁻⁸ to 4.200 × 10 ⁻⁸	Film	5 × 10 ⁻³ to 13 × 10 ⁻³

Studi in questo ambito (26) hanno tuttavia mostrato come le caratteristiche delle membrane, soprattutto in termini di flusso di ossigeno permeato, risultino fortemente dipendenti dalle modalità con cui viene preparata la membrana, oltre che da caratteristiche come la pressione parziale dell'O²⁻ sui due lati e lo spessore.

Tabella 2-5 Caratteristiche OTM dual-phase

Membrane	Temperature (°C)	J_{O_2} (mol s ⁻¹ cm ⁻²)	Shape	Thickness (mm)	p'_{O_2} (Pa)	p''_{O_2} (Pa)
Ceramic-metallic based						
BYS - Bi _{1.5} Y _{0.3} Sm _{0.2} O ₃	750-850	4.900 × 10 ⁻⁸ to 1.190 × 10 ⁻⁷	Disk	1.3	0.21	0.009
(BYS) _{0.7} -(Ag) _{0.3}	750-850	2.500 × 10 ⁻⁷ to 5.860 × 10 ⁻⁷	Disk	1.3	0.21-1	0.009
(BYS) _{0.6} -(Ag) _{0.4}						
BICOVOX - Bi _{2.02} Co _{0.13} V _{0.85} O ₂	610-690	4.000 × 10 ⁻¹¹ to 4.600 × 10 ⁻¹⁰	Disk	1.14	1	2 × 10 ⁻⁶
(BICOVOX) _{0.6} -(Au) _{0.4}	600-680	9.920 × 10 ⁻⁹ to 2.950 × 10 ⁻⁸	Disk	0.75	1	2.5 × 10 ⁻⁶
(CSB) _{0.6} -(Ag) _{0.4}						
ESB - (Bi ₂ O ₃) _{0.75} (Er ₂ O ₃) _{0.25}	650-680	9.740 × 10 ⁻⁸ to 1.790 × 10 ⁻⁷	Disk	1.29	1	2 × 10 ⁻⁶
(ESB) _{0.6} -(Ag) _{0.4}	750-850	8.500 × 10 ⁻⁸ to 3.100 × 10 ⁻⁷	Disk	0.23-1.60	0.21	0.021-0.056
(ESB) _{0.6} -(Au) _{0.4}	650-850	2.800 × 10 ⁻⁸ to 5.000 × 10 ⁻⁸	Disk	1	0.21	
SSB - (Bi ₂ O ₃) _{0.74} (SrO) _{0.26}	650-735	5.012 × 10 ⁻⁹ to 7.943 × 10 ⁻⁸	Disk	1	0.21	
(SSB) _{0.6} -(Ag) _{0.4}						
YSZ - (ZrO ₂) _{0.94} (Y ₂ O ₃) _{0.06}	1100	8.185 × 10 ⁻⁷	Disk	0.8		
(YSZ) _{0.6} -(In _{0.9} Pr _{0.1}) _{0.4}	1100	1.711 × 10 ⁻⁶ to 4.539 × 10 ⁻⁶	Disk	0.25-0.8		
(YSZ) _{0.5} -(In _{0.9} Pr _{0.1}) _{0.5}	1100	5.804 × 10 ⁻⁶	Disk	0.3		
(YSZ) _{0.5} -(In _{0.95} Pr _{0.025} Zr _{0.025}) _{0.5}	900-1100	1.227 × 10 ⁻⁸ to 4.295 × 10 ⁻⁸	Disk	2	0.21	1.1 × 10 ⁻⁴
(YSZ) _{0.6} -(Pd) _{0.4}	1100	1.488 × 10 ⁻⁶ to 1.563 × 10 ⁻⁶	Disk	0.8		
(YSZ) _{0.5} -(Pd) _{0.5}	1100	1.339 × 10 ⁻⁶	Disk	0.8		
(YSZ) _{0.5} -(Pt) _{0.5}						
Ceramic-Ceramic based						
LSGF - La _{0.15} Sr _{0.85} Gd _{0.3} Fe _{0.7} O _{3-δ} , BSCF - Ba _{0.5} Sr _{0.5} Fe _{0.2} Co _{0.8} O _{3-δ}	700-917	7.559 × 10 ⁻⁸ to 3.519 × 10 ⁻⁷	Disk	2	0.21	
(LSGF) _{0.928} -(BSCF) _{0.072}						
BYS - Bi _{1.5} Y _{0.3} Sm _{0.2} O ₃ , LSM - La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	650-870	1.086 × 10 ⁻⁸ to 2.153 × 10 ⁻⁷	Disk			
(BYS) _{0.7} -(LSM) _{0.3}	650-870	1.687 × 10 ⁻⁸ to 2.729 × 10 ⁻⁷	Disk			
(BYS) _{0.65} -(LSM) _{0.35}	650-850	3.491 × 10 ⁻⁸ to 3.162 × 10 ⁻⁷	Disk			
(BYS) _{0.6} -(LSM) _{0.4}						
CGO - Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ} , LSM* - La _{0.7} Sr _{0.3} MnO _{3-δ}	750	1.750 × 10 ⁻⁸	Disk	0.6-1	18-50	0.145-1
(CGO) _{0.5} -(LSM*) _{0.5}	1100	2.976 × 10 ⁻⁷	Disk	0.8		
(YSZ) _{0.5} -(B-MgLaCrO _x) _{0.5}						

2.4 Integrazione delle membrane in impianti di steam reforming

Le membrane a separazione di idrogeno e ossigeno possono essere integrate nei sistemi di produzione di idrogeno da impianti di steam reforming. Le HTM possono essere utilizzate in sostituzione del reattore negli impianti FTR oppure utilizzate per la separazione dell'idrogeno dal syngas uscente da un reattore ATR. Nel primo caso la membrana riceve il calore necessario all'avanzamento della reazione dalla combustione che avviene all'interno dei bruciatori: all'uscita si avranno un flusso di idrogeno puro e un flusso retentato contenente una frazione dell'idrogeno non separata e le altre specie chimiche in gioco (in particolar modo CO, CO₂ e CH₄ non reagito).

Negli impianti con ATR, invece, la membrana è un componente adiabatico che riceve il syngas raffreddato uscente dal reattore e lo suddivide nei due flussi (permeato e retentato): in questo caso si possono avere aumenti o diminuzioni della temperatura a seconda che prevalgano le reazioni di steam reforming o di shift. L'aumento di temperatura ha come effetto negativo il minor avanzamento della reazione di shift: è possibile tuttavia pensare di utilizzare membrane non adiabatiche al fine di impostare un'opportuna temperatura di uscita dei flussi per massimizzare l'avanzamento dello shift; questa configurazione prevedrebbe l'installazione di diversi reattori membranati successivi, intervallati da banchi di scambio termico necessari al raffreddamento della carica.

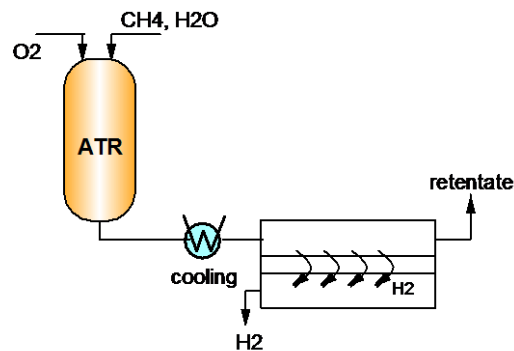


Figura 2.18 Schema esemplificativo ATR+HTM

Le OTM vengono invece utilizzate solo nei processi che prevedano ATR, in quanto nel reforming tubolare non è necessario utilizzare ossigeno ad elevata purezza. Le membrane a separazione di ossigeno possono sostituire il sistema a separazione criogenica (ASU) che risulta molto oneroso sia dal punto di vista energetico che economico. L'integrazione prevede l'utilizzo di un compressore

per portare l'aria nelle condizioni di pressione tipiche per l'ammissione in membrana; successivamente l'aria viene riscaldata fino alla temperatura operativa attraverso una combustione; all'uscita dalla membrana si ottengono un flusso di ossigeno puro e un flusso retentato, ricco di azoto e contenente l'ossigeno non permeato, che viene espanso in una turbina a gas e, se necessario, raffreddato producendo vapore. L'ossigeno ottenuto viene invece raffreddato e successivamente compresso e inviato al reattore ATR. La Figura 2.19 presenta un tipico schema d'impianto.

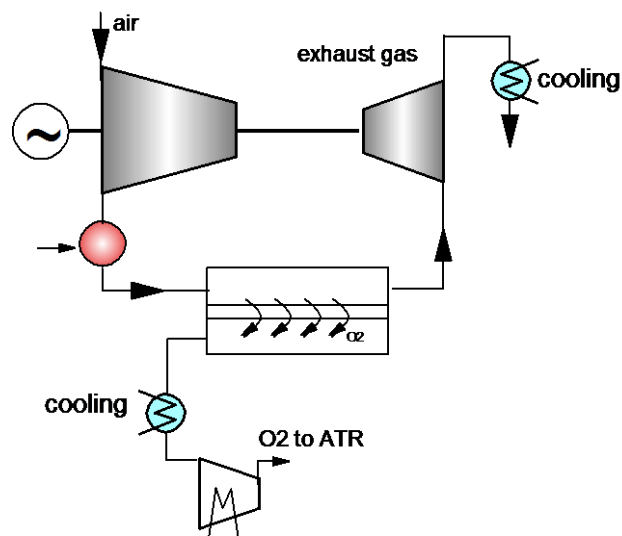


Figura 2.19 Schema esemplificativo sistema OTM

Un'ulteriore possibilità di integrazione delle membrane a ossigeno riguarda i sistemi CPO (Catalytic Partial Ossidation) che prevedono l'alimentazione della membrana con aria da un lato e CH₄ dall'altro: l'ossigeno permeato viene immediatamente consumato dalle reazioni di ossidazione parziale, che restituiscono H₂, CO e CO₂. Il consumo immediato dell'ossigeno consente un maggior avanzamento della reazione, restituendo sul lato retentato un flusso ad alto contenuto di azoto.

Questa configurazione permetterebbe di non utilizzare un compressore dedicato per l'ossigeno estratto, né l'installazione di un reattore ATR autonomo. Inoltre non si avrebbe il raffreddamento dell'O₂ e dunque si eviterebbero i costi relativi agli scambiatori: si otterrebbe così un impianto molto più semplice e compatto rispetto a quelli attualmente utilizzati per lo steam reforming.

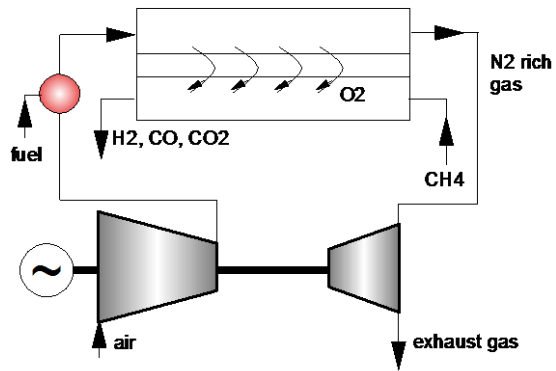


Figura 2.20 Schema impianto CPO

Tuttavia questa tipologia di membrane presenta un catalizzatore a base di palladio, risultando dunque molto costosa (27) e questo rappresenta il maggior limite alla diffusione dei CPO.

Capitolo 3 Introduzione agli impianti: programma di calcolo, indici, assunzioni e impianti tradizionali

3.1 Il codice di calcolo GS

Per l'esecuzione dei calcoli legati agli impianti è stato utilizzato il codice GS, programma sviluppato presso il Politecnico di Milano a partire dalla fine degli anni '80.

Il programma GS consente di simulare il funzionamento di impianti, calcolando tutte le caratteristiche fisiche e chimiche dei flussi considerati, nonché quelle relative ai componenti.

In origine il programma poteva elaborare solo cicli a gas-vapore (da qui il nome GS, abbreviazione di Gas-Steam Cycle Simulation Code), ma con il tempo, il progredire della tecnologia impiantistica e delle prestazioni dei computer, è stato possibile integrare celle a combustibile, reattori chimici, sezioni di separazione di ossigeno ecc., consentendo di simulare quasi tutti i cicli che impiegano combustibili fossili (sia per produzione di energia, sia per conversione degli stessi).

3.1.1 Il file di input

Per consentire al programma di eseguire i calcoli richiesti è necessario compilare un file di input, che si presenta come un file di testo in cui l'utente inserisce un elenco dei componenti e dei flussi considerati. Ogni componente viene caratterizzato da una lettera, che ne indica l'ordine di calcolo durante la simulazione, e un numero, che identifica il componente in oggetto rispetto all'indice di GS: di seguito, in Figura 3.1, l'elenco dei componenti con numeri (28)

Oltre alla definizione dell'elemento utilizzato, è necessario comunicare al programma i flussi entranti e uscenti e le caratteristiche del componente: ad esempio i rendimenti se si tratta di turbine oppure la frazione di una determinata specie chimica da rimuovere se si ha a che fare con uno splitter. Oltre a questo GS richiede di specificare alcune modalità di calcolo relative alle portate, alle perdite termiche e di carico ecc.

- | | |
|---|--|
| 0. Pump | 12. Solid Oxides Fuel Cell (SOFC) |
| 1. Compressor | 13. Intercooled compressor |
| 2. Combustor | 14. Steam cycle |
| 3. Gas turbine (model 0D) | 15. Gas turbine (model 1D) |
| 4. Heat exchanger | 16. Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) |
| 5. Mixer | 17. H ₂ membrane WGS |
| 6. Splitter | 18. Multiflow heat exchanger |
| 7. HRSC (Boiler) | 19. Oxygen separation plant (advanced model) |
| 8. Oxygen separation plant (simple model) | 20. Steam compressor / expander |
| 9. Shaft | 21. PEM fuel cell |
| 10. Saturator | |
| 11. Chemical converter | |

Figura 3.1 I 21 elementi implementati in GS

Dopo aver elencato i componenti è necessario fornire al programma tutti i flussi in gioco: è possibile specificare al programma non solo le caratteristiche fisiche (portata, temperatura e pressione), ma anche quelle chimiche, legate alle specie presenti nel flusso.

In questo modo è possibile schematizzare impianti grandi a piacere, avendo come unica limitazione la potenza di calcolo del computer. Inoltre è possibile simulare, attraverso l'interazione tra più componenti, il funzionamento di elementi che non sono implementati direttamente nel codice di calcolo, come le membrane utilizzate in questa tesi (il componente 17 rappresenta HTM a base di palladio, operanti a temperature più basse rispetto a quelle considerate in questa tesi; si veda paragrafo 2.3.1).

lettera componente	ordine componente	nome componente	numero identificativo componente	flussi in/out] caratteristiche componente											
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		11	12	13	14	15	16	17				
B	1	Oxygen plant	8	1	3	2	6	3	5	0.95	1.00	22.	1.60	1.16	.87	.82	.82	.01	35.] caratteristiche componente					
										1.622	0.92	0.0156													
										0	2	0	0												
C	1	compr ASU	13	2	1	2	3	4	7	9	15.00	.90	.93	2.0e4	.997	.071081	0.0	0.01	0.01		35.				
										10.	10.														
										0.	0.	15.													
										0	3	0	1	1	1										
										0	0	0	0												
										0	0	1	0												

Figura 3.2 Esempio di file input GS

Infine il file presenta una sezione relativa alle variabili di convergenza, che verranno presentate nel paragrafo seguente.

3.1.2 Le variabili di convergenza

Per calcolare alcune grandezze è necessario imporre al programma una determinata modalità di calcolo: può essere dunque necessario introdurre delle variabili di convergenza. In questo modo una qualsiasi proprietà di un flusso o di un componente viene determinata in relazione ad un'altra: ad esempio è possibile far calcolare a GS una portata in modo che la pressione di un flusso risulti pari ad un valore assegnato, oppure fare in modo che venga determinata una temperatura per rispettare un minimo salto termico su di uno scambiatore.

Il modello di calcolo del programma è iterativo: le diverse grandezze sono dunque calcolate utilizzando come valore di primo tentativo quello conferito all'interno dell'elenco dei flussi, che può essere anche molto distante dalla realtà; il calcolo si arresta se e quando viene raggiunta la convergenza, ovvero quando la differenza il valore della grandezza controllata e quello assegnato scende al di sotto di una quantità precedentemente assegnata.

È possibile assegnare come variabile praticamente qualsiasi grandezza, ognuna identificata con un numero; di seguito sono riportati alcuni esempi:

- 1 3: indica la temperatura del flusso 3
- 6 3: indica la portata in massa del flusso 3
- 27 B: indica il ΔT minimo su dello scambiatore di calore contrassegato dalla lettera B
- 15 3: indica la frazione molare del sesto elemento chimico specificato nell'input (per i casi in esame la CO_2) per il flusso 3

A seconda si tratti di una variabile relativa ad un flusso o ad un componente, lo stesso numero può indicare diverse grandezze: ad esempio il numero 2 indica la pressione se legato ad un flusso oppure l'efficienza di combustione se legato ad un combustore.

Esistono quattro modalità di calcolo della variabile:

- Modalità 1: all'inizio di ogni iterazione la variabile indipendente prende il valore assegnato all'inizio della prima iterazione (ovvero dato nell'elenco dei punti)
- Modalità -1: all'inizio di ogni iterazione la variabile indipendente è data in modo che il rapporto con una seconda grandezza sia uguale ad un

valore assegnato

- Modalità 2: il valore della variabile indipendente viene calcolato variando quello della variabile dipendente, in modo che quest'ultima raggiunga un valore assegnato
- Modalità -2: la variabile indipendente è corretta in modo che la variabile dipendente abbia un valore che rispetti un assegnato rapporto con un'altra grandezza

Un esempio è riportato di seguito:

1 17 2 6 1 1323.15 0.1

Questa stringa indica che la portata del flusso 6 deve essere determinata in modo che la temperatura del flusso 17 sia pari a 1323,15 K (1050 °C); il valore "0,1" indica la velocità di convergenza.

3.1.3 Limiti del programma

Il programma può essere utilizzato per la simulazione di una grande quantità di impianti; è tuttavia necessario sottolinearne le limitazioni (29):

- Non è implementato nel codice di calcolo alcun modello di cinetica chimica né fenomeni di trasporto: i componenti lavorano sempre in uno stato stazionario
- Tutti i gas, fatta eccezione per l'acqua, sono considerati perfetti
- Si suppone che i componenti stiano funzionando sempre nelle condizioni di design
- Non è possibile controllare l'intersezione delle curve di riscaldamento/raffreddamento dei flussi se si opera con scambiatori di calore multi-flusso
- I bruciatori funzionano solo con portare d'aria di primo tentativo tali da garantire una combustione almeno stechiometrica: per variare la portata di comburente è dunque necessario appesantire il calcolo con una variabile di convergenza
- Non è possibile definire variabili di convergenza sui prodotti, ma solo sui rapporti (per controllare la pressione parziale di un gas, ad esempio, bisogna imporre nella variabile la frazione molare, a patto di conoscere le condizioni del flusso)
- Il programma può richiedere l'utilizzo di schemi che non hanno validità fisica, ma sono utilizzati per simulare il comportamento di un nuovo componente non definito nell'elenco presentato in Figura 3.1.

3.2 Descrizione generale

Gli impianti presentati offrono la possibilità di convertire gas naturale in idrogeno attraverso un reattore ATR e diverse configurazioni impiantistiche; i prodotti di ogni singolo impianto sono tre:

- Idrogeno
- Vapore
- Energia elettrica

Il processo consente di ricavare una gran quantità di calore che viene trasferito all'acqua, che entra nel sistema in condizioni di liquido sottoraffreddato, alla temperatura di 155 °C e alla pressione di 6 bar. Durante il processo il syngas permette l'evaporazione dell'acqua, ottenendo vapore a tre livelli di pressione: alta (HP), media (IP) e bassa (LP).

Nel primo caso si ha un vapore surriscaldato a 485 °C e alla pressione di 92 bar: data l'elevata entalpia del fluido (3346,55 kJ/kg), è possibile dotare l'impianto di una turbina di alta pressione, che elabori il flusso, ottenendo energia elettrica, utile a compensare le richieste dei macchinari utilizzati nel sistema (compressori inter-refrigerati e pompe).

Dalla turbina di alta il vapore esce ad una pressione di 40 bar (IP) e ad una temperatura di poco inferiore ai 370 °C: a questo punto la corrente è separata in più frazioni in quanto il processo di steam reforming richiede iniezioni di vapore per raggiungere l'opportuno valore del rapporto "Steam-to-Carbon" e "Steam-to-Dry gas" necessario per il corretto funzionamento dei catalizzatori del processo di Water Gas Shift ad alta temperatura. Il vapore rimanente, insieme a quello prodotto nelle condizioni IP, verrà espanso in un'altra turbina a vapore, questa volta di media pressione, dalla quale uscirà a circa 167 °C e 6 bar, che rappresentano le condizioni del vapore di bassa pressione.

All'uscita della turbina tutto il vapore di bassa pressione prodotto viene esportato, a parte una frazione utilizzata per la rigenerazione dei letti del sistema di separazione dell'aria, ove previsto.

Tutti gli impianti sono dotati di un pre-reformer a monte del reattore ATR, nel quale viene immesso, oltre al gas naturale, ossigeno ad elevata purezza: non viene considerato, infatti, il caso di reazione autotermica ad aria, in quanto l'obiettivo principale del sistema è la produzione di idrogeno puro, dal quale separare l'azoto risulta essere operazione molto complicata.

3.3 Assunzioni generali

Tutti gli impianti sono stati concepiti nel rispetto di assunzioni valide per tutte le configurazioni presentate all'interno del progetto. Le assunzioni riguardano diverse componenti impiantistiche e flussi e sono state principalmente ricavate dall'EBTF (30).

Le condizioni e la composizione del gas naturale sono assegnati e fanno riferimento alle condizioni tipiche del gas in tubazioni: 10 °C e 10 bar; la composizione è riassunta in tabella:

Tabella 3-1 Composizione Gas Naturale utilizzato

CH₄	89	%
C₂₊	8,11	%
CO₂	2	%
N₂	0,89	%
PCI	46,49	MJ/kg
PCS	51,45	MJ/kg

Le temperature fissate per il gas naturale sono tre: la prima è imposta al flusso destinato a miscelarsi con il vapore per lo Steam-to-Carbon ed è pari a 365 °C; dopo la miscelazione la carica deve essere portata nelle condizioni adatte al processo di pre-reforming, ovvero a 490 °C. Prima dell'entrata nell'ATR il gas naturale deve essere ulteriormente riscaldato a 620 °C.

Nel reattore ATR entra anche l'ossigeno, nelle condizioni imposte di 180 °C e 40 bar.

Per ragioni economiche è bene mantenere dei ΔT_{\min} non inferiori a 25 °C per gli scambiatori gas-gas e di almeno 10 °C nel caso di scambio termico tra gas e vapore/acqua liquida.

All'uscita dei sistemi di economizzazione è opportuno imporre un salto di temperatura di circa 5 °C tra la temperatura di uscita e quella di evaporazione, chiamato ΔT di "sub-cooling", in modo che non ci sia il rischio che, nella parte finale dello scambiatore, si formi del vapore che potrebbe ostruire le tubazioni (31).

All'interno dei surriscaldatori il vapore subisce una perdita di pressione pari

all'8 %: questa perdita è rappresentativa della somma delle perdite che si hanno durante lo scambio termico, il piping e nella valvola di ammissione.

In Tabella 3-2 sono rappresentate invece le condizioni di pressione relative al percorso del syngas.

Tabella 3-2 **Caratteristiche gas naturale/syngas**

	bar
p ingresso ATR	35
p uscita ATR	32
p export H₂	29

Le condizioni di ingresso nei reattori di shift sono ricavati dalla letteratura: la temperatura per quelli di “alta” è impostata a 330 °C, mentre per quelli di bassa , poiché esiste la possibilità che il gas in ingresso contenga acqua allo stato liquido, si sceglie la condizione più restrittiva tra l'imposizione di un ΔT di 20 °C in più rispetto alla temperatura di rugiada e la scelta di porre l'ingresso a 195 °C (sotto la quale i catalizzatori non sono attivi). Inoltre è necessario che all'ingresso dei reattori ad alta temperatura (composti di ferro e cromo), il syngas presenti un rapporto Steam-to-Dry gas di 0,5 per un corretto funzionamento.

Ulteriori assunzioni riguardano i rendimenti dei componenti e le percentuali di separazione del PSA e del separatore di idrogeno: quest'ultimo preleva lo 0,8 % del flusso di H₂ puro per i processi di Desolforazione del gas naturale. Il PSA, invece, separa il 90 % dell'idrogeno entrante, eliminandone con il purge gas il restante 10 %.

I rendimenti delle turbine a vapore sono fissati in accordo con le tecnologie disponibili: 94 % per quanto riguarda il rendimento elettrico, 85 % per quello isoentropico.

Il sistema di separazione dell'aria presenta tre compressor per l'aria, l'ossigeno e l'azoto e un sistema di rigenerazione dei letti che sfrutta la condensazione del vapore per ricavare il calore necessario; in Tabella 3-3 è possibile leggere le assunzioni adoperate per l'ASU, in accordo con i dati Prexair (32).

Tabella 3-3 Assunzioni ASU

Purezza O₂	95	%
p out O₂	1,6	bar
p out N₂	1,2	bar
consumo elettrico	200	kWh/tonn O ₂
consumo vapore	16,2	kWh/tonn O ₂

La temperatura di ingresso della corrente di ossigeno nell'ATR è stata imposta a 180°C, mentre la pressione a 40 bar; nell'ATR, inoltre, si è considerato opportuno localizzare una perdita termica quantificata nel 2 % del calore entrante relativo al potere calorifico inferiore del gas naturale, ovvero 882,6 kJ/kg_{GN,entr.}

In conclusione, i calcoli eseguiti con il programma Aspen hanno consentito di stimare il consumo degli ausiliari e dei compressori relativi al funzionamento delle sezioni di cattura selettiva della CO₂ con MDEA o con impianto criogenico, nonché i consumi termici necessari alla rigenerazione del solvente chimico: di seguito la tabella illustrativa:

Tabella 3-4 Assunzioni sezione di cattura selettiva CO₂

Compr. CO₂ criogenico	258,01	kJ/kgCO ₂ sep
Compr. CO₂ MDEA	346	kJ/kgCO ₂ sep
Ausiliari proc. MDEA	117	kJ/kgCO ₂ sep
Rigeneraz. MDEA	706	kJ _{th} /kgCO ₂ sep

3.3.1 Indici utilizzati

Nell'analisi dei risultati ottenuti dai calcoli GS sono presenti alcuni indici, la cui spiegazione è riportata in seguito.

Il primo indice considerato è il rendimento di conversione o di produzione dell'idrogeno (η_{H_2}), utilizzato per valutare la quantità di potere calorifico contenuto nel gas naturale riallocata nell'idrogeno prodotto:

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{GN} \cdot PCI_{GN}} \quad (3.1)$$

Il rendimento di primo principio è definito come segue:

$$\eta_I = \frac{P_{el} + \dot{Q}_{vap} + \dot{m}_{H_2} * PCI_{H_2}}{\dot{m}_{ng} * PCI_{ng}} \quad (3.2)$$

Questo rendimento, molto semplice dal punto di vista concettuale, ha tuttavia poca validità dal punto di vista energetico, in quanto valorizza allo stesso modo sia il calore ottenuto dalla condensazione del vapore esportato che la potenza elettrica e il calore allocato nell'idrogeno prodotto. Può dunque essere impiegato per un primo confronto, ma è necessario definire un opportuno rendimento per un confronto maggiormente valido. Similmente all'analisi di cicli cogenerativi, viene introdotto un rendimento equivalente (η_{eq}) che tenga conto anche delle efficienze con cui le stesse potenze (elettrica e termica) verrebbero prodotte in impianti separati, e dunque del consumo aggiuntivo di energia primaria (vista come prodotto tra portata entrante di gas naturale e suo potere calorifico); da queste considerazioni nasce il rendimento equivalente di seguito:

$$\eta_{eq} = \frac{\dot{m}_{H_2} * PCI_{H_2}}{\dot{m}_{ng} \cdot PCI_{ng} - \frac{P_{el}}{\eta_{el}} - \frac{\dot{Q}_{vap}}{\eta_{th}}} \quad (3.3)$$

Il consumo di energia primaria viene dunque diminuito della quantità che sarebbe richiesta se la produzione elettrica e termica fosse dislocata in impianti esterni con rendimenti, rispettivamente, del 58 (ciclo combinato di turbogas a gas naturale) e del 90 %.

Il denominatore della (3.3) prende il nome di Consumo equivalente di gas naturale, ovvero la quantità di gas naturale utilizzato, al netto di quello che si adopererebbe per garantire le stesse potenze elettriche e termiche:

$$C_{gn\ eq} = \dot{m}_{ng} \cdot PCI_{ng} - \frac{P_{el}}{\eta_{el}} - \frac{\dot{Q}_{vap}}{\eta_{th}} \quad (3.4)$$

L'ultimo indice utilizzato è l'indice SPECCA (MJ/kgCO₂), che rappresenta il consumo specifico di energia primaria (Specific Energy Consumption for CO₂ Avoided), relativizzato al kg di CO₂ catturata, la cui formula è (1):

$$SPECCA = \frac{\frac{1}{\eta_{eq}} - \frac{1}{\eta_{eq,base}}}{\varepsilon_{base} - \varepsilon} \quad (3.5)$$

Si effettua dunque un confronto tra l'Heat Rate (ovvero l'energia primaria, calcolata come il reciproco del rendimento) del caso senza cattura e del caso con cattura di CO₂, relativizzando la differenza di energia richiesta rispetto alla differenza di emissioni. I consumi aggiuntivi di un impianto con cattura sono relativi in maggior parte al compressore dell'anidride carbonica: un sistema è tanto più conveniente quanto più è basso questo indice.

Il calcolo delle emissioni equivalenti, ovvero le emissioni che si avrebbero se venisse consumata una quantità di gas naturale pari al consumo equivalente, è il seguente:

$$\varepsilon = \frac{C_{gn\ eq} * f_e}{\dot{m}_{H_2} * PCI_{H_2}} \cdot (1 - \eta_{catt}) \quad (3.6)$$

Il termine f_e rappresenta un fattore di emissione associato al gas naturale e quantificabile in 57,78 gCO₂/MJ_{th} (30). Il rendimento di cattura riportato rappresenta l'efficienza del sistema rispetto alla cattura di CO₂ ed è inteso come rapporto tra emissioni e produzione.

3.4 Impianto tradizionale

Il primo impianto presentato rappresenta un ciclo di produzione dell'idrogeno tradizionale, senza cattura selettiva di CO₂. Il sistema, raffigurato in Figura 3.3, è dotato di un sistema ASU per elaborare la portata di aria e fornire ossigeno ad elevata purezza (95 %) al reattore autotermico: le portate di azoto e "vent" (flusso "di spurgo" contenente le varie specie presenti nell'aria) vengono rilasciate in ambiente.

Il gas naturale in ingresso è preriscaldato e miscelato con vapore, per raggiungere un assegnato valore del rapporto "Steam-to-Carbon" (S/C), che verrà variato tra 1 e 2.

Dopo il pre-reformer il syngas entra nell'ATR da cui esce a 1050 oppure 950 °C a seconda della configurazione, viene raffreddato producendo vapore e riscaldando la carica fresca, miscelato con vapore aggiuntivo per garantire lo S/Dg=0,5 e quindi elaborato in un primo shift, dal quale esce a temperatura maggiore. A seguito di un ulteriore raffreddamento il syngas è portato nelle condizioni di immissione necessarie per il processo di Water Gas Shift di bassa temperatura, dipendenti dalla concentrazione di acqua.

A questo punto il syngas è portato a temperatura ambiente (30 °C), separato dall'acqua liquida e inviato al PSA, da cui escono due flussi, uno di idrogeno puro e uno di purge gas che viene bruciato per produrre vapore: le emissioni di

CO₂ sono relative solo a questa fase.

Il vapore è espanso in turbina e, una volta prelevata la quantità necessaria per soddisfare le richieste dell'impianto, è esportato alle utenze termiche esterne, da cui ritorna sotto forma di acqua liquida, opportunamente reintegrata.

3.4.1 Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 1050 °C

In Tabella 3-5 è riportato il dettaglio dei flussi per il caso con temperatura di uscita dall'ATR a 1050 °C e rapporto S/C pari a 1,5: la percentuale di conversione dell'idrogeno, calcolata con la (3. 1), si attesta al 74,36 %. La grande disponibilità di calore permette la produzione di circa 63,72 kg/s di vapore che consente una produzione elettrica tale da compensare i consumi (rappresentati soprattutto dall'ASU) e garantire un'esportazione nell'ordine dei 9,1 MW elettrici.

Un sistema di questo tipo offre un rendimento dell'86 % ed emette circa 63,72 kg/s di CO₂, ovvero circa 67 grammi ogni MJ di idrogeno prodotto.

L'utilizzo dei due reattori di shift consente di elevare la produzione di idrogeno e di CO₂, a discapito del monossido di carbonio e dell'acqua: in questo modo a monte del PSA (flusso 18) si ottiene un flusso molto povero di CO e composto al 96 % circa da CO₂ e H₂, rendendo agevole la separazione di quest'ultimo, consentendo dimensioni ridotte del reattore e migliorando la resa. L'utilizzo di un ATR, inoltre, consente una conversione pressoché totale del metano entrante, che passa da circa 1,3 kmol/s a circa 0,156 kmol/s.

Il flusso uscente come purge gas dal PSA (flusso 19) risulta molto ricco in CO₂, che è un gas inerte, e dunque possiede un PCI molto basso (circa 1,8 MJ/kg), nonostante presenti una buona percentuale di idrogeno (circa il 20 %): consente comunque lo sviluppo in caldaia di quasi 234 kW termici, utili alla produzione di circa 44 kg/s di vapore surriscaldato.

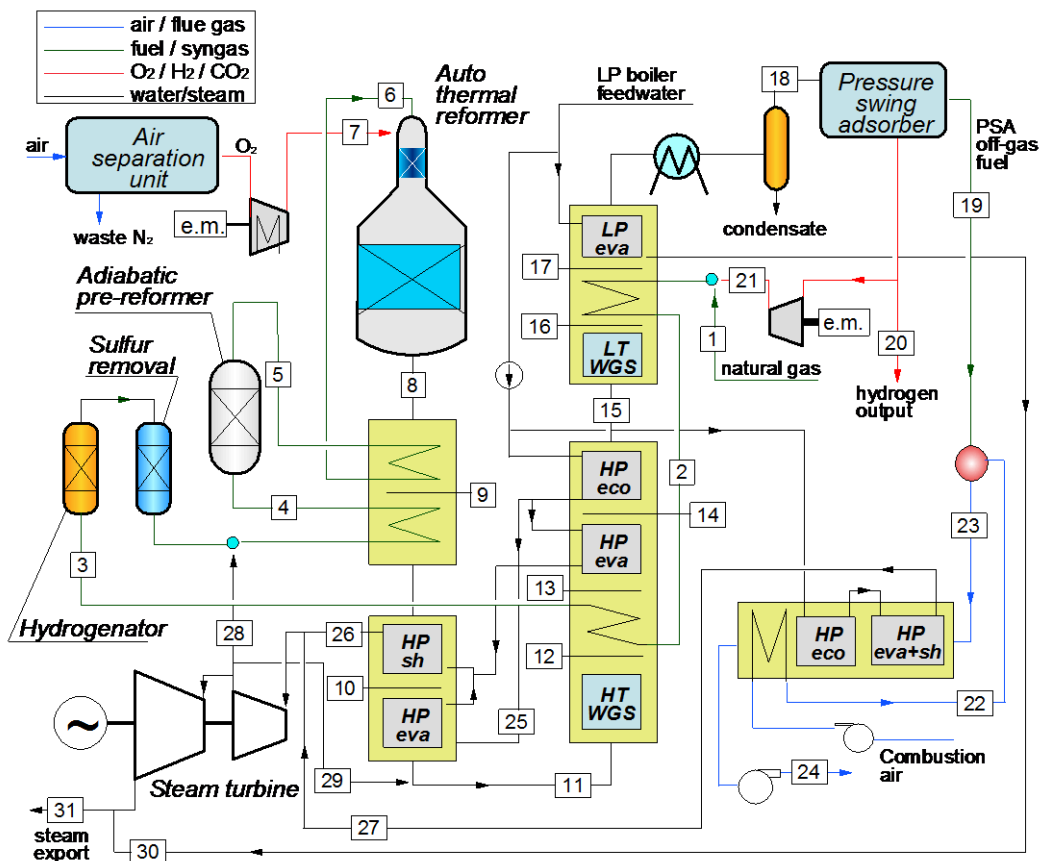


Figura 3.3 Impianto tradizionale senza cattura selettiva

La minor quantità di acqua nel reattore, ottenuta portando il rapporto a 1, consente una potenza termica per il riscaldamento della carica, e dunque una minor quantità di metano utilizzato per raggiungere la medesima temperatura di uscita, fissata a 1050 °C. Essendo necessario bruciare meno metano, la portata di ossigeno è inferiore e così la potenza richiesta dal compressore inter-refrigerato posto a valle dell'ASU, nonché un minor assorbimento del sistema di separazione stesso: questi guadagni si configurano in un risparmio pari a circa il 3 % della potenza elettrica richiesta dai due componenti. La minor portata entrante nel reattore, inoltre, permette una temperatura del flusso 10 leggermente superiore, con conseguente aumento della produzione di vapore. Come nel caso a $S/C=1,5$ è necessario introdurre una piccola quantità di vapore prima del reattore di shift di alta temperatura per consentire al syngas un rapporto tra vapore e gas secchi del 50 %. Dal reattore il gas esce ad una temperatura superiore, figlia del maggior avanzamento della reazione: infatti in ingresso è presente una maggior quantità di monossido di carbonio (circa l'8 %

in più), dovuta ad una minore conversione all'interno dell'ATR.

Il minor avanzamento del reforming comporta una maggior quantità non solo di CO, ma anche di CH₄, che non reagisce nei successivi stadi del processo: il purge gas separato avrà dunque un potere calorifico più elevato (11 % in più) che consente di raggiungere temperature più elevate in camera di combustione, generando circa 260 kW di potenza termica.

La configurazione con S/C pari a 1 consente dunque un maggior recupero di calore e conseguente produzione di vapore (superiore del 5% rispetto al caso con S/C=1,5) e consumi elettrici inferiori, dovuti quasi esclusivamente alla minor richiesta di ossigeno. Tuttavia la minor disponibilità di vapore nell'ATR consente un minor avanzamento della reazione di steam reforming, che si traduce in una minor produzione di idrogeno (il rendimento di produzione dell'H₂ passa scende al 74,05 %), nonostante un maggior avanzamento di entrambe le reazioni di shift: infatti parte dell'idrogeno rimane confinato nel metano che, come già detto, non partecipa ad alcuna reazione dopo l'ATR.

Il caso con S/C=2 presenta invece un comportamento opposto rispetto a quello con S/C=1: la produzione di idrogeno è maggiore (rendimento di conversione η_{H_2} al 74,5 %) mentre il vapore esportato è inferiore del 17 % circa. Quest'ultimo dato è dovuto sia a un maggior utilizzo del vapore durante il processo sia ad un minor avanzamento delle reazioni di shift (dovuto alla minor presenza di CO nel syngas), che comporta temperature più contenute. Allo stesso modo il purge gas presenta un minor potere calorifico a causa del minor contenuto di metano non convertito (0,01 kmol/s rispetto alle 0,03 kmol/s del caso con S/C=1) e dunque la potenza termica sviluppata in camera di combustione è di 210 kW, ovvero il 9 % in meno rispetto al caso di riferimento (e il 19 % in meno rispetto al caso con S/C=1).

La minor potenza elettrica prodotta nelle turbine a vapore (localizzata in quella a media pressione che subisce un decremento del 17 % circa) a causa della maggior richiesta di vapore per il reforming e i maggiori consumi dell'ASU e del compressore dell'O₂, dovuti alla maggior richiesta di ossigeno nell'ATR (maggior assorbimento di calore da parte del vapore), comportano una produzione elettrica minore: il bilancio della potenza elettrica è inferiore ai 5,2 MW, mentre nel caso con S/C=1,5 è di circa 9 MW.

Nella Tabella 3-6 sono riportati alcuni indici significativi delle tre configurazioni considerate: l'indice di S/C totale rappresenta il rapporto tra tutto il vapore immesso (sia a monte dell'ATR che a valle di esso, per il WGS) e il carbonio entrante con il gas naturale.

Tabella 3-5 Dettaglio flussi, impianto tradizionale senza cattura, T=1050 °C, S/C=1,5; ; riferimento: H₂ in uscita=300000 Nm³/h

Stream	T °C	P bar	m kg/s	M kmol/s	LHV flow MW	Molar composition, %								
						Ar	CH4	CO	CO2	C2+	H2	H2O	N2	O2
1	15,0	70,0	26,009	1,4406	1209,0	0,00	89,00	0,00	2,00	8,11	0,00	0,00	0,89	0,00
2	222,6	42,0	26,069	1,4706	1216,2	0,00	87,11	0,00	1,96	8,03	2,04	0,00	0,87	0,00
3	365,0	38,2	26,069	1,4706	1216,2	0,00	87,11	0,00	1,96	8,03	2,04	0,00	0,87	0,00
4	490,0	36,6	68,391	3,8197	1216,2	0,00	33,54	0,00	0,75	3,09	0,79	61,50	0,34	0,00
5	452,2	35,6	68,391	4,0028	1222,6	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,39	54,16	0,32	0,00
6	620,0	35,1	68,391	4,0028	1222,6	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,39	54,16	0,32	0,00
7	180,0	40,0	29,707	0,9235		3,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,91	95,00
8	1050,0	32,7	98,098	6,9070	1080,7	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
9	926,6	32,3	98,098	6,9070	1080,7	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
10	676,9	31,9	98,098	6,9070	1080,7	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
11	330,0	31,7	100,504	7,0406	1080,7	0,41	0,24	16,01	6,00	0,00	43,92	33,00	0,43	0,00
12	450,2	31,3	100,504	7,0406	1049,9	0,41	0,24	5,35	16,66	0,00	54,58	22,34	0,43	0,00
13	404,6	31,0	100,504	7,0406	1049,9	0,41	0,24	5,35	16,66	0,00	54,58	22,34	0,43	0,00
14	384,1	30,7	100,504	7,0406	1049,9	0,41	0,24	5,35	16,66	0,00	54,58	22,34	0,43	0,00
15	195,0	30,2	100,504	7,0406	1049,9	0,41	0,24	5,35	16,66	0,00	54,58	22,34	0,43	0,00
16	249,6	29,9	100,504	7,0406	1036,8	0,41	0,24	0,78	21,22	0,00	59,15	17,77	0,43	0,00
17	193,5	29,7	100,504	7,0406	1036,8	0,41	0,24	0,78	21,22	0,00	59,15	17,77	0,43	0,00
18	30,0	29,2	78,113	5,7979	1036,7	0,49	0,29	0,95	25,77	0,00	71,83	0,15	0,53	0,00
19	30,0	1,3	70,557	2,0499	129,8	1,39	0,81	2,69	72,89	0,00	20,32	0,41	1,48	0,00
20	30,0	29,0	7,495	3,7180	899,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
21	58,9	42,0	0,060	0,0300	7,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
22	140,7	1,07	44,447	1,5406		0,92	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	1,03	77,28	20,73
23	1007,6	0,98	115,007	3,3546		1,27	0,00	0,00	46,70	0,00	0,00	14,13	36,40	1,50
24	119,2	1,01	115,007	3,3546		1,27	0,00	0,00	46,70	0,00	0,00	14,13	36,40	1,50
25	306,0	100,0	58,994	3,2745		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
26	485,0	92,0	62,601	3,4748		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
27	485,0	92,0	43,888	2,4361		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
28	367,7	40,0	42,319	2,3490		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
29	367,7	40,0	2,408	0,1336		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
30	165,0	6,0	2,679	0,1487		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
31	167,3	6,0	63,618	3,5312		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

Tabella 3-6 Caratteristiche ATR=1050, senza cattura

S/C	S/C totale	η H2 %	Q vap [MWth]	P el netta [MWel]	η eq %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]
1	1,51	74,06	142,3	11,1	86,73	66,62
1,5	1,58	74,36	134,77	9	86,14	67,07
2	2	74,5	111,31	4,8	86,64	69,08

Come si può osservare, nonostante la produzione di CO₂ rimanga costante (circa 69 kg/s), le emissioni equivalenti variano a seconda del rapporto S/C: infatti esse vengono calcolate tenendo conto del gas naturale che sarebbe necessario utilizzare per produrre una pari potenza termica ed elettrica. Poiché dunque queste due caratteristiche diminuiscono al crescere del rapporto Steam-to-Carbon, ϵ aumenterà con esso.

Similarmente il rendimento equivalente cresce al diminuire della quantità di vapore iniettato: la produzione di idrogeno, infatti, varia meno rispetto alle esportazioni elettriche e termiche, favorendo un S/C più basso.

Quest'ultima osservazione sottolinea come le maggiori responsabili della composizione finale siano le reazioni di Water Gas Shift: senza queste, infatti, le differenze di produzione di idrogeno sarebbero sensibilmente più elevate, favorendo la configurazione con valori di S/C maggiori (all'uscita dell'ATR si ha circa il 5 % di idrogeno in più tra la prima e la terza configurazione).

Infine è da sottolineare come, nel caso con S/C=2, non sia necessaria l'iniezione aggiuntiva di vapore prima del reattore di WGS di alta temperatura: la percentuale di acqua presente nel syngas è infatti vicina al 38 % (per l'attivazione del catalizzatore è necessario che sia il 33%, ovvero il 50 % delle moli di gas "secco").

3.4.2 Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 950 °C

La seconda variante dell'impianto tradizionale è ottenuta variando la temperatura di uscita dei gas dall'ATR, passando quindi da 1050 °C a 950 °C. questa variazione è eseguita al fine di individuare quale tra i due livelli termici si presti meglio alla conversione e produzione di idrogeno.

L'impiego di una temperatura inferiore incide con diverse modalità sul processo:

- Diminuzione della quantità di ossigeno
- Diminuzione della frazione di gas naturale combusto nell'ATR
- Aumento della quantità di metano al PSA

Le prime due considerazioni sono strettamente legate: essendo il livello termico più basso, il sistema richiederà minor calore per eseguire la reazione, quindi sarà necessario bruciare meno CH_4 , richiedendo una minor portata di ossigeno all'ASU, alleggerendo dunque la richiesta di potenza di quest'ultimo. La richiesta elettrica cala dunque del 12 %.

Tabella 3-7 Richiesta elettrica e Potenza netta dei casi tradizionali con S/C=1,5

T out ATR [°C]	Consumi ciclo O₂ [MW_{el}]	P_{el} netta [MW_{el}]
1050	31,16	9
950	27,9	15,7

Osservando la Tabella 3-7 è possibile notare il forte guadagno in termini di esportazione elettrica della nuova configurazione (+42 %), che non può essere attribuito esclusivamente al minor consumo di ASU e compressore dell'idrogeno.

Poiché la pompa dell'acqua liquida e il compressore dell'idrogeno hanno un'incidenza molto limitata, la spiegazione è da ricercarsi prevalentemente nella produzione elettrica ottenuta dalle turbine a vapore, che, infatti, cresce di circa 3,6 MW (ca. 9 %).

L'aumento nella produzione di vapore è allocato nella caldaia di combustione del purge gas, il quale, visto il contenuto relativamente elevato di metano non convertito (oltre il 4 % contro lo 0,8 % del caso a T=1050 °C), presenta un PCI superiore ai 2,6 MJ/kg. La combustione produce 328 kW termici, che consentono al produzione di oltre 62 kg/s di vapore: la caldaia del caso a 1050 °C ne produceva circa 42.

Inoltre è importante evidenziare il minor rapporto S/C globale (ottenuto considerando anche l'iniezione di vapore a monte del WGS di alta temperatura): poiché la frazione di acqua che non reagisce è maggiore, è necessario meno vapore per raggiungere l'opportuno rapporto Steam-to-Dry gas (S/dry), consentendo una maggior potenza alla turbina di media pressione.

La produzione di idrogeno è inferiore del 2,3 %: poiché la differenza tra i rendimenti di conversione η_{H_2} è molto simile (1,7 %), è possibile imputare il calo al minor avanzamento della reazione di steam reforming nell'ATR; le reazioni di shift, invece, hanno comportamento simile, con una minore attività del reattore di alta temperatura compensata da una maggiore in quello di bassa: la quantità di CO_2 asportata dal syngas nel PSA è leggermente inferiore.

Per quanto riguarda rendimento equivalente ed emissioni equivalenti di anidride carbonica, i risultati sono praticamente gli stessi: la minor produzione di

idrogeno è dunque pienamente compensata dalle maggiori produzioni elettriche e termiche (il vapore esportato aumenta), come possibile osservare in Tabella 3-8.

Tabella 3-8 Rendimenti di produzione dell'idrogeno ed equivalenti, emissioni e potenza termica, casi tradizionali con S/C=1,5

T out ATR [°C]	η H2 %	η eq %	ε [gCO₂/MJ PCIH₂]	Q vap [MW_{th}]
1050	74,36	86,14	67,07	134,8
950	72,68	86,13	67,08	145,6

Le due configurazioni, dunque, si equivalgono, in prima analisi, dal punto di vista ambientale ed economico: le maggiori esportazioni sono pagate dalla necessità di un maggior consumo di gas naturale per ottenere la medesima portata di H₂.

L'adozione di un rapporto S/C pari a 1 comporta una sensibile diminuzione della produzione di idrogeno (circa il 6 %), ancora una volta imputabile per la maggior parte alla conversione nell'ATR. Tuttavia la maggior percentuale di metano consente un'interessante produzione di vapore in caldaia, che, accompagnata a minori consumi della filiera di produzione dell'ossigeno, raddoppia l'esportazione elettrica rispetto al caso a 1050 °C e l'aumenta del 50 % rispetto al caso con S/C=1,5 e 950 °C.

Tabella 3-9 Potenza termica esportata e Potenza netta dei casi tradizionali con S/C=1

T out ATR [°C]	S/C totale	Qvap [MW_{th}]	P_{el} netta [MW_{el}]
1050	1,51	142,33	11
950	1,54	192,4	25

Come si può osservare in Tabella 3-9, nonostante un'iniezione di vapore leggermente superiore, è possibile ottenere un guadagno di esportazione pari al 26 %: la caldaia, infatti, sviluppa 435 MW di potenza termica.

Questo caso è quello che più di tutti risente del minor avanzamento della reazione nell'ATR, infatti il metano presente nel syngas presenta valori relativamente elevati, superiore del 70 % rispetto al caso con S/C=1,5.

Per quanto riguarda il rapporto S/C=2, è possibile trarre le medesime

conclusioni: il minor avanzamento nel reattore comporta una minor produzione di idrogeno, ma una più elevata quantità di calore sviluppata in caldaia e, dunque, maggiori quantità di vapore prodotte. Tuttavia il rendimento equivalente aumenta leggermente rispetto al caso a 1050 °C (84,04 %), come per l'S/C=1.

Poiché le differenze non sono sostanziali è possibile considerare equivalenti le due configurazioni (1050 °C e 950 °C): se infatti la produzione di idrogeno è penalizzata nel secondo caso, le esportazioni maggiori consentono di assorbire i costi energetici superiori relativi alla più elevata quantità di gas naturale necessaria.

Queste due configurazioni sono rappresentative della situazione attuale (o tradizionale) relativa alla produzione di idrogeno: si tratta di tecnologie sufficientemente sviluppate che tuttavia è possibile integrare con sistemi più all'avanguardia in un'ottica di abbattimento delle emissioni di anidride carbonica e di maggior efficienza del processo di produzione.

3.5 Impianto tradizionale con cattura della CO₂ mediante MDEA

3.5.1 Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 1050 °C

Al fine di realizzare una cattura selettiva della CO₂ è possibile, come presentato nel paragrafo 2.2.2, utilizzare un processo di assorbimento chimico con MDEA. Per realizzare questo processo è necessario dotare l'impianto di un sistema di cattura e separazione, cui segue una compressione fino a 110 bar dell'anidride carbonica catturata. Lo schema di impianto è osservabile in Figura 3.4.

Il processo avanza come nel caso senza cattura fino all'asportazione del condensato: qui entra nella sezione di cattura da cui escono il flusso di CO₂ da comprimere ed il syngas impoverito di anidride carbonica, che entra nel PSA. L'adozione di un compressore aggiuntivo per la CO₂ separata, gli ausiliari del processo MDEA e la richiesta termica per rigenerare il solvente diminuiscono la potenza netta dell'impianto, che infatti funziona in assorbimento elettrico.

Inoltre la caldaia per il recupero di calore dai fumi del purge gas bruciato produce circa la medesima quantità di vapore: nonostante, infatti, il potere calorifico del gas estratto dal PSA sia circa 10 volte superiore, la portata di gas entrante al bruciatore è 1/10 di quella entrante nel caso senza cattura, per cui le potenze termiche sviluppate sono le medesime.

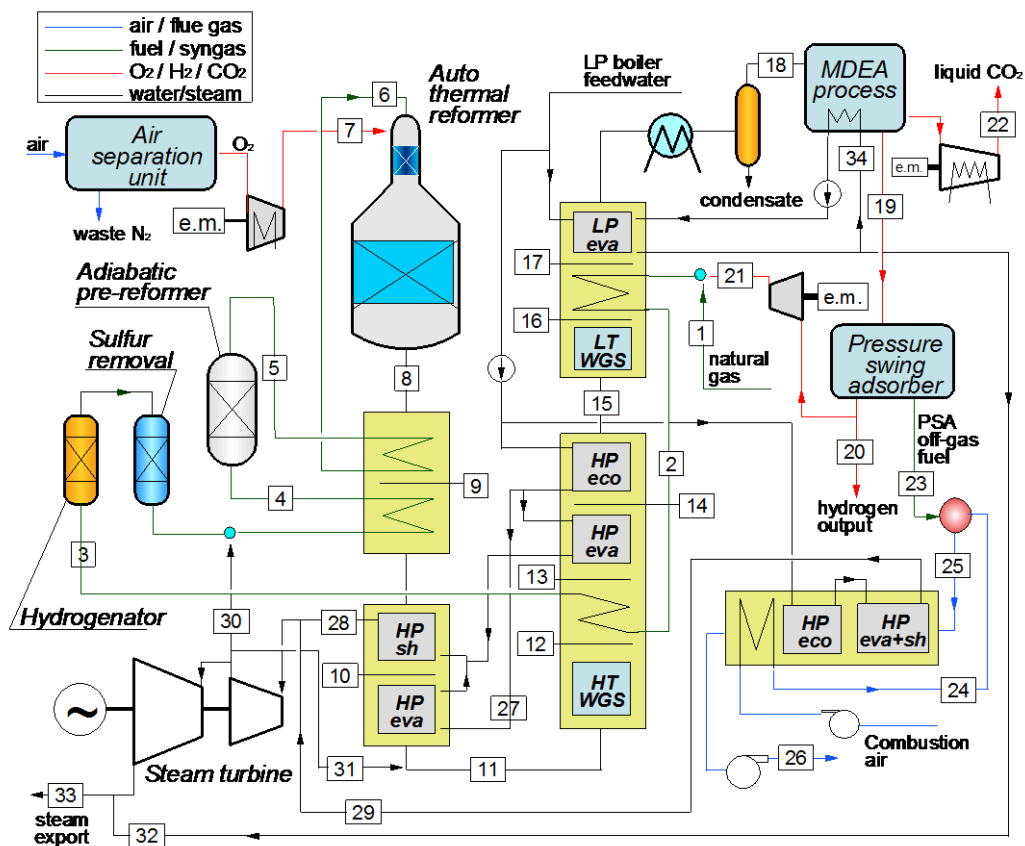


Figura 3.4 Impianto tradizionale con cattura della CO₂

Nella Tabella 3-10 è possibile osservare il confronto in termini di potenze:

Tabella 3-10 Confronto impianti con e senza cattura, 1050 °C e S/C=1,5

	Q _{vap} [MW _{th}]	Consumi sez catt [MW _{el}]	Prod el [Mw _{el}]	Consumi totali [MW _{el}]	P _{el} netta [MW _{el}]
Senza cattura	134,7	0	41,88	32,85	9
Con cattura	96,62	29	43,44	61,8	-18,4

Come si può osservare le differenze in termini di consumi e potenza netta risiedono esclusivamente nella maggiore richiesta necessaria per il processo MDEA; la differenza di vapore esportato, invece, è dovuta all'utilizzo di parte di esso per la rigenerazione delle ammine. Questo processo è alquanto energivoro e

richiede 706 kJ per ogni kg di CO₂ separata, il che porta alla rinuncia di una rilevante frazione di vapore (il 30 % circa del flusso entrante nella turbina a vapore di media pressione).

Poiché l'aggiunta di una sezione di cattura di questo tipo non modifica le dinamiche di produzione di idrogeno, e visti anche i maggiori consumi, il rendimento equivalente presenterà una sensibile diminuzione, passando da oltre l'86 % al 79,4 %.

La variazione del rapporto S/C comporta risultati simili al caso di riferimento: abbassandolo a 1 si ottiene maggior produzione elettrica ed esportazione, mentre fissandolo a 2 è possibile ottenere una maggior quantità di idrogeno. I rendimenti equivalenti rimangono nelle medesime proporzioni (79,9 % per il caso con S/C minore, 77,08 % per il maggiore).

La presenza della sezione di cattura permette lo studio dell'indice SPECCA come ulteriore parametro di merito. L'indice, come detto nel paragrafo 3.3.1, rappresenta la quantità aggiuntiva di energia primaria (entrante con il gas naturale) necessaria per evitare l'emissione di un kg di CO₂: può essere dunque visto come una sorta di "rendimento del processo di cattura". Nella tabella seguente (Tabella 3-11) è possibile osservare la differenza di emissioni e il corrispondente indice SPECCA.

Tabella 3-11 Rendimenti equivalenti, emissioni e SPECCA, casi T=1050 °C

S/C	η_{eq} %	ε [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	SPECCA [MJth/kgCO ₂]
Senza cattura			
1	86,73	66,62	0
1,5	86,14	67,07	0
2	83,64	69,08	0
Con cattura			
1	79,91	7,9	1,67
1,5	79,33	6,77	1,65
2	77,08	5,48	1,6

Come si può osservare, benché la configurazione con S/C=2 presenti il rendimento minore, è quella che permette minori emissioni equivalenti ed indice SPECCA. Le emissioni equivalenti sono, come già detto, calcolate in funzione del consumo di gas naturale equivalente e del rendimento di cattura: nonostante il primo indice sia più elevato rispetto agli altri casi, l'ultima configurazione

Tabella 3-12 Dettaglio flussi, impianto tradizionale con cattura MDEA, T=1050 °C, S/C=1,5; riferimento: H₂ in uscita=300000 Nm³/h

Stream	T °C	P bar	m kg/s	M kmol/s	LHV flow MW	Molar composition, %								
						Ar	CH4	CO	CO2	C2+	H2	H2O	N2	O2
1	15,0	70,0	26,009	1,4406	1209,0	0,00	89,00	0,00	2,00	8,11	0,00	0,00	0,89	0,00
2	222,6	42,0	26,069	1,4706	1216,2	0,00	87,11	0,00	1,96	8,03	2,04	0,00	0,87	0,00
3	365,0	38,2	26,069	1,4706	1216,2	0,00	87,11	0,00	1,96	8,03	2,04	0,00	0,87	0,00
4	490,0	36,6	68,391	3,8197	1216,2	0,00	33,54	0,00	0,75	3,09	0,79	61,50	0,34	0,00
5	452,2	35,6	68,391	4,0028	1222,6	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,39	54,16	0,32	0,00
6	620,0	35,1	68,391	4,0028	1222,6	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,39	54,16	0,32	0,00
7	180,0	40,0	29,707	0,9235		3,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,91	95,00
8	1050,0	32,7	98,098	6,9070	1080,7	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
9	926,6	32,3	98,098	6,9070	1080,7	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
10	676,9	31,9	98,098	6,9070	1080,7	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
11	330,0	31,7	100,504	7,0406	1080,7	0,41	0,24	16,01	6,00	0,00	43,92	33,00	0,43	0,00
12	450,2	31,3	100,504	7,0406	1049,9	0,41	0,24	5,35	16,66	0,00	54,58	22,34	0,43	0,00
13	404,6	31,0	100,504	7,0406	1049,9	0,41	0,24	5,35	16,66	0,00	54,58	22,34	0,43	0,00
14	384,1	30,7	100,504	7,0406	1049,9	0,41	0,24	5,35	16,66	0,00	54,58	22,34	0,43	0,00
15	195,0	30,2	100,504	7,0406	1049,9	0,41	0,24	5,35	16,66	0,00	54,58	22,34	0,43	0,00
16	249,6	29,9	100,504	7,0406	1036,8	0,41	0,24	0,78	21,22	0,00	59,15	17,77	0,43	0,00
17	193,5	29,7	100,504	7,0406	1036,8	0,41	0,24	0,78	21,22	0,00	59,15	17,77	0,43	0,00
18	30,0	29,2	78,115	5,7979	1036,7	0,49	0,29	0,95	25,77	0,00	71,83	0,15	0,53	0,00
19	30,0	29,2	15,641	4,3784	1036,7	0,65	0,38	1,26	1,71	0,00	95,11	0,19	0,70	0,00
20	30,0	29,0	7,495	3,7180	899,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
21	58,9	29,0	0,060	0,0300	7,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
22	30,0	110,0	62,474	1,4195		0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
23	30,0	1,3	8,085	0,6304	129,7	4,53	2,64	8,75	11,85	0,00	66,06	1,35	4,83	0,00
24	142,6	1,07	41,253	1,4299		0,92	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	1,03	77,28	20,73
25	1985,2	0,98	49,339	1,8245		2,29	0,00	0,00	8,05	0,00	0,00	27,43	0,00	62,24
26	74,5	1,01	49,339	1,8245		2,29	0,00	0,00	8,05	0,00	0,00	27,43	0,00	62,24
27	306,0	100,0	3,609	0,2003		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
28	485,0	92,0	62,601	3,4747		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
29	485,0	92,0	46,795	2,5974		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
30	367,7	40,0	42,319	2,3490		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
31	367,7	40,0	2,408	0,1336		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
32	165,0	6,0	2,679	0,1487		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
33	167,3	6,0	45,609	2,5316		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
34	167,3	6,0	20,917	1,1610		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

cattura oltre il 92 % della CO₂ presente nel syngas, contro l'89 % dell'S/C=1 e il 90,6 % del caso a 1,5. Questo maggior rendimento di cattura nasce dalla maggior concentrazione di CO₂ nel syngas, dovuta principalmente ad un miglior avanzamento delle reazioni di conversione nell'ATR: poiché il sistema MDEA cattura il 95 % della CO₂ entrante, nel purge gas ne finirà meno rispetto agli altri casi.

3.5.2 Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 950 °C

I risultati ottenuti abbassando la temperatura dei gas all'uscita dall'ATR a 950 °C in parte rispettano quanto già osservato per i casi a 1050 °C: la sezione di cattura comporta una richiesta di energia elettrica circa doppia, mentre la produzione rimane pressoché la medesima.

I rendimenti di produzione dell'idrogeno sono i medesimi del caso a 1050 °C, mentre quelli di cattura sono più bassi, a causa di una minor presenza di CO₂ nel syngas, dovuta alla minor attività del reattore autotermico: presentando comunque una crescita con lo S/C.

Di seguito, in Tabella 3-13, è possibile osservare i rendimenti di cattura ed equivalente, le emissioni e l'indice SPECCA.

Tabella 3-13 Rendimenti, emissioni e SPECCA, casi T=950 °C

S/C	η_{H_2} %	η_{eq} %	ε [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	SPECCA [MJth/ kgCO ₂]
Senza cattura				
1	0	87,3	66,18	0
1,5	0	86,13	67,08	0
2	0	84,04	68,75	0
Con cattura				
1	82,92	80,46	12,26	1,8
1,5	86,88	81,27	9,33	1,2
2	89,87	77,59	7,54	1,6

È possibile osservare dalla tabella come, a differenza di tutti gli altri casi, esista un ottimo relativo al rendimento equivalente per il caso con S/C=1,5. Confrontando anche i dati relativi al caso a 1050 °C (Tabella 3-11) si può notare come questa (S/C=1,5 e T=950 °C) sia la configurazione più performante per avere una cattura selettiva della CO₂. Nella Figura 3.7 è possibile osservare i diversi andamenti del rendimento equivalente. Le differenze con i casi a 1050 °C, già presenti nelle configurazioni senza cattura, risultano più marcate.

Il massimo si ha per $S/C=1,5$ in quanto l'aumento dell'efficienza di produzione dell' H_2 rispetto al caso con S/C minore bilancia i minori export termico ed elettrico; la configurazione a S/C maggiore è invece comunque penalizzata dall'elevata richiesta interna di vapore (Figura 3.5 e Figura 3.6).

Il caso con $S/C=1,5$ risulta anche conveniente dal punto di vista dell'indice SPECCA: nonostante venga catturata una quantità minore di CO_2 , l'efficienza del processo nella sua interezza consente un dispendio energetico contenuto.

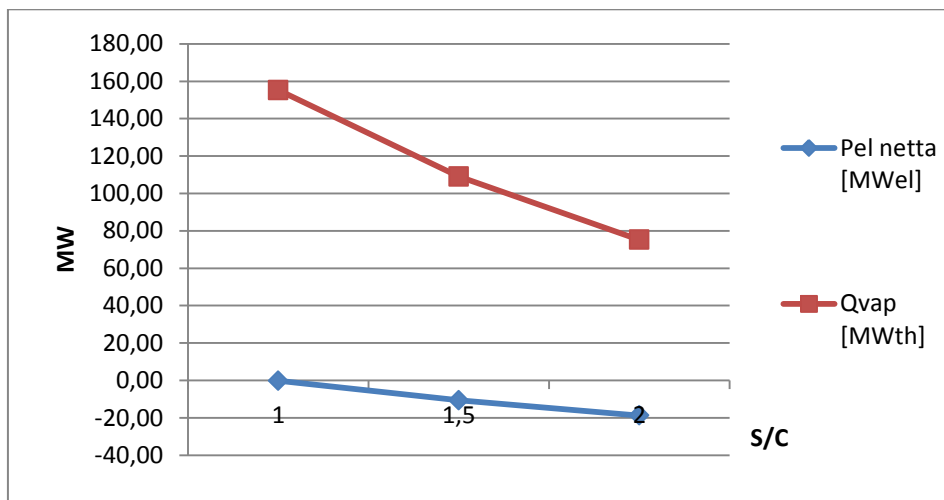


Figura 3.5 Export relativi all'impianto tradizionale con cattura, $T=950\text{ }^\circ\text{C}$

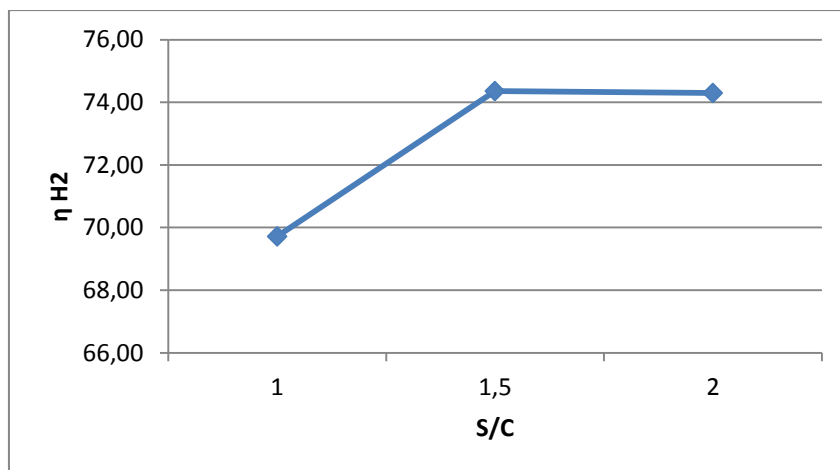


Figura 3.6 Variazione rendimento di produzione dell'idrogeno, impianto tradizionale con cattura, $T=950\text{ }^\circ\text{C}$

Utilizzare un rapporto di questo tipo permette di ottenere il miglior compromesso tra le tre diverse richieste:

- Buona conversione del gas naturale in idrogeno
- Utilizzo di tecniche di cattura selettiva della CO₂
- Elevati rendimenti equivalenti

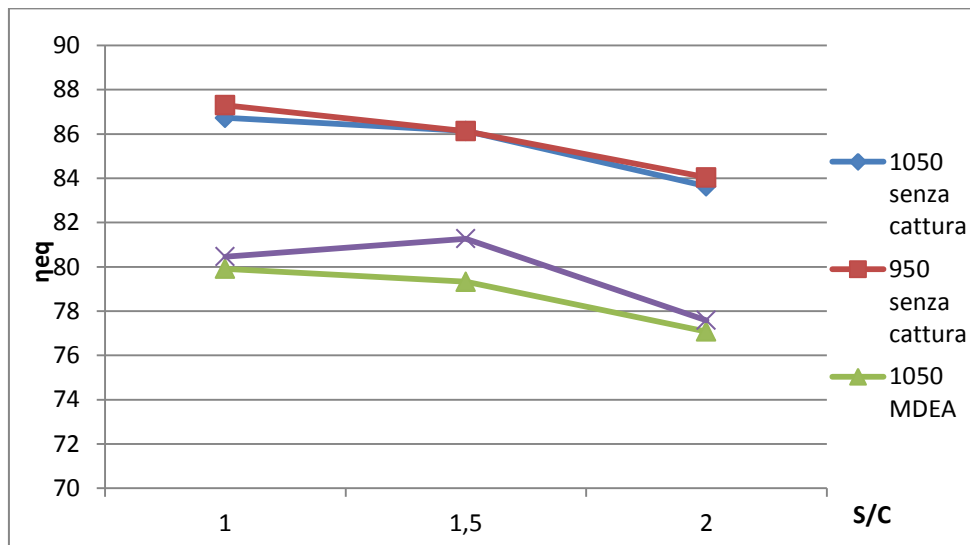


Figura 3.7 Andamenti del η_{eq} per i diversi casi dell'impianto senza membrane

Di seguito, in Figura 3.8, è riportato un grafico riassuntivo dei diversi indici SPECCA.

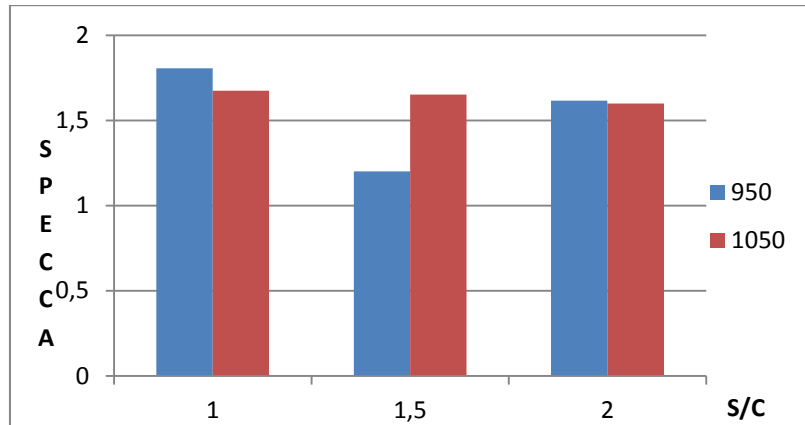


Figura 3.8 Indici SPECCA delle diverse configurazioni senza membrana

In Figura 3.9 è possibile il grafico T-Q relativo alla configurazione con sezione di cattura, $T=1050\text{ °C}$ e $S/C=1,5$ che rappresenta come viene recuperato il calore messo a disposizione dall'impianto: il calore scambiato è adimensionalizzato rispetto al calore entrante associato al gas naturale. Il livello termico più elevato è associato ai gas combusti nella caldaia del purge.

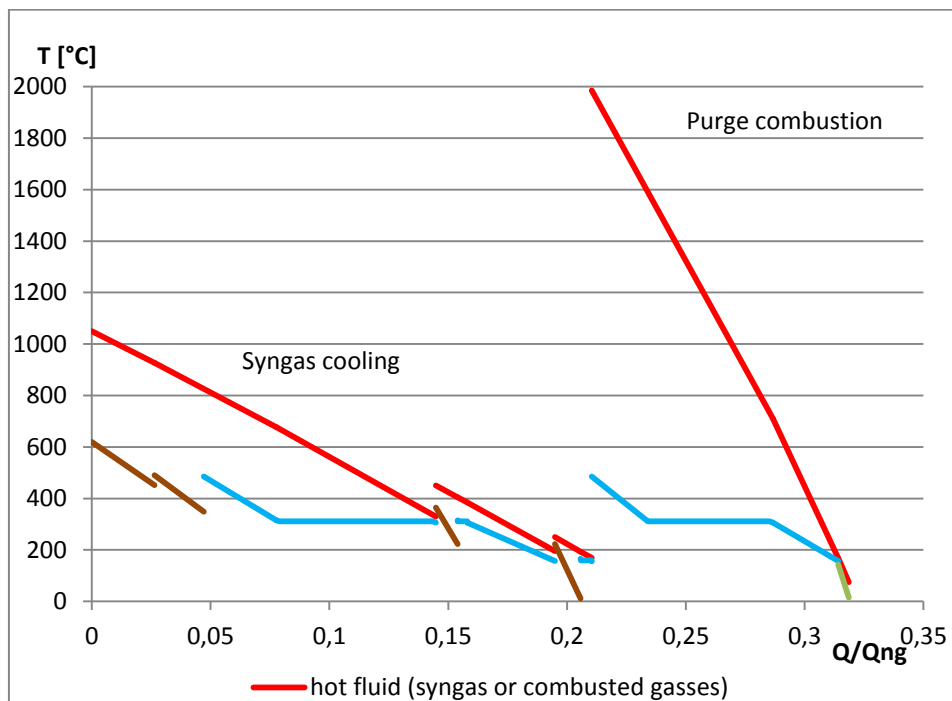


Figura 3.9 T-Q dell'impianto tradizionale con sezione di cattura, $T=1050\text{ °C}$, $S/C=1,5$

Come è possibile osservare in Figura 3.10, che rappresenta il grafico T-Q cumulato, il calore è ben recuperato nell'impianto: i livelli termici maggiori sono associati alla produzione di vapore in alta temperatura o nel preriscaldamento della carica. La produzione di bassa pressione, invece, viene eseguita laddove non sia possibile un diverso sfruttamento del calore disponibile (ad esempio a valle dello shift di bassa temperatura).

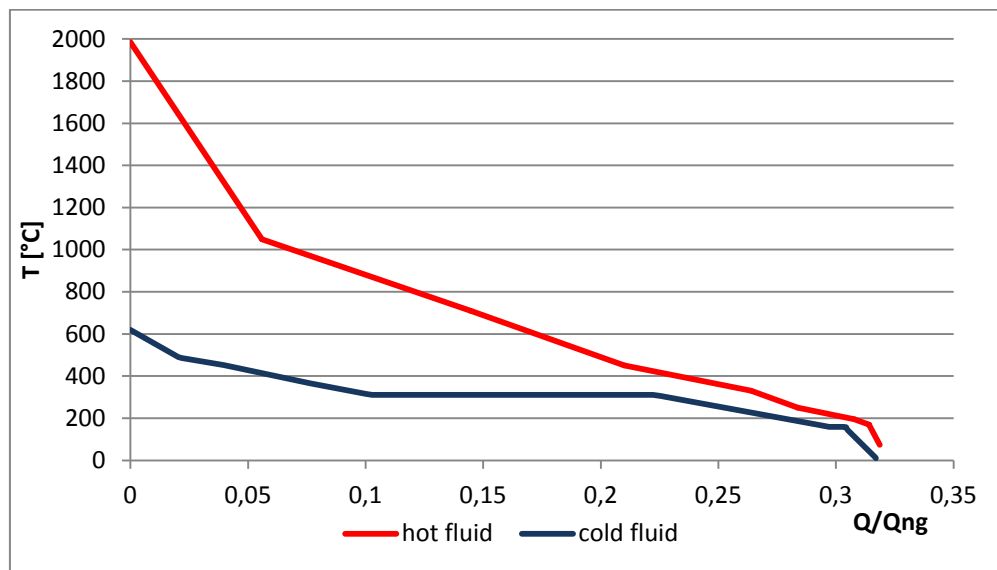


Figura 3.10 Grafico T-Q cumulato, impianto tradizionale con sezione di cattura, $T=1050^{\circ}\text{C}$, $S/C=1,5$

Capitolo 4 Impianti con membrane a separazione di Idrogeno e Ossigeno

Di seguito vengono riportati i diversi impianti dotati di membrane: saranno presenti impianti con sole membrane a ossigeno o idrogeno e una tipologia che invece le presenta entrambe.

4.1 Analisi sensibilità sulle membrane HTM

Prima di presentare le diverse configurazioni impiantistiche dotate di membrana a separazione di idrogeno, si è voluta effettuare un'analisi di sensibilità per determinare l'accoppiamento migliore tra temperatura di uscita dalla membrana HTM e grado di separazione della stessa. Inoltre si è voluto verificare come variano alcune caratteristiche dei flussi al variare dello S/C, impostando la temperatura di uscita dall'ATR a 700 °C, ovvero la minima temperatura di funzionamento della membrana, utilizzata per massimizzare l'effetto del WGS. Verrà utilizzato, inoltre, l'indice HRF (H₂ Recovery Factor) che rappresenta la quantità di idrogeno separata in membrana rispetto al totale dell'idrogeno equivalente entrante, così definito:

$$H_{2,eq} = \dot{M}_{H_2} + \dot{M}_{CO} + 4 \cdot \dot{M}_{CH_4} \quad (4.1)$$

Non esistendo il componente "membrana" in GS, si è scelto di modellarlo con una coppia di mixer reattivi: nel primo avviene la reazione completa di CO e CH₄, mentre nel secondo è ristabilito equilibrio chimico; a valle dei mixer è presente uno splitter e quindi uno scambiatore di calore reattivo che consente di restituire due flussi isotermi e all'equilibrio nelle condizioni di uscita. Di seguito è riportata l'illustrazione della modellazione:

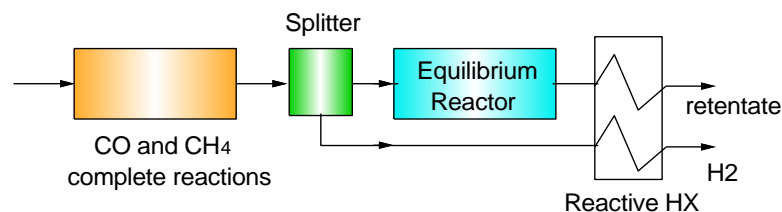


Figura 4.1 Modellazione membrana HTM in GS

4.1.1 Variazione delle Temperature di uscita dall'HTM e del grado di separazione

Si è simulato un impianto semplificato dotato di membrana, utilizzando quattro diverse temperature di uscita (700, 750, 800 e 850 °C) e tre diverse percentuali di separazione dell'idrogeno (85, 90 e 95 %).

Le diverse temperature incidono sull'avanzamento delle reazioni di steam reforming e, soprattutto, di shift: idealmente, a temperature più basse aumenta la conversione di H₂O e CO in CO₂ e H₂.

La bontà dell'accoppiamento è stata valutata in funzione della pressione parziale dell'idrogeno sul lato retentato: una maggiore pressione parziale consente una maggiore differenza di pressione tra i due lati (la driving force del processo che avviene in membrana), permettendo l'utilizzo di una superficie inferiore.

L'obiettivo non è stato dunque determinare quale configurazione abbia la miglior resa in termini di portata di idrogeno ottenuta (ricordando che a valle della membrana si possono trovare un reattore di shift e un PSA che alterano il risultato ottenuto da un'analisi della sola membrana), ma con quale è possibile utilizzare una maggiore differenza di pressione.

Anche per questa analisi si sono considerate le due temperature operative a 1050 °C e 950 °C e i tre valori del rapporto S/C (1, 1,5 e 2).

Le tre tabelle rappresentate in Figura 4.2 rappresentano gli andamenti delle pressioni parziali in funzione di temperature e gradi di separazione, per ogni S/C considerato e per una temperatura di uscita dal syngas dall'ATR pari a 1050 °C.

Fissate le condizioni in ingresso e l'HRF, la pressione sul lato permeato è determinata mediante un trade-off economico tra i consumi di compressione (che aumentano al diminuire della pressione) e i costi della membrana, crescenti con la superficie. Tuttavia è opportuno fissare una pressione minima pari al valore atmosferico onde evitare problemi di infiltrazioni d'aria nelle tubature.

L'aumento dell'HRF comporta maggiori superfici di membrana, ma consente un maggior avanzamento delle reazioni di shift, in quanto sul lato retentato si ha un ambiente molto povero di idrogeno e dunque la reazione è spostata verso i prodotti. Il maggior avanzamento dello shift comporta:

- Aumento del η_{H_2} se a valle mancano sistemi di separazione dell'idrogeno sul lato retentato (se non c'è la sezione di cattura non vengono posti né lo shift di bassa temperatura, né il PSA, vedere paragrafo 4.2)

- Nel caso sia presente uno shift di bassa temperatura, una maggior percentuale della reazione avviene in membrana e quindi il calore è recuperabile con maggior efficienza.
- Aumento della purezza della CO₂, importante se si utilizza un sistema di cattura criogenico.

L'andamento delle curve è, in tutti i casi, decrescente con l'aumento della temperatura per via del minor avanzamento delle reazioni di shift in membrana, che comporta una minor produzione di idrogeno.

L'adozione di un grado di separazione dell'idrogeno pari all'85 % della portata entrante col syngas permette di minimizzare le superfici del reattore membranato, specialmente se si opera a temperature intorno ai 700 °C. La configurazione migliore, da questo punto di vista, risulta quella con S/C pari a 1,5, come si vede nella Figura 4.3: essa è infatti un buon compromesso tra un elevato grado di avanzamento delle reazioni (tipico dei casi a S/C più elevato) e l'effetto di diluizione dovuto alle elevate concentrazioni del vapore.

La massima pressione parziale risulta essere circa 3,8 bar.

Tuttavia la resa di idrogeno all'uscita, a parità di gas naturale in ingresso, risulterebbe penalizzata dal contenuto grado di separazione. La differenza tra i valori di pressione parziale di impianti con medesimo S/C e temperatura, infatti, è legata alla differenza di percentuale di idrogeno contenuta nel retentato: poiché la quantità prodotta è la medesima, significa che tra i casi a separazione pari all'85 % e quelli al 95 % c'è una differenza di concentrazione tra i 6 e i 7 punti percentuali, il che significa circa 0,25/0,3 kg di idrogeno esportato in meno ogni 10 kg di gas naturale introdotto.

Un buon compromesso è dunque rappresentato da un grado di separazione del 90 %, che permette buone rese e pressioni parziali del lato retentato superiori al livello atmosferico. La scelta della temperatura dovrebbe ricadere, quando possibile, sui livelli termici più bassi: la condizione migliore sarebbe una membrana funzionante a temperatura costante pari a 700 °C, cui si può tendere utilizzando una membrana non adiabatica o, in alternativa, installando più membrane adiabatiche con raffreddamento o riscaldamento intermedio.

L'analisi a 950 °C ha evidenziato i medesimi risultati, con pressioni parziali leggermente superiori.

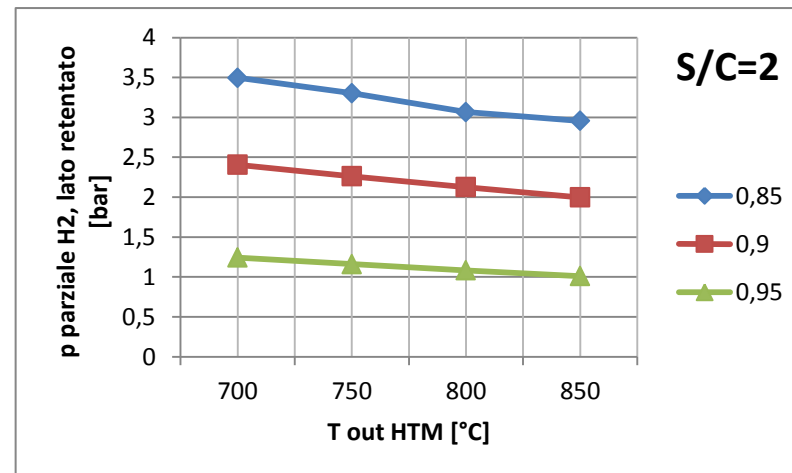
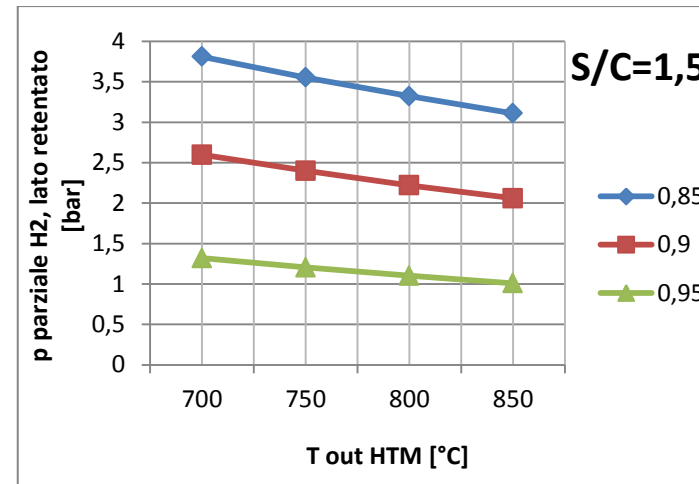
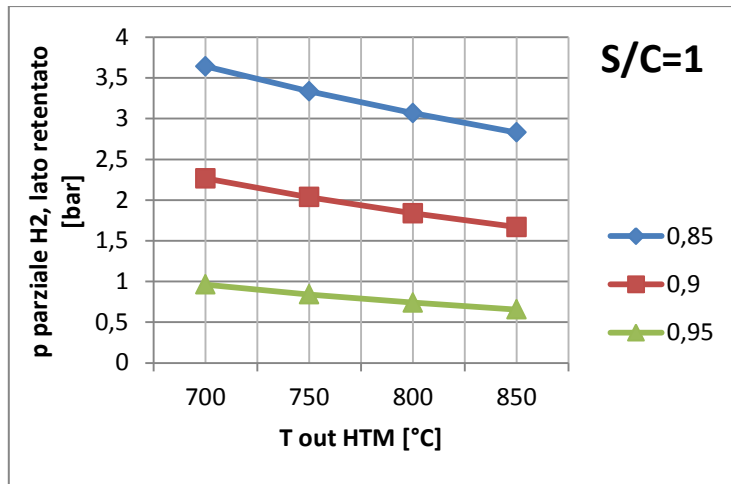


Figura 4.2 Grafici pressioni parziali retentato, per diversi S/C, T=1050 °C

In Figura 4.3 è possibile osservare il grafico relativo alla variazione della pressione parziale dell'idrogeno sul lato retentato in funzione del valore di S/C.

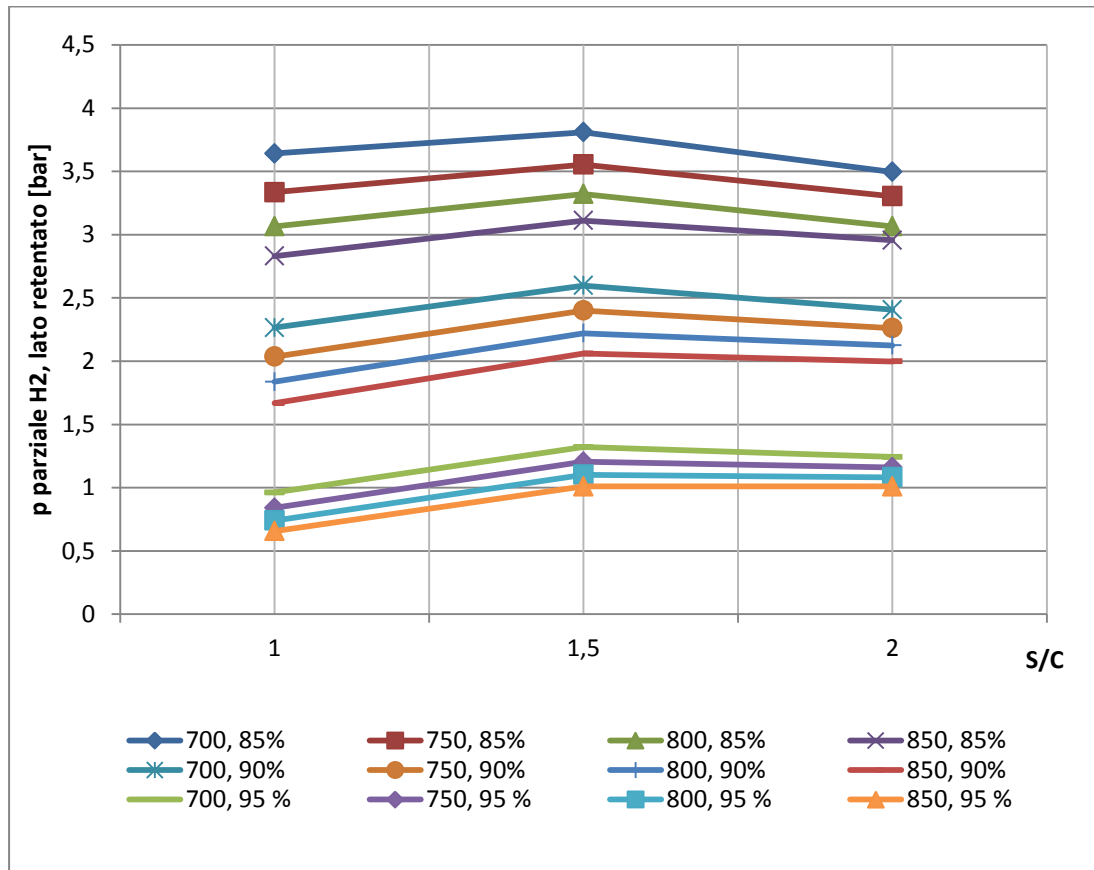


Figura 4.3 Pressioni parziali dei casi analizzati, in funzione dell'S/C, T=1050 °C

In relazione ai risultati presentati si è voluta monitorare la purezza della CO₂ ottenuta (calcolata considerando una piena ossidazione delle specie carboniose a valle della membrana attraverso una reazione di Water Gas Shift): una maggiore concentrazione di anidride carbonica, infatti, ne favorisce la cattura. Per eseguire questa analisi si sono considerate le configurazioni, relative al caso a 1050 °C, con temperatura di uscita fissata a 700 °C e grado di separazione del 90 %, calcolando la percentuale di CO₂ presente nel retentato secco.

I risultati, riportati in Figura 4.4, presentano una maggior purezza per il caso con S/C maggiore, sebbene molto lieve: questo risultato è dovuto alla maggiore ossidazione nell'ATR all'aumentare del rapporto S/C, causa della maggior quantità di ossigeno inviata all'ATR.

È possibile osservare, inoltre, come la purezza cresca all'aumentare dell'HRF: un grado di separazione almeno pari al 90 % consente l'utilizzo di una separazione criogenica, ma la scelta di operare con HRF=90% sembra ragionevole considerando buoni recuperi di H₂, possibilità di fare una cattura criogenica della CO₂ e l'utilizzo di ragionevoli estensioni di superficie della membrana.

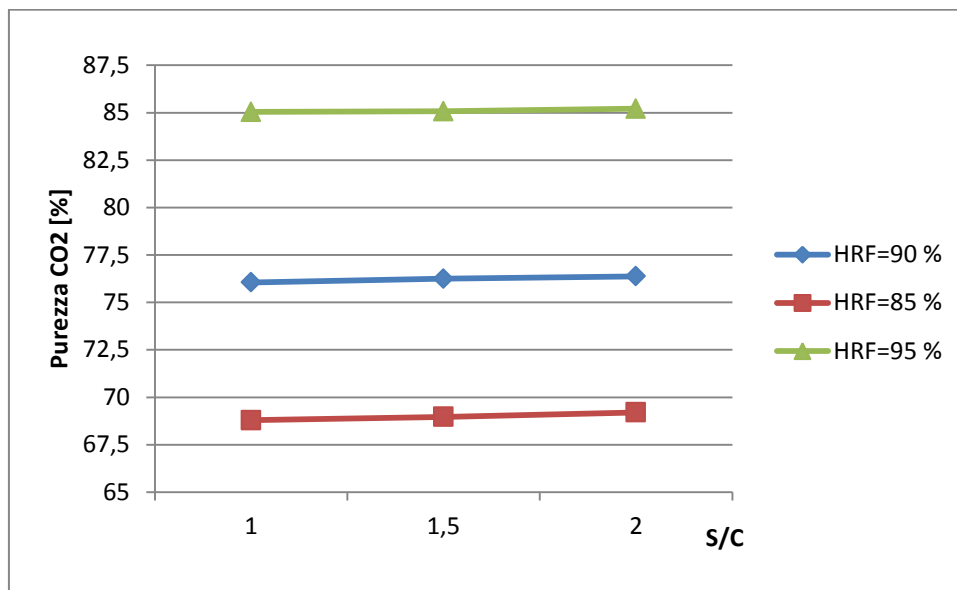


Figura 4.4 Grafico relativo al grado di purezza della CO₂, T uscita HTM=700 °C, HRF=90 %, T uscita ATR=1050 °C

Le differenze sono comunque contenute e, nel passaggio da S/C=1 a S/C=2, la purezza della CO₂ nel flusso cresce solo dello 0,3 %.

4.1.2 Temperatura di uscita dall'HTM a 700 °C

Utilizzando impianti semplificati come nel caso precedente, si è voluto osservare la variazione di alcuni parametri in funzione del diverso rapporto S/C, fissando la temperatura di uscita dalla membrana a 700 °C: in maniera differente rispetto all'analisi condotta sopra, la temperatura dell'ATR è stata imposta al valore minimo tale da garantire i 700 °C in uscita. La carica pre-reformata, che entra nel reattore a 620 °C, esce a temperature comprese vicine agli 840 °C ed è immesso in membrana senza previo raffreddamento: questo può essere effettuato con un ATR operante a temperature più basse rispetto ai reattori

convenzionali, oppure utilizzando un “quenck chimico” a valle del reattore, miscelando il syngas con del gas naturale e introducendo un reformer aggiuntivo per riformare il gas naturale contenuto nella miscela ottenuta. L’obiettivo è cercare di far svolgere una parte maggiore del processo di conversione all’interno della membrana che, come si vedrà, presenta una migliore efficienza, diminuendo inoltre la richiesta di ossigeno fornito dall’ASU.

Il grado di separazione è fissato al 90 %, mentre i valori di S/C utilizzati sono stati 1,3, 1,5, 2 e 2,5: non è stato possibile scendere sotto il valore 1,3 a causa della poca disponibilità di H₂O per le reazioni.

Viene inoltre fissato l’ingresso di gas naturale a 10 kg/s, miscelato con 0,024 kg/s di H₂ (condizioni tipiche ricavate dalla simulazione d’impianto).

La pressione parziale dell’idrogeno nel retentato all’uscita dalla membrana presenta un massimo per un rapporto S/C=2: come si può osservare in Figura 4.5, il contenuto di H₂ cresce con la quantità di vapore immesso a monte dell’ATR, a causa della maggiore produzione nel reattore e in membrana. Tuttavia, oltre il valore di S/C pari a 2, aumenta l’effetto di diluizione: la maggior quantità di vapore non reagito comporta una diminuzione della concentrazione di H₂.

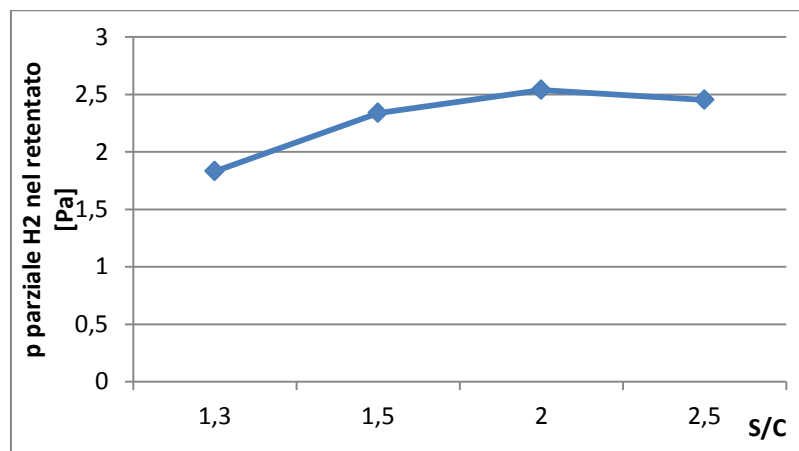


Figura 4.5 Grafico della pressione parziale idrogeno sul lato retentato all’uscita dalla membrana

Il rendimento di conversione η_{H_2} (Figura 4.6), invece, presenta un massimo per S/C=1,5: questo dato coincide, oltre che con la massima produzione di idrogeno, anche con il minor consumo di ossigeno. La conversione avviene in maniera significativa nella più efficiente membrana, consentendo di spingere la produzione di H₂ a livelli maggiori rispetto all’ATR, anche con un minor

eccesso di reagenti. Il caso con $S/C=1,5$ rappresenta dunque un'ottima soluzione di compromesso tra un buon avanzamento nel reattore autotermico e in membrana (nel caso con $S/C=1,3$ il primo raggiunge livelli troppo bassi, se aumenta il vapore immesso, invece, il contributo dell'HTM diminuisce). In ogni caso le variazioni ottenute sono di modesta entità.

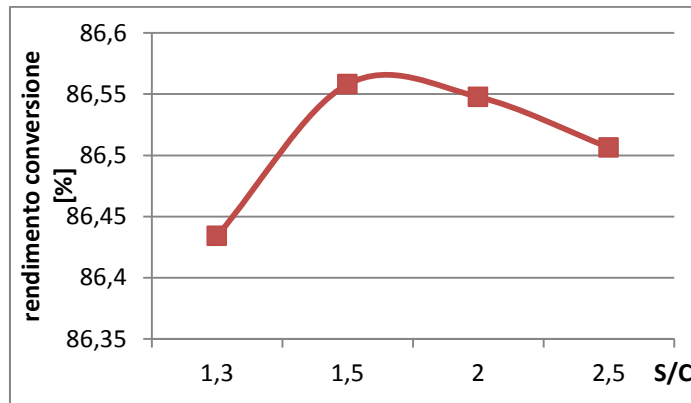


Figura 4.6 Rendimento di conversione η_{H_2}

La minor quantità di ossigeno rispetto a casi con S/C superiore è dovuto alla minor quantità di vapore all'ATR, il quale assorbe calore dalla reazione di ossidazione del metano. È inoltre necessario ossidare una maggior quantità di metano: anche questo incide negativamente sul rendimento di produzione dell' H_2 in quanto l'idrogeno e il carbonio allocati nel CH_4 , durante la combustione, reagiscono diventando H_2O e CO_2 , anziché H_2 e CO , diminuendo il tenore di idrogeno equivalente.

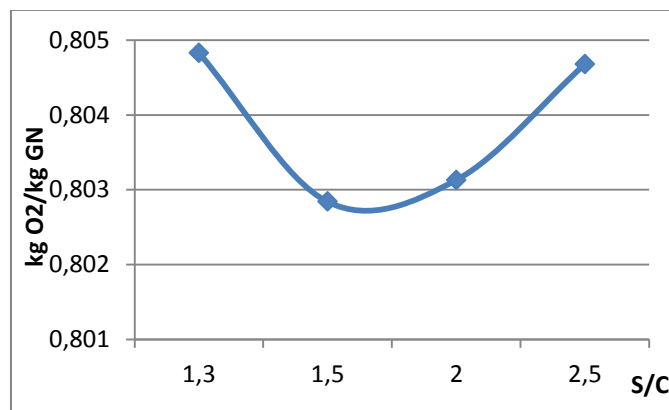


Figura 4.7 Ossigeno utilizzato

Per quanto riguarda il caso con S/C inferiore, l'aumento di richiesta di ossigeno è dovuto alla maggiore temperatura di uscita (Figura 4.8) necessaria a garantire un'uscita dalla membrana a 700 °C: la reazione endotermica di steam reforming interna all'HTM, infatti, ha un avanzamento interno alla stessa maggiore rispetto agli altri casi.

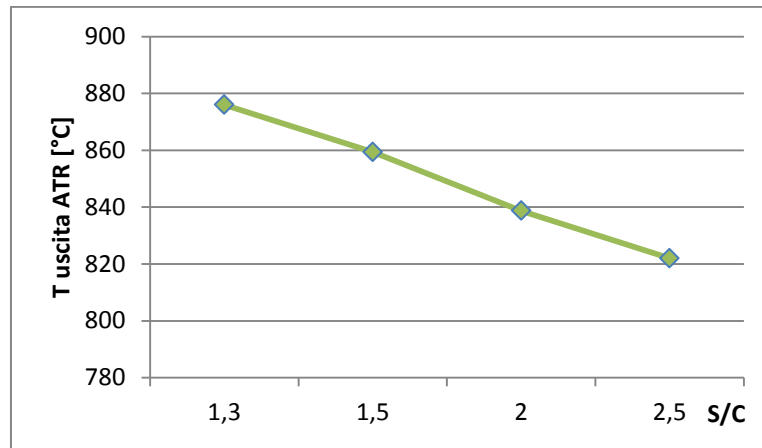


Figura 4.8 Temperature di uscita dall'ATR

I risultati relativi alla concentrazione di idrogeno in ingresso alla membrana (Figura 4.9) sono dovuti, invece, alle minori portate uscenti dall'ATR quando vengono utilizzati bassi rapporti di S/C a causa dell'effetto di diluizione.

Dal punto di vista della membrana, risulta dunque conveniente lavorare con un S/C di 1,5. In seguito si vedrà come la resa e i rendimenti possono invece cambiare se si considera l'intero impianto, in particolar modo nella configurazione con cattura criogenica, dotato di una sezione di shift a valle dell'HTM e di un'ulteriore separazione, ottenuta con un PSA.

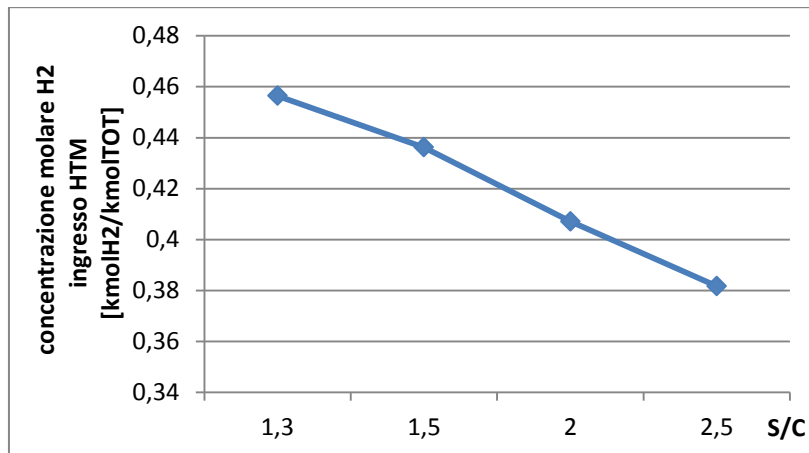


Figura 4.9 Concentrazioni di idrogeno in ingresso membrana

4.2 Stima della superficie della membrana

Si è voluto cercare di effettuare una stima approssimativa della superficie necessaria alla membrana a idrogeno per eseguire la separazione voluta. Per far ciò si è implementata una versione semplificata di impianto in cui si è fissata la temperatura di uscita a 700 °C, con temperatura di uscita dall'ATR minima (il syngas entra direttamente in membrana) ed utilizzando un rapporto S/C di 1,5 e di 2 (le condizioni migliori evidenziate dall'analisi effettuata al paragrafo 4.1.2). Si è voluta realizzare anche un'altra configurazione nella quale il syngas, uscente dal reattore a 950 °C, è raffreddato e inviato in membrana, come nei casi considerati nello sviluppo degli impianti.

Per la valutazione della superficie si è utilizzato un indice "S·K" (1/(s·Pa)), che rappresenta il prodotto tra la superficie specifica della membrana (S, misurata in $m^2/(kmol_{H_2}/s)$) e la sua permeabilità (K), che dipende dai materiali e dalla tecnologia costruttiva della membrana: l'indice può così essere considerato rappresentativo della superficie in quanto le variazioni attese di K sono di piccola entità e dovute alla temperatura variabile lungo la membrana. In questo modo è dunque possibile eseguire una valutazione della superficie senza conoscere il valore della permeabilità, e tale valutazione assume un carattere universale per le membrane ioniche.

La formula per il calcolo dell'indice di superficie è stata la seguente:

$$S \cdot K = 1/\ln\left(\frac{p_{H_2}^f}{p_{H_2}^p}\right) \quad (4. 2)$$

Nella formula (4. 2) l'apice "f" rappresenta il lato di alimentazione, mentre l'apice "p" quello permeato. La pressione parziale locale sul lato di alimentazione è stata stimata per diversi gradi di separazione.

La modellazione GS è stata eseguita ipotizzando un'uscita dell'idrogeno a 700 °C, una condizione di equilibrio chimico per il retentato e imponendo diversi valori crescenti di HRF.

Al crescere della frazione separata, la pressione parziale diminuisce, rendendo più difficoltoso l'avanzamento della separazione stessa, come illustrato nella Figura 4.10.

È possibile anche vedere, in Figura 4.11, come i valori delle superfici necessarie per separare una data quantità di idrogeno crescano con l'avanzamento della separazione e con la pressione sul lato permeato: fissata la pressione sul lato retentato, la driving force diminuirà, richiedendo, per un medesimo grado di separazione, una maggiore superficie. Tra le differenti configurazioni, a parità di pressione del permeato, è inoltre possibile osservare come gli indici S·K presentino circa lo stesso valore in ingresso: l'elevata driving force è predominante rispetto alle differenze di S/C e temperatura. Questa considerazione vale anche al variare della pressione dell'H₂ separato (gli indici di superficie specifica si attestano su medesimi valori). La maggior difficoltà di separazione, causata dal minor salto di pressione, comporta un aumento della superficie necessaria, come osservabile sia nei grafici della superficie locale (Figura 4.11) che in quello relativo alla superficie cumulata (Figura 4.12), relativa solo ai casi con pressione del permeato atmosferica.

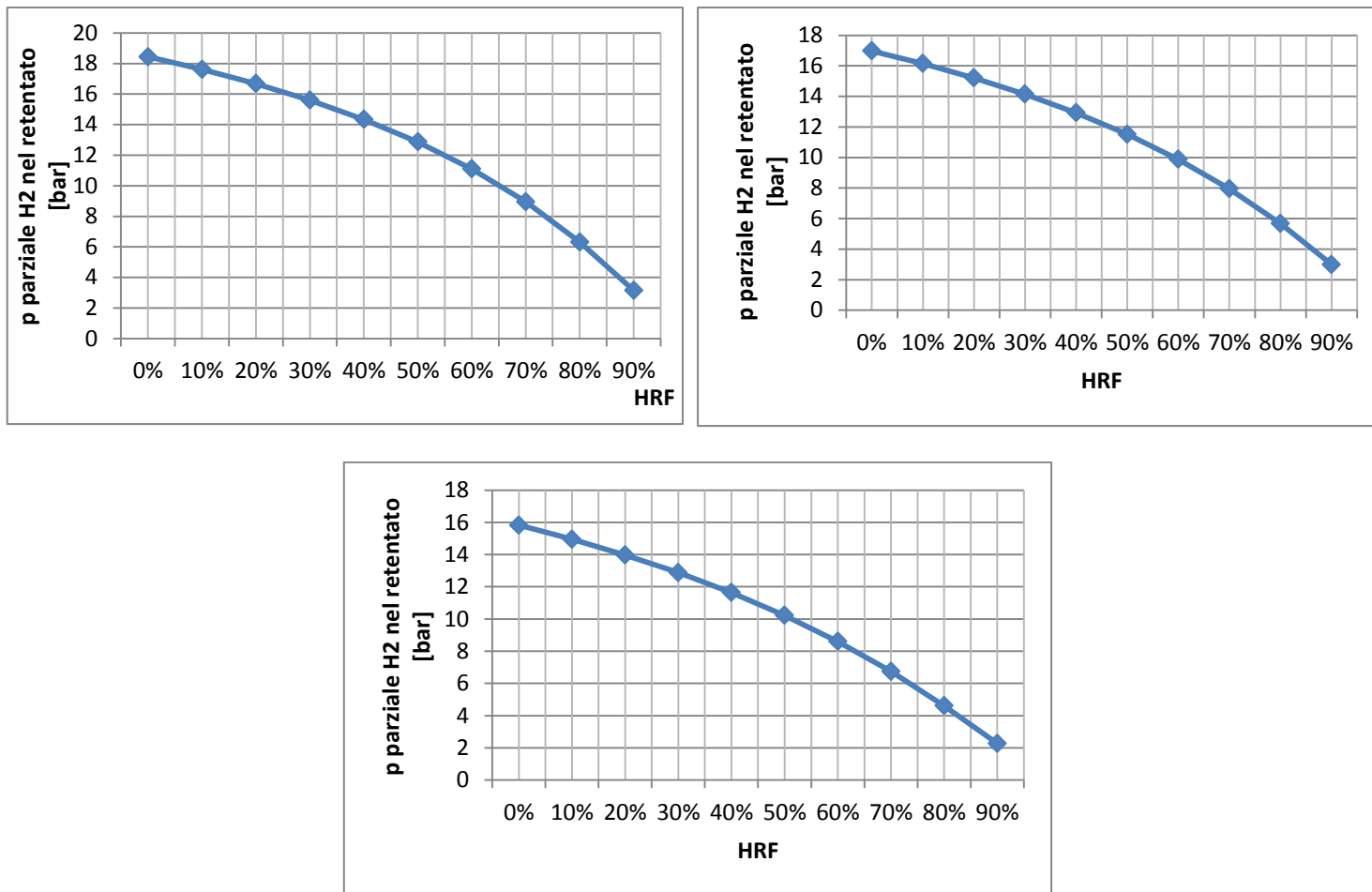


Figura 4.10 Andamento delle pressioni parziali sul lato retentato in funzione dell'HRF per HTM rispettivamente a T=700 °C con S/C=1,5 e 2 e T=950 °C e S/C=1,5

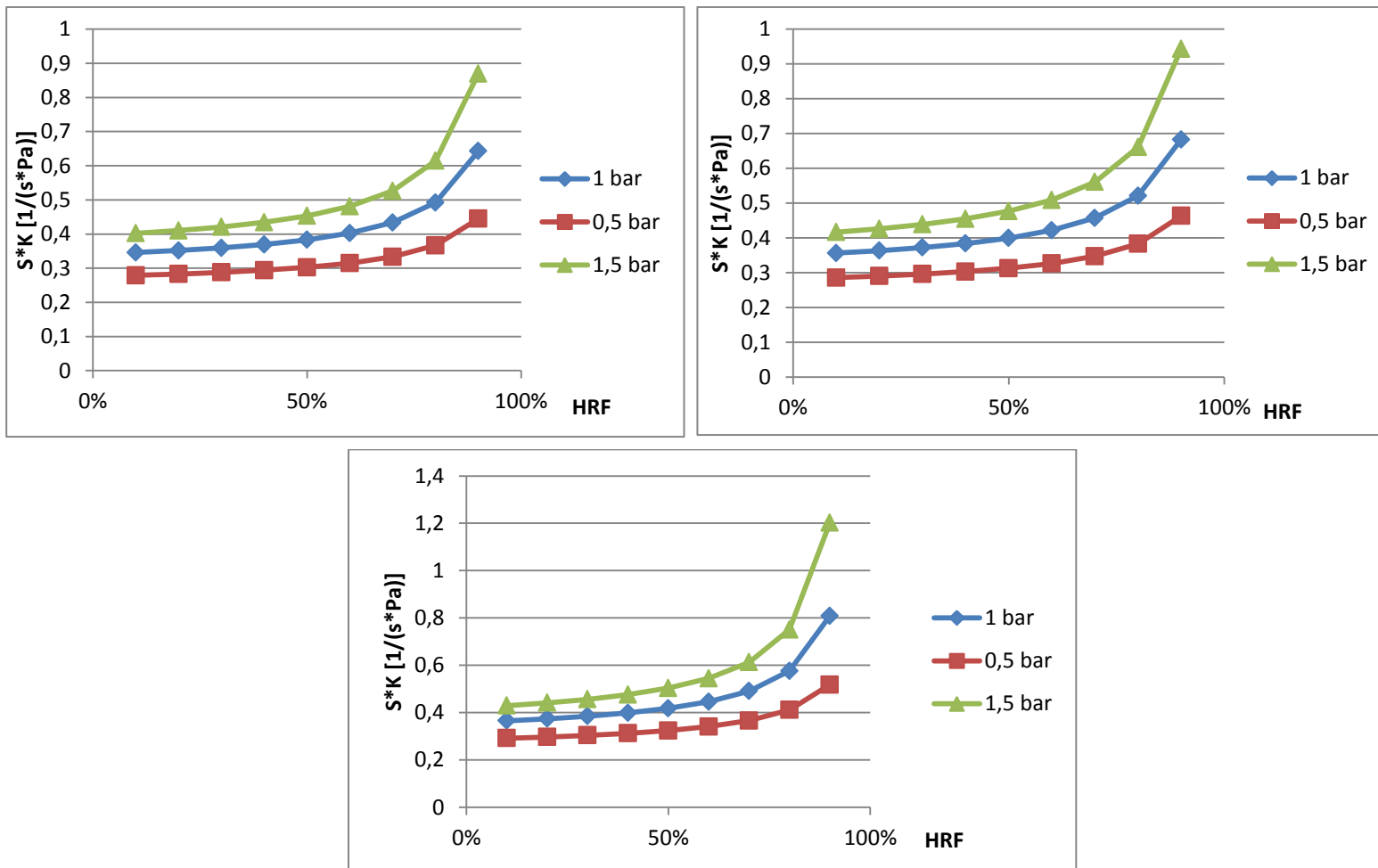


Figura 4.11 Andamento delle superfici locali per diverse pressioni del permeato, rispettivamente per impianti a 700 °C e S/C=1,5 e 2, e per impianto a 950 °C e S/C=1,5

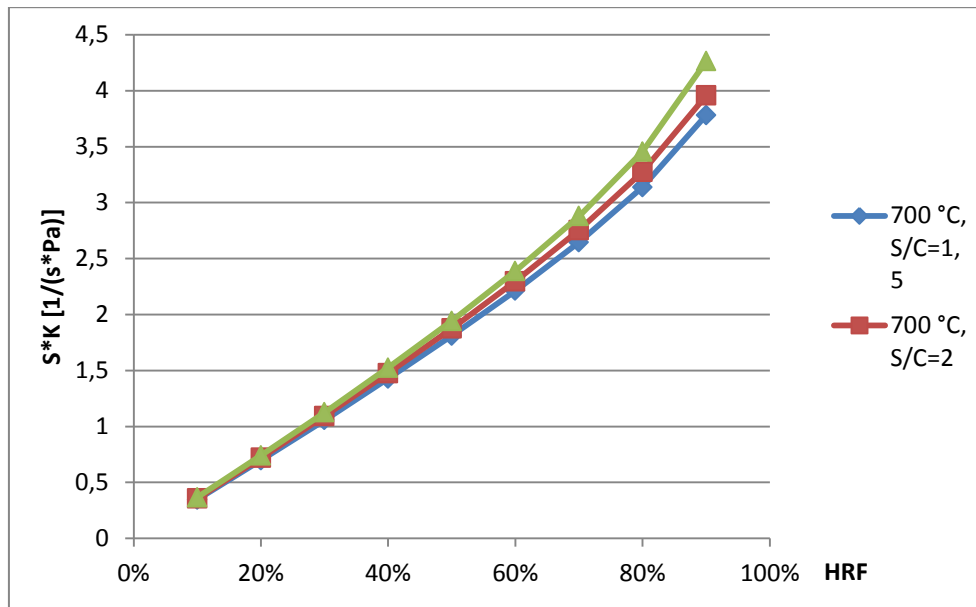


Figura 4.12 Superfici totali HTM , p permeato=1 bar

Come si può osservare, l'andamento è circa lineare nel primo tratto e, man mano che aumenta la frazione separata, la curva aumenta la sua pendenza. Tuttavia le curve presentano valori molto simili fino a circa un HRF dell'80 %, per il quale iniziano a separarsi in maniera decisa: l'indice di superficie maggiore è relativo alle condizioni termiche di uscita dall'ATR maggiori (minor pressione parziale sul retentato), con un aumento di quasi il 13 % rispetto alla superficie della membrana operante a S/C=1,5 e con temperatura di uscita pari a 700 °C.

4.2 Impianto con Membrana a separazione di Idrogeno (HTM), senza cattura di CO₂

La prima tipologia di membrane considerate in questa tesi sono quelle a separazione di idrogeno, chiamate anche HTM e descritte dettagliatamente nel paragrafo 2.3.1. Di seguito verranno proposte le configurazioni senza cattura selettiva di CO₂: si vuole infatti realizzare un confronto con il caso tradizionale senza cattura, per valutare i possibili vantaggi e svantaggi dal punto di vista energetico e di produzione dell'H₂.

La principale differenza con i casi tradizionali riguarda l'assenza del reattore di WGS di alta temperatura, sostituito da un reattore membranato che, oltre a separare l'idrogeno, permette lo svilupparsi della reazione di shift. Come per le configurazioni tradizionali si è scelto di considerare casi con diverso S/C a 1050 e 950 °C.

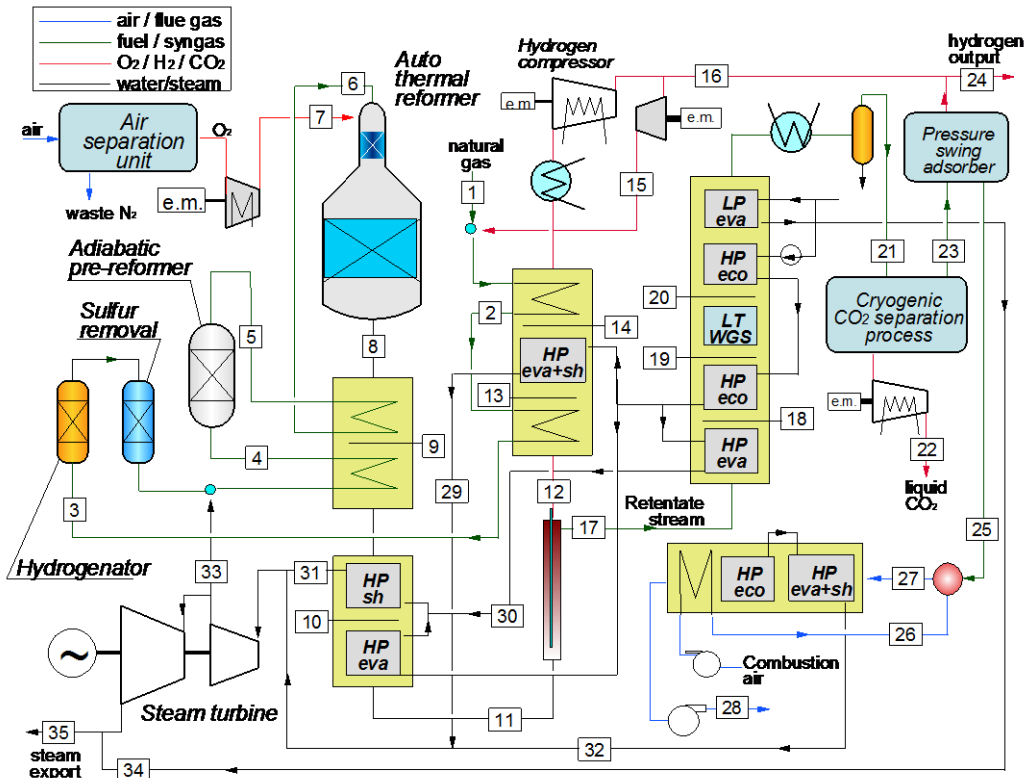


Figura 4.13 Impianto con HTM senza cattura selettiva

La sostituzione dello shift con la membrana comporta la necessità di una maggiore temperatura di ingresso nel reattore: le membrane considerate sono quelle ad alta temperatura (ioniche e alcune ceramiche), la cui temperatura di ingresso viene fissata a 700 °C (flusso11). Questo vincolo consente una minor produzione di vapore nel primo evaporatore a valle dell'ATR. È importante sottolineare come l'HTM, a differenza dei reattori di shift di alta temperatura, non necessiti l'aggiunta di vapore in quanto il catalizzatore è a base di nichel, consentendo di inviare al gruppo di media pressione una maggior percentuale di vapore.

All'uscita dall'HTM si hanno due flussi: uno di idrogeno puro e uno di retentato, alla medesima temperatura (circa 800 °C). Si è assunta una pressione atmosferica per il lato permeato, in base alle considerazioni e ai grafici precedenti (paragrafo 4.1), rimandando a un caso successivo, con pressioni del syngas maggiori, possibili considerazioni sulle prestazioni di un impianto in cui sia fissato il salto di pressione all'uscita dell'HTM. L'utilizzo di un piccolo salto di pressione fa aumentare la superficie della membrana e con essa aumentano anche i costi.

Il flusso di idrogeno caldo è utilizzato per la produzione di vapore surriscaldato e per il preriscaldamento del gas naturale e successivamente è compresso per l'esportazione a 29 bar; una frazione (0,8 %) è miscelata a 42 bar con la carica fresca. La necessità di comprimere l'intera portata di idrogeno fino a 29 bar è peculiare dei casi con HTM: questo comporta un consumo addizionale, il cui peso non sarà trascurabile.

Il flusso retentato è invece utilizzato per la produzione di vapore (in alta e bassa pressione, dove possibile) ed inviato in caldaia. Poiché, infatti, non si vuole aggiungere anche un processo PSA di dimensioni rilevanti per recuperare una frazione minoritaria di H₂ (la sua adozione sarebbe anti-economica), si può evitare di installare il reattore di shift di bassa temperatura.

Dopo l'espansione nella turbina di alta pressione il vapore è privato della quantità necessaria al raggiungimento del rapporto S/C voluto ed espanso in quella di media, da cui viene estratto a 6 bar, miscelato con quello prodotto negli evaporatori di bassa ed esportato.

4.2.1 Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 1050 °C

L'utilizzo di membrana permette di ottenere un flusso caldo di idrogeno con un rendimento di conversione η_{H_2} più elevato rispetto al caso tradizionale: nella membrana, infatti, le reazioni subiscono un avanzamento superiore a quanto avviene nel WGS di alta temperatura. L'idrogeno in uscita, infatti, passa da circa 3,8 kmol/s a 4. Inoltre le reazioni coinvolgono anche il metano, la cui concentrazione non dipende più esclusivamente dall'avanzamento delle reazioni nell'ATR, ma anche da quello nell'HTM: invece di 15,6 mol/s, all'uscita della membrana sono presenti solo 0,75 mol/s.

Tabella 4-1 **Rendimento di produzione dell'idrogeno, potenza termica esportata e bilancio elettrico dei casi con e senza membrana a 1050 °C**

	$\eta_{H_2} \%$	Qvap [MWth]	Pel [MWel]
Tradizionale	74,36	134,7	9
HTM	76,55	146,74	-44,4

Il rendimento di conversione η_{H_2} risulta più elevato nel caso di adozione dell'HTM, nonostante l'assenza del reattore di shift. Questo risultato è frutto del fatto che, sebbene nel caso tradizionale a valle dello shift di bassa temperatura sia presente una maggior portata di idrogeno (a parità di gas naturale introdotto) rispetto a quella uscente dalla membrana, il PSA restituisce un flusso di minor entità, in quanto il 10 % dell'idrogeno entrante è separato con il purge: introducendo 0,55390 kmol/s di gas naturale, su 1,6 kmol/s entranti al PSA, solo 1,441 kmol/s sono separate dal purge gas, mentre con la membrana la resa è di 1,483 kmol/s.

La minor presenza di idrogeno nel flusso bruciato in caldaia, unita alla già citata minor quantità di metano, comporta, nel caso di adozione di HTM, una minore potenza termica sviluppata (il purge gas risulta più povero di specie carboniose). Tuttavia, nonostante la minor produzione in caldaia e nell'evaporatore a valle dell'ATR, le reazioni esotermiche che avvengono nella membrana (e che comportano un aumento di temperatura di circa 100 °C) consentono comunque un ottimo recupero di calore, quantificato in circa 12 MW in più esportati, come osservabile in Tabella 4-1.

Il flusso retentato uscente dall'HTM presenta un grado di avanzamento delle reazioni di shift più elevato, rappresentato anche da una minor quantità di monossido di carbonio: solo il 19 % della CO entrante rimane nel flusso, mentre con un reattore di WGS di alta temperatura la percentuale è quasi doppia.

I rendimenti equivalenti sono più bassi, penalizzati soprattutto dalla maggiore richiesta elettrica: per lo stesso motivo le emissioni equivalenti sono leggermente più elevate (Tabella 4-3).

Variando il rapporto S/C possiamo ottenere altre due configurazioni che presentano rendimenti di produzione dell'idrogeno del 77,5 % (S/C=1) e del 75,7 % (S/C=2). A differenza del caso tradizionale, la produzione di idrogeno è favorita ai bassi valori del rapporto S/C in quanto diminuisce la portata di ossigeno introdotta nell'ATR e quindi si riduce la quantità di carbonio ossidata a CO₂: poiché si ragiona a HRF costante, la quantità di idrogeno equivalente entrante è maggiore e così quella uscente. Il maggior avanzamento delle reazioni

Tabella 4-2 Dettaglio flussi, impianto con HTM senza cattura, T=1050 °C, S/C=1,5; riferimento: H2 in uscita=300000 Nm3/h

Stream	T °C	P bar	m kg/s	M kmol/s	LHV flow MW	Molar composition, %								
						Ar	CH4	CO	CO2	C2+	H2	H2O	N2	O2
1	15,0	70,0	25,266	1,3995	1174,4	0,00	89,00	0,00	2,00	8,11	0,00	0,00	0,89	0,00
2	294,0	42,0	25,327	1,4295	1181,7	0,00	87,06	0,00	1,96	8,02	2,10	0,00	0,87	0,00
3	365,0	38,2	25,327	1,4295	1181,7	0,00	87,06	0,00	1,96	8,02	2,10	0,00	0,87	0,00
4	490,0	36,6	66,437	3,7106	1181,7	0,00	33,53	0,00	0,75	3,09	0,81	61,48	0,34	0,00
5	452,3	35,6	66,437	3,8889	1187,8	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,40	54,16	0,32	0,00
6	620,0	35,1	66,437	3,8889	1187,8	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,40	54,16	0,32	0,00
7	180,0	40,0	28,861	0,8972		3,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,91	95,00
8	1050,0	32,7	95,298	6,7104	1050,0	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
9	926,7	32,3	95,298	6,7104	1050,0	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
10	737,5	31,9	95,298	6,7104	1050,0	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
11	700,0	31,7	95,298	6,7104	1050,0	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
12	812,0	1,3	7,556	3,7480	907,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
13	759,5	1,3	7,556	3,7480	907,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
14	316,0	1,2	7,556	3,7480	907,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
15	134,7	42,0	0,060	0,0300	7,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
16	123,4	29,0	7,495	3,7179	899,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
17	812,0	31,0	87,744	2,9935	109,3	0,93	0,03	7,04	43,75	0,00	6,77	40,50	0,99	0,00
18	501,0	30,7	87,744	2,9935	109,3	0,93	0,03	7,04	43,75	0,00	6,77	40,50	0,99	0,00
19	169,0	30,5	87,744	2,9935	109,3	0,93	0,03	7,04	43,75	0,00	6,77	40,50	0,99	0,00
20	144,0	30,0	65,944	1,7836	109,3	1,56	0,04	11,82	73,43	0,00	11,36	0,13	1,66	0,00
21	142,8	1,07	34,781	1,2056		0,92	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	1,03	77,28	20,73
22	1055,4	0,98	100,725	2,7823		1,40	0,00	0,00	54,69	0,00	0,00	7,87	34,55	1,50
23	123,4	1,01	100,725	2,7823		1,40	0,00	0,00	54,69	0,00	0,00	7,87	34,55	1,50
24	485,0	92,0	25,002	1,3878		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
25	315,0	100,0	30,132	1,6725		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
26	485,0	92,0	36,615	2,0324		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
27	485,0	92,0	39,905	2,2150		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
28	367,7	40,0	41,110	2,2819		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
29	165,0	6,0	9,667	0,5366		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
30	167,1	6,0	69,279	3,8485		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

è testimoniabile anche dalla temperatura di uscita dei flussi dall'HTM: si passa dai 799 °C del caso con maggiore iniezione di vapore a circa 818 °C se lo S/C è uguale a 1 (nel caso a 1,5 la temperatura è 812 °C).

Tabella 4-3 Proprietà configurazioni con e senza HTM, senza cattura, T=1050 °C

S/C	η_{eq} %	η_{H_2} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	Q _{vap} [MW _{th}]	Prod el [MW _{el}]	Pel [MW _{el}]
Senza HTM						
1	86,73	74,06	66,62	142,33	43,25	11,1
1,5	86,14	74,36	67,07	134,77	41,88	9
2	83,64	74,49	69,08	111,31	38,44	4,83
Con HTM						
1	83,23	77,46	69,42	138,7	40,87	-42,67
1,5	82,63	76,55	69,92	146,76	40,49	-44,42
2	82,34	75,72	70,17	158,27	39,54	-46,62

Il retentato nel caso con S/C=2 è leggermente più ricco di H₂ (la percentuale passa dal 6,6 % al 5,5 %), ma la quasi totale assenza di CH₄ e l'elevata concentrazione (oltre 74 %) di CO₂, gli conferisce un potere calorifico inferiore rispetto al caso con S/C=1: tuttavia, la maggior portata entrante in caldaia consente di limare la differenza del calore prodotto a circa il 7 %. Questa minor produzione in caldaia non deve trarre in inganno in quanto, come è possibile leggere in Tabella 4-3, l'esportazione di vapore risulta superiore aumentando l'S/C, nonostante la maggior richiesta interna al processo (si ha un guadagno sull'esportazione di circa il 13 %, a fronte comunque di un consumo doppio).

La maggior produzione di vapore si ha durante il raffreddamento del flusso retentato: la maggior portata, dovuta principalmente alla maggior quantità di vapore immesso, consente la cessione di una quantità maggiore di calore, nonostante le temperature leggermente inferiori, e dunque la produzione, negli evaporatori a valle della membrana, di una portata che è quasi tre volte quella ottenuta nel caso con S/C=1.

Analizzando le potenze elettriche prodotte in turbina si può notare come non intercorrano grosse differenze tra i tre casi: la minor richiesta di vapore del caso con S/C=1, infatti, consente un maggior flusso all'imbocco del gruppo di media; inoltre, gran parte della differenza tra le diverse portate di vapore è data dal quello prodotto in bassa pressione (1/3 circa per il caso S/C=2), che non partecipa alla fase di espansione. Le differenze di assorbimento, invece, sono principalmente imputabili all'ASU.

4.2.2 Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 950 °C

Come nel caso tradizionale, si è scelto di osservare come cambiano i risultati portando la temperatura di uscita del syngas dall'ATR a 950 °C.

La produzione di vapore in alta pressione risulta inferiore del 33 % circa, ma è comunque sufficiente per garantire l'S/C, mentre l'export termico passa da circa 147 MW a 104,6 MW.

Se nel confronto tra gli impianti tradizionali i rendimenti di conversione η_{H_2} si abbassavano passando da 1050 °C a 950 °C, in questo caso essi presentano un notevole vantaggio per tutti e tre i diversi valori di S/C, non solo in rapporto alla configurazione tradizionale, ma anche confrontandoli con il caso con membrana a 1050 °C. La motivazione di questo guadagno è da ricercarsi nella maggiore attività della membrana, che consente una produzione di idrogeno, per il caso di riferimento (S/C=1,5), superiore del 6 %, a parità di input termico.

La minor quantità di ossigeno introdotta nel reattore autotermico (dovuta al minor livello termico), infatti, consente una maggior quantità di idrogeno equivalente in ingresso all'HTM e dunque, fissato un valore di HRF, una maggior portata di H_2 uscente.

I cattivi rendimenti ottenuti nella configurazione tradizionale sono figli proprio della trasparenza dei reattori di shift al metano, la cui bassa conversione nell'ATR non permetteva un'efficiente produzione di H_2 ; nei casi con membrana invece si ha un reattore che converte molto bene anche il metano: è opportuno dunque scegliere la temperatura per garantire un'opportuna divisione della conversione nei due diversi ambienti.

Come si può osservare in Tabella 4-4 la minor produzione elettrica viene parzialmente recuperata dai minori consumi nella produzione dell'ossigeno, in quanto è necessario ossidare una minor quantità di gas naturale nell'ATR.

Tabella 4-4 Rendimento di produzione dell'idrogeno, consumi e produzioni, casi HTM senza cattura, S/C=1,5

T out ATR [°C]	η_{H_2} %	Qvap [MWth]	Cons prod O_2 [MWel]	Prod el [MWel]	Pel netta [MWel]
1050	76,55	146,76	30,28	40,5	-44,42
950	79,87	104,57	25,95	30,8	-49,52

Nonostante una produzione elettrica e termica inferiore, la miglior efficienza di produzione dell'idrogeno (che si traduce in una minor quantità di gas naturale

immesso per ottenere la medesima quantità di H₂) permette di mantenere gli stessi livelli di rendimenti ed emissioni equivalenti (Tabella 4-5): la CO₂ emessa al camino risulta essere minore a parità di output per via del maggior rendimento di conversione η_{H_2} , mentre è richiesto un maggior consumo equivalente di gas naturale per raggiungere le medesime potenze del caso a 1050 °C.

Tabella 4-5 Confronto tra HTM senza cattura con Temperature di uscita ATR a 1050 e 950 °C

S/C	η_{eq} %	η_{H_2} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	Qvap [MWth]	Prod el [MWel]	Pel [MWel]
T out ATR=1050 °C						
1	83,23	77,46	69,42	138,7	40,87	-42,67
1,5	82,64	76,55	69,92	146,76	40,49	-44,42
2	82,34	75,72	70,17	158,27	39,54	-46,62
T out ATR=950 °C						
1	83,23	81,1	69,62	97,7	30,37	-48,32
1,5	82,63	79,87	70,36	104,57	30,79	-49,52
2	82,34	78,89	70,59	117,23	29,97	-51,68

Come è possibile osservare in Tabella 4-5, anche in questa configurazione risulta più conveniente lavorare con rapporti S/C contenuti, in modo da incrementare ulteriormente la conversione del metano in membrana (quindi dove è più efficiente).

La diminuzione di rendimento equivalente è imputabile alla perdita di potenza alle turbine a vapore (-25 % per tutti i casi), nonché alla minor produzione di vapore.

In confronto al caso tradizionale con temperatura a 950 °C è presente una forte penalizzazione dovuta, come esposto in precedenza, alla minore produzione elettrica; tuttavia il rendimento di produzione dell'idrogeno aumenta, nel caso con S/C=1, dell'11 % circa (per il caso a 1050 °C l'aumento è del 3 %). In generale, comunque, le conclusioni di questo confronto sono simili a quelle ottenute dall'analisi delle due configurazioni a 1050 °C, riassunte di seguito:

- La differenza del bilancio di potenza è attribuibile alla maggiore spesa della compressione dell'idrogeno
- La presenza dell'HTM migliora la conversione del gas naturale in H₂, portandola a livelli non raggiungibili con lo shift
- La caldaia produce meno potenza termica e dunque meno vapore

4.2.3 Pressione di uscita dall'ATR pari a 52 bar

Per poter analizzare gli effetti dovuti all'adozione di una pressione del permeato maggiore si è deciso di fissare la pressione in uscita dall'ATR a 52 bar (con temperatura a 1050 °C), invece che 32 bar, e di imporre un Δp sui due lati di 2 bar. In questo modo il syngas arriva in membrana a una pressione superiore e dunque l'idrogeno nel retentato passa da una pressione di 2,16 bar ($p_{ATR}=32$ bar) a 3,62 bar, mentre l'uscita dell'idrogeno è posta a 1,62 bar.

Questo aumento consente non solo un risparmio in termini di consumi del compressore a idrogeno per l'export (del 14 % circa), ma anche di diminuire la superficie della membrana, riducendo i costi.

Tuttavia c'è da considerare il maggior lavoro del compressore dell'ossigeno, che deve portare il gas alla pressione di ammissione nell'ATR di 56,88 bar (la medesima della carica da riformare), e di quello che ricircola l'idrogeno per il trattamento dello zolfo del gas naturale, che comunque si attesta all'1 %.

Nella Tabella 4-6 è possibile osservare un confronto tra i casi a 32 e 52 bar con rapporto S/C=1,5 e temperatura di 1050 °C.

Tabella 4-6 Caratteristiche casi a pressione di uscita dall'ATR di 32 e 52 bar, T=1050 °C, S/C=1,5

p out ATR [bar]	η H ₂ %	CO ₂ out [kg/s]	Q vap [MWth]	Cons tot [MWel]	Prod el [MWel]	Pel netta [MWel]
32	76,55	66,9	146,76	84,9	40,5	-44,4
52	76,87	66,6	145,59	77,9	36,12	-41,8

Come riportato in Tabella 4-6, il rendimento di conversione η_{H_2} rimane invariato, così come la quantità di CO₂ emessa, a testimonianza del fatto che le reazioni di reforming e shift raggiungono un grado di avanzamento complessivo analogo. Tuttavia, come citato nel paragrafo 2.1.2, lo steam reforming è sfavorito dall'aumento di pressione ed infatti il CH₄ in uscita dall'ATR è infatti 2,5 volte quello del caso a 32 bar. Il rendimento di conversione η_{H_2} a questo punto dell'impianto è infatti solo del 60,7 % (circa 3 punti percentuali in meno). È possibile raggiungere i livelli riportati in Tabella 4-6 grazie alla maggiore conversione in membrana, processo favorito dall'elevata concentrazione idrogeno equivalente.

Anche la produzione di vapore non varia sostanzialmente tra i due casi: tuttavia la potenza elettrica ricavata dalla turbina a vapore risente dello spillamento di vapore a pressione più elevata (62 bar), che viene miscelato col syngas a monte del pre-reformer. Il gruppo di alta produce così la metà della potenza prodotta

nel caso originale, mentre il guadagno di quello di media pressione (dovuto al maggior salto di pressione) è del 25 % circa.

Il rendimento equivalente, presentato nella Tabella 4-7, risulta leggermente superiore, principalmente per le minori emissioni equivalenti dovuti al miglior bilancio di potenze.

Tabella 4-7 **Rendimento equivalente ed emissioni equivalenti casi a 32 e 52 bar, T=1050 °C e S/C=1,5**

p out ATR [bar]	η eq %	ε [gCO₂/MJ PCIH₂]
32	82,63	69,92
52	83,25	69,4

In conclusione è possibile affermare che l'aumento di pressione qualche limitato vantaggio termodinamico ed economico, in quanto la membrana risulta meno costosa in quanto meno estesa.

4.3 Impianto con Membrana a separazione di Idrogeno (HTM), con cattura di CO₂ tramite separazione criogenica

Per eseguire una cattura selettiva dell'anidride carbonica si può dotare l'impianto a membrana di una sezione di cattura criogenica, come quella presentata al paragrafo 2.3.1.

All'uscita dalla membrana il retentato (Figura 4.14, flusso 17) è raffreddato fino alle condizioni necessarie all'introduzione nel reattore di shift di bassa temperatura, ove avviene un'ulteriore conversione verso idrogeno e CO₂. Viene adottata una sezione di shift in quanto si vuole ottenere un flusso ad elevato contenuto di anidride carbonica per facilitare la separazione criogenica e ridurre le emissioni in ambiente dovute all'ossidazione della CO contenuta nel flusso di incondensabili che avviene nel bruciatore della caldaia ausiliaria.

Dopo un ulteriore raffreddamento, e la conseguente parziale economizzazione dell'acqua liquida ad alta pressione e la produzione di vapore di bassa, il flusso è inviato alla sezione di cattura.

Il flusso separato dalla CO₂ (numero 23), contenente metano, monossido di carbonio, argon, azoto e idrogeno, oltre a una frazione non separata di anidride carbonica, è inviato ad un PSA. Da qui il 90 % dell'idrogeno contenuto è

miscelato con quello separato dalla membrana ed esportato, mentre il purge gas è bruciato in caldaia, consentendo un'ulteriore produzione di vapore.

Per quanto riguarda il flusso di idrogeno, la configurazione impiantistica rimane la medesima del caso senza cattura, così come per la sezione a monte della membrana.

A differenza del caso senza cattura si introducono, dunque, sia un reattore di WGS che un PSA: quest'ultimo viene adottato in quanto si vuole recuperare una maggior quantità di idrogeno a valle dello shift e della sezione di cattura, aumentando la resa complessiva dell'impianto. Poiché il flusso in ingresso possiede una portata relativamente limitata (è circa l'11 % di quella che entra nel PSA nell'impianto tradizionale e pari a 1/7 del retentato), le dimensioni, e dunque i costi, del PSA saranno contenuti, permettendone l'adozione all'interno del processo.

La presenza di una sezione di cattura comporta l'aumento della richiesta energetica del sistema, in quanto è presente un sistema di compressione del flusso destinato allo stoccaggio.

4.3.1 Temperatura di uscita del syngas pari a 1050 °C

L'introduzione della sezione di shift a valle della membrana consente di ottenere maggiori rendimenti di conversione η_{H_2} del metano, che arrivano attorno all'84%. Il miglioramento è da ricercarsi sia nella produzione interna al WGS, sia alla presenza del PSA, che consente di recuperare l'89 % dell'idrogeno contenuto nel retentato (caso con S/C=1,5).

L'esportazione di vapore diminuisce in maniera significativa rispetto al caso senza cattura, principalmente a causa della minor produzione in caldaia: l'esigua portata di combustibile, che inoltre presenta un PCI più basso a causa del minor contenuto di idrogeno, permette lo svilupparsi di gas combusti la cui temperatura non arriva a 900 °C, mentre nella caldaia dell'impianto senza cattura si raggiungevano i 1050 °C. Il vapore prodotto è infatti un decimo di quello ottenuto nel caso senza cattura.

La differenza nel bilancio elettrico, rispetto alla configurazione senza cattura, è imputabile sia alla minor produzione, sia alla richiesta del compressore della CO₂, che richiede tra i 13,6 e i 14,2 MW, a seconda del rapporto S/C. La compressione dell'idrogeno, invece richiede una potenza inferiore: ragionando infatti a parità di export (la cui pressione è 29 bar), una parte dell'H₂ proviene dal flusso retentato in pressione, consentendo un risparmio di circa 9 punti

percentuali (circa 4,5 MW); inoltre, la frazione recuperata cresce con il rapporto S/C, diminuendo di conseguenza l'assorbimento di potenza.

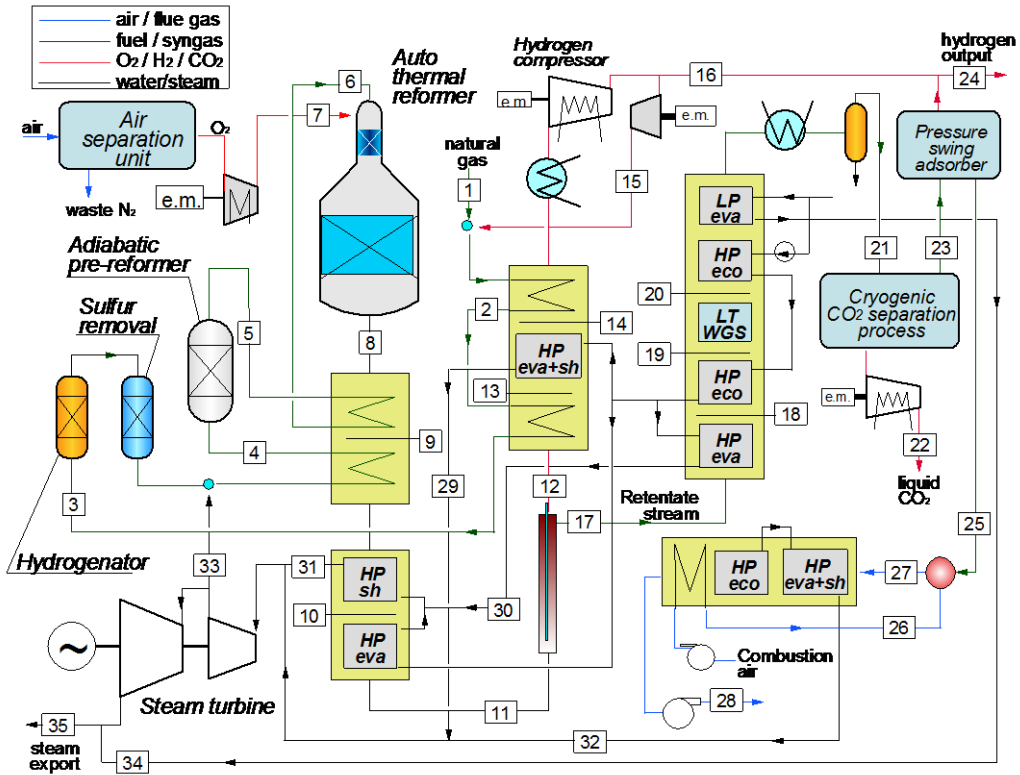


Figura 4.14 Impianto con HTM e cattura criogenica

Tabella 4-8 Caratteristiche impianti con HTM, con e senza cattura; T=1050 °C

S/C	η_{H_2} %	Qvap [MWth]	Prod el [MWe]	Pel netta [MWe]
Senza cattura				
1	77,46	138,7	40,87	-42,7
1,5	76,55	146,7	40,49	-44,42
2	75,72	158,27	39,54	-46,61
Con cattura				
1	84,06	71,19	22,01	-68,15
1,5	83,88	61,93	20,01	-71,02
2	83,09	72,94	19,25	-72,99

La Tabella 4-9 permette un confronto che includa anche il rendimento equivalente, le emissioni e l'indice SPECCA: quest'ultimo verrà presentato sia in relazione alla configurazione con HTM senza cattura, sia in relazione a quella tradizionale. Il doppio confronto permette infatti di valutare con maggiore attenzione i costi energetici associati sia alla sola introduzione della sezione di cattura, sia quelli relativi a un rinnovamento più ampio dell'impianto.

Come si può osservare, i rendimenti equivalenti sono leggermente penalizzati (in media del 2,5 %), mentre esiste un sostanziale guadagno dal punto di vista delle emissioni equivalenti.

L'analisi degli indici SPECCA rivela, inoltre, come l'installazione di una sezione di cattura sia sostanzialmente conveniente, se si utilizza un sistema con HTM: l'indice infatti presenta valori ottimi, ben inferiori all'unità.

Il confronto con il caso tradizionale presenta SPECCA con valori comunque contenuti, inferiori a quelli del caso con separazione chimica (che si attestavano attorno all'1,6 MJth/kgCO₂).

È inoltre interessante osservare come l'indice SPECCA riferito al confronto con l'impianto dotato di HTM risulti più basso per il caso con S/C=1, che nel confronto con l'impianto tradizionale è invece quello maggiormente penalizzato. Nel primo confronto, infatti, ha grande importanza l'elevato valore di rendimento che viene mantenuto nell'impianto dotato di sezione di cattura, mentre nel secondo confronto, che premia l'utilizzo di un S/C maggiore, è predominante l'effetto della riduzione di emissioni, più incisivo in quest'ultimo caso, ove la CO₂ equivalente emessa è l'11 % di quella liberata in ambiente nel caso di assenza di cattura. Le maggiori emissioni associate all'utilizzo di S/C=1 sono dovute alle maggiori quantità di CH₄ e CO non convertiti nel flusso 23, che quindi sono inviati al combustore (ove produrranno CO₂) e non catturati dalla sezione apposita. In particolare, il monossido di carbonio è 11 volte di più nel caso con S/C=1 rispetto al caso con S/C=2.

Come nella configurazione senza cattura selettiva, il caso che offre un rendimento più elevato (sia quello di cattura sia quello equivalente) è quello con S/C pari a 1. La maggior conversione che avviene in membrana, unita al più elevato potere calorifico del purge gas (dovuto sempre alla maggior quantità di CH₄), consente non solo una conversione più efficiente, ma anche la produzione di una quantità maggiore di vapore.

Le minori emissioni sono associate al caso con S/C=2, come già osservato per la cattura tramite MDEA nella configurazione tradizionale. Questo impianto offre, infatti, un'ottima conversione delle specie carboniose, immettendo nell'impianto criogenico un'elevata quantità di CO₂. Il flusso di incondensabili separato dalla sezione di cattura, invece, è particolarmente povero di carbonio ossidabile.

Tabella 4-9 Rendimenti equivalenti, emissioni e SPECCA, casi con HTM, con e senza cattura, T=1050 °C

S/C	η eq %	ε [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	SPECCA vs HTM [MJth/ kgCO ₂]	SPECCA vs tradiz [MJth/ kgCO ₂]
Senza cattura				
1	83,23	69,42	0	0
1,5	82,63	69,92	0	0
2	82,34	70,17	0	0
Con cattura				
1	81,14	9,95	0,52	1,4
1,5	79,89	8,29	0,67	1,54
2	79,79	8,06	0,62	0,94

Tabella 4-10 Dettaglio flussi, impianto con HTM e cattura criogenica, T=1050 °C, S/C=1,5; riferimento: H2 in uscita=300000 Nm3/h

Stream	T °C	P bar	m kg/s	M kmol/s	LHV flow MW	Molar composition, %								
						Ar	CH4	CO	CO2	C2+	H2	H2O	N2	O2
1	15,0	70,0	23,057	1,2771	1071,7	0,00	89,00	0,00	2,00	8,11	0,00	0,00	0,89	0,00
2	289,0	42,0	23,112	1,3045	1078,4	0,00	87,06	0,00	1,96	8,02	2,10	0,00	0,87	0,00
3	365,0	38,2	23,112	1,3045	1078,4	0,00	87,06	0,00	1,96	8,02	2,10	0,00	0,87	0,00
4	490,0	36,6	60,628	3,3862	1078,4	0,00	33,53	0,00	0,75	3,09	0,81	61,48	0,34	0,00
5	452,3	35,6	60,628	3,5489	1083,9	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,40	54,16	0,32	0,00
6	620,0	35,1	60,628	3,5489	1083,9	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,40	54,16	0,32	0,00
7	180,0	40,0	26,338	0,8188		3,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,91	95,00
8	1050,0	32,7	86,966	6,1237	958,2	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
9	926,7	32,3	86,966	6,1237	958,2	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
10	734,3	31,9	86,966	6,1237	958,2	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
11	700,0	31,7	86,966	6,1237	958,2	0,41	0,24	16,32	6,11	0,00	44,77	31,70	0,44	0,00
12	812,0	1,3	6,895	3,4203	827,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
13	762,8	1,2	6,895	3,4203	827,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
14	321,0	1,2	6,895	3,4203	827,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
15	134,7	42,0	0,055	0,0274	6,6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
16	123,3	29,0	6,840	3,3928	821,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
17	812,0	31,0	80,072	2,7318	99,7	0,93	0,03	7,04	43,75	0,00	6,77	40,50	0,99	0,00
18	481,0	30,7	80,072	2,7318	99,7	0,93	0,03	7,04	43,75	0,00	6,77	40,50	0,99	0,00
19	212,0	30,5	80,072	2,7318	99,7	0,93	0,03	7,04	43,75	0,00	6,77	40,50	0,99	0,00
20	279,9	30,2	80,072	2,7318	92,3	0,93	0,03	0,37	50,43	0,00	13,45	33,82	0,99	0,00
21	30,0	30,0	63,471	1,8103	92,3	1,40	0,04	0,55	76,10	0,00	20,29	0,13	1,49	0,00
22	30,0	110,0	54,262	1,2398	1,8	0,20	0,01	0,06	99,05	0,00	0,50	0,00	0,18	0,00
23	30,0	1,2	9,188	0,5682	90,4	4,01	0,10	1,61	26,35	0,00	63,56	0,00	4,36	0,00
24	115,2	29,0	7,495	3,7179	899,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
25	30,0	1,1	8,533	0,2431	11,8	9,37	0,23	3,77	61,58	0,00	14,85	0,00	10,19	0,00
26	142,0	1,06	4,057	0,1406		0,92	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	1,03	77,28	20,73
27	894,0	0,98	12,589	0,3611		6,67	0,00	0,00	44,17	0,00	0,00	10,71	36,96	1,50
28	126,2	1,01	12,589	0,3611		6,67	0,00	0,00	44,17	0,00	0,00	10,71	36,96	1,50
29	485,0	92,0	22,656	1,2576		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
30	315,0	100,0	29,183	1,6199		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
31	485,0	92,0	34,592	1,9201		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
32	485,0	92,0	3,897	0,2163		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
33	367,7	40,0	37,516	2,0824		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
34	165,0	6,0	6,175	0,3428		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
35	166,9	6,0	29,236	1,6228		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

4.3.2 Temperatura di uscita del syngas pari a 950 °C

Per poter analizzare un caso a temperatura in uscita dall'ATR inferiore è stato necessario modificare il funzionamento dell'impianto. Al fine di ottenere una produzione di vapore sufficiente alle richieste di impianto, si è reso necessario imporre al primo evaporatore a valle dell'ATR la produzione di vapore in media pressione (350 °C e 40 bar): poiché la disponibilità di calore per produrre vapore è limitata si è voluto massimizzarne la produzione in modo da ottenere la portata necessaria allo S/C.

Abbassando la temperatura di uscita del syngas dall'ATR è possibile osservare, come per il caso senza cattura, un aumento del rendimento di conversione η_{H_2} , dovuto alla miglior efficienza dell'HTM rispetto all'ATR. I rendimenti di cattura decrescono lievemente, ma la grande disponibilità di CO₂ nel retentato permette emissioni contenute, addirittura inferiori a quelle associate all'utilizzo della MDEA in un impianto tradizionale, a parità di input termico (per il caso a 1050 °C, il sistema MDEA cattura una quantità maggiore di CO₂ rispetto al criogenico).

Per le difficoltà riportate sopra, è possibile ipotizzare un piccolo export di vapore e una contenuta produzione elettrica, come riportato in Tabella 4-11.

Tabella 4-11 Caratteristiche impianti con HTM, con e senza cattura; T=950 °C

S/C	η_{H_2} %	Qvap [MWth]	Prod el [MWel]	Pel netta [MWel]
Senza cattura				
1	81,09	97,75	40,87	-48,32
1,5	79,87	104,57	40,49	-49,52
2	78,89	117,23	39,54	-51,68
Con cattura				
1	86,95	42,07	13,3	-72,63
1,5	87,2	28,27	10,03	-76,45
2	86,47	41,4	6,14	-81,28

La configurazione con cattura risulta più vantaggiosa in termini di compressione dell'H₂, come già osservato nel confronto tra impianti a 1050 °C.

Il rendimento equivalente subisce, in media, un'inflexione di circa 2 punti percentuali. Poiché inoltre i consumi equivalenti di gas naturale sono superiori

ai casi a 1050 °C, anche le emissioni saranno maggiori e questo comporterà una diminuzione dell'indice SPECCA rispetto al confronto a 1050 °C.

Tabella 4-12 Rendimenti equivalenti, emissioni e SPECCA, casi con HTM, con e senza cattura, T=950 °C

S/C	η eq %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	SPECCA vs HTM [MJth/ kgCO ₂]	SPECCA vs tradiz [MJth/ kgCO ₂]
Senza cattura				
1	82,99	69,62	0	0
1,5	82,12	70,36	0	0
2	81,85	70,59	0	0
Con cattura				
1	80,82	10,74	0,55	1,66
1,5	79,46	8,57	0,66	1,66
2	79,29	8,23	0,63	1,18

Come per i casi a 1050 °C, il migliore indice SPECCA e le minori emissioni sono associati ad uno S/C di 2, a causa della maggior conversione delle specie carboniose. Le emissioni sono comunque superiori ai casi a temperatura più elevata per la minor ossidazione ottenuta nel reformer: è maggiore, infatti, la percentuale di CH₄ e CO nel purge gas combusto, che presenta un PCI leggermente superiore, permettendo una produzione di vapore superiore del 25 % circa.

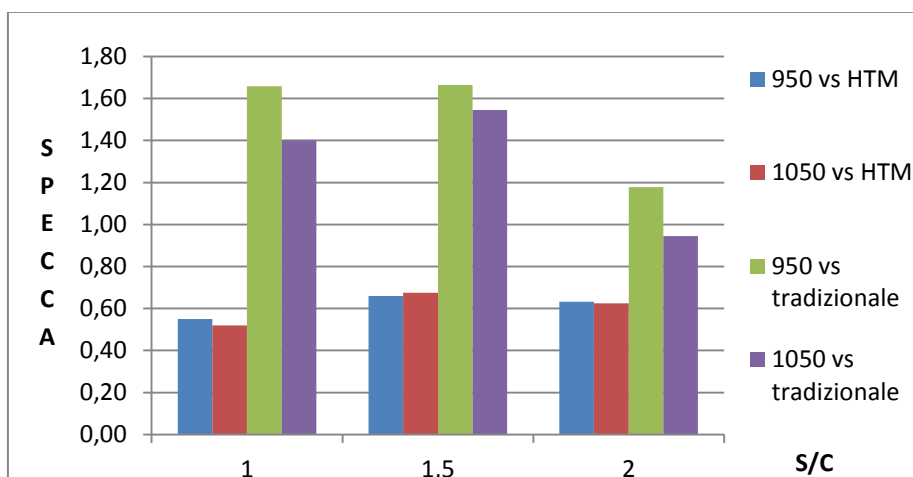


Figura 4.15 Indici SPECCA, impianti HTM con cattura criogenica

Di seguito, in Figura 4.16, è possibile osservare il grafico relativo all'andamento dei rendimenti equivalenti dei diversi impianti dotati di membrana a separazione di idrogeno.

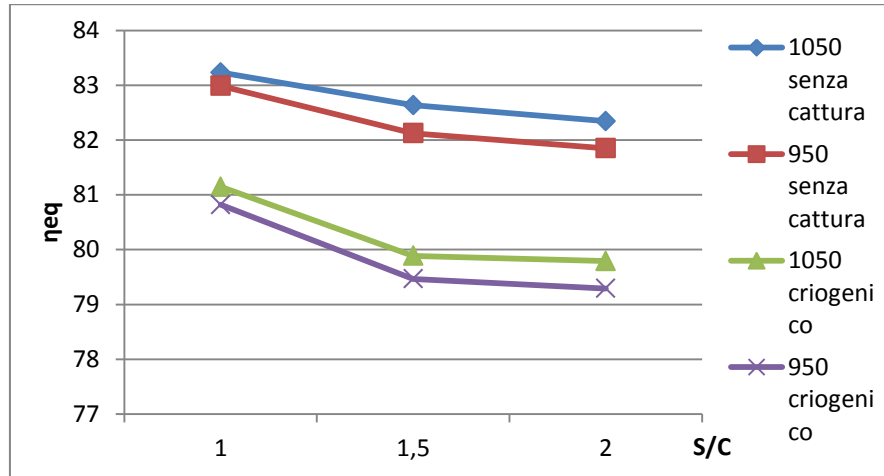


Figura 4.16 Rendimenti equivalenti dei casi HTM, con e senza cattura

In Figura 4.17 è possibile osservare il grafico T-Q relativo al caso con cattura, temperatura di uscita dall'ATR di 1050 °C e S/C pari a 1,5: il calore è ben recuperato, in quanto la produzione di vapore in bassa pressione viene effettuato dove non è possibile un altro tipo di recupero e l'economizzazione viene suddivisa in due parti per consentire ΔT di evaporazione più contenuti negli scambiatori che si interfacciano coi flussi retentato e permeato. Conferma della bontà del processo di scambio termico è individuabile in Figura 4.18 che rappresenta il grafico cumulato. L'adimensionalizzazione del calore è sempre effettuata con il calore entrante con il gas naturale.

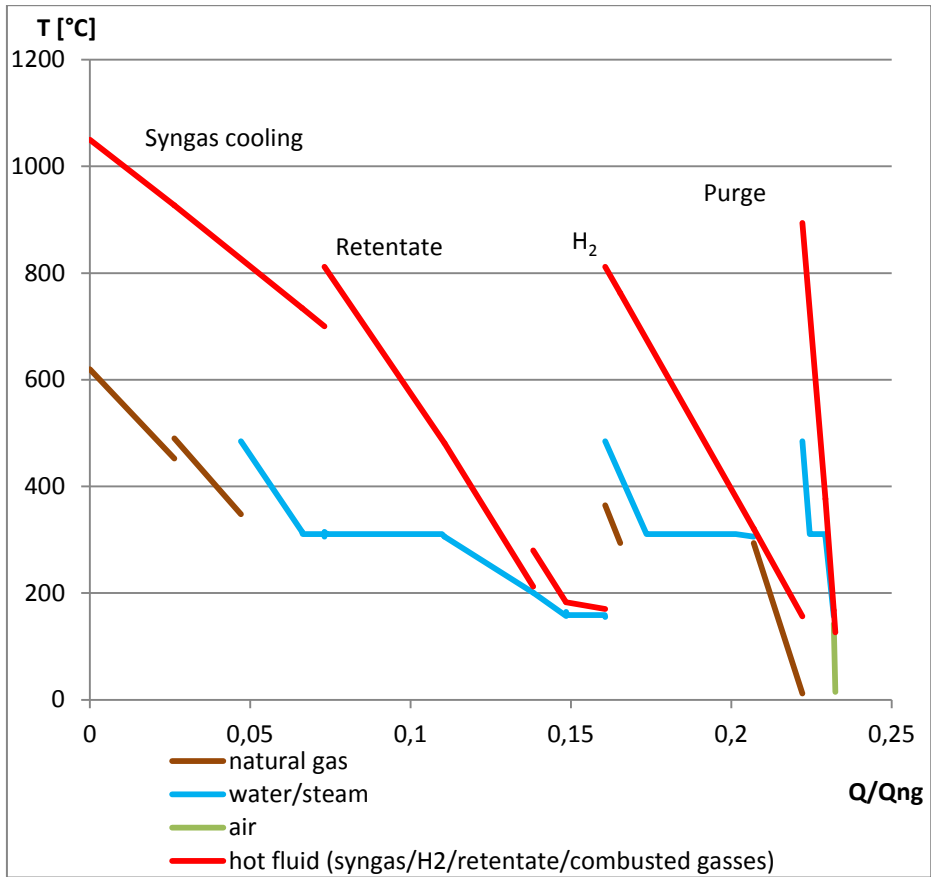


Figura 4.17 T-Q dell'impianto con HTM con sezione di cattura, T=1050 °C, S/C=1,5

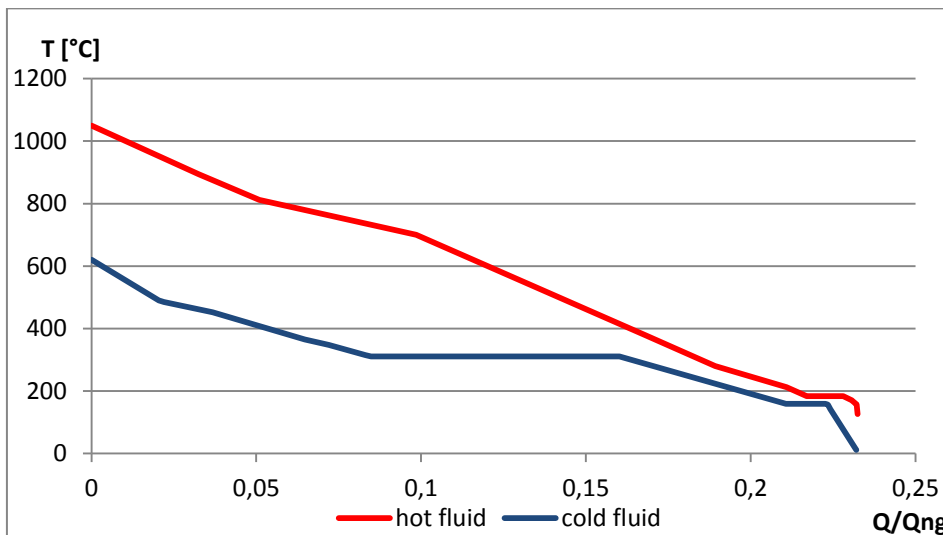


Figura 4.18 Grafico T-Q cumulato, impianto con HTM con sezione di cattura, T=1050 °C, S/C=1,5

4.3.3 ATR a bassa temperatura

Poiché la membrana, come visto, esegue una migliore conversione del gas naturale rispetto al reattore ATR, si è voluta studiare una configurazione in cui la temperatura di uscita da esso è calcolata in modo da garantire un elevato tasso di metano all'ingresso dell'HTM. Abbassando la temperatura, infatti, aumenta la percentuale di CH₄ in uscita, ma contemporaneamente diminuiscono le potenze richieste dall'ASU in quanto diminuisce la portata di ossigeno necessario al reattore.

Per minimizzare la temperatura di uscita dall'ATR (aumentando la concentrazione di metano e diminuendo la richiesta energetica dell'ASU) si è scelto di disattivare gli scambiatori di calore a valle dell'ATR, eseguendo il preriscaldamento del gas naturale con lo scambiatore posto a valle della membrana, sul lato H₂: la carica fresca viene riscaldata a fino a 631 °C miscelata con il vapore e immessa nel pre-reformer alla temperatura di 490 °C. Non essendoci sufficiente disponibilità di calore ad alta temperatura per il preriscaldamento della carica, il gas naturale entra nell'ATR circa 450 °C.

La determinazione della temperatura di uscita dal reattore autotermico è stata effettuata considerando un'uscita dalla membrana a 700 °C (limite termico inferiore), per massimizzare l'avanzamento della reazione di shift interna: in questo modo l'uscita dall'ATR è posta a 851,8 °C.

Poiché il livello termico è complessivamente inferiore, si è scelto di produrre vapore in media e bassa pressione, per massimizzarne la produzione.

Il confronto più significativo è operato con l'impianto a 950 °C e S/C=1,5, che rappresenta le condizioni più vicine a quello in esame.

Il rendimento di produzione dell'idrogeno raggiunge l'89,92 %, con un incremento di 5 punti percentuali rispetto al caso con temperatura 1050 °C e del 2,7 % rispetto all'impianto con temperatura 950 °C.

La poca disponibilità termica non consente di produrre una quantità di vapore sufficiente a utilizzare un rapporto S/C pari a 1,5: miscelando tutto il vapore di media prodotto con il gas naturale a monte del pre-reformer si raggiunge un rapporto pari a 1,43. La poca disponibilità di vapore non consente dunque la produzione elettrica nell'espansore di media e riduce il guadagno dell'impianto: l'unico export è relativo alla bassa pressione.

Il bilancio elettrico non viene particolarmente penalizzato dall'assenza di produzione elettrica: il contenuto valore della potenza generata negli espansori nel caso utilizzato per il confronto e i consumi più elevati, dovuti alla maggior

quantità di ossigeno prodotto nell'ASU, determinano un assorbimento di potenza dall'esterno per il caso in esame superiore solo del 10 % circa.

L'export termico, invece, risulta essere il 29 % di quello del caso a 950 °C: questo fattore incide negativamente sulle rendimento equivalente, che risulta pari al 79,35 % (-0,1 %).

Le emissioni equivalenti sono superiori del 9 % circa, a causa del minor rendimento di cattura, dovuto alla maggior quantità di CH₄ non reagito e ossidato nel combustore a valle della sezione di cattura e del PSA.

L'inferiore rendimento equivalente e le maggiori emissioni comportano uno SPECCA leggermente superiore rispetto agli impianti tradizionali senza cattura: come si può osservare in Tabella 4-13, l'indice risulta superiore del 4 % circa.

In conclusione si può affermare che un abbassamento della temperatura comporta miglioramenti evidenti dal punto di vista della conversione del gas naturale: tuttavia l'impianto risulta più oneroso dal punto di vista energetico in quanto il minor livello termico complessivo ne abbassa le produzioni termiche ed elettriche: è dunque necessaria un'opportuna valutazione di carattere economico per valutare se esista una reale convenienza nell'operare a temperature inferiori ai 950 °C.

Tabella 4-13 Caratteristiche impianti a 950 e 938 °C, con cattura, S/C=1,5

	η_{H_2} %	η_{eq} %	Pel netta [MWel]	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	SPECCA vs tradiz [MJth/ kgCO ₂]
T=950 °C	87,2	79,47	-76,5	8,58	1,66
T=851,8C	87,9	79,35	-84,32	9,34	1,72

4.3.4 Confronto tra cattura MDEA ed impianti criogenici

È possibile effettuare un breve confronto tra i due sistemi di cattura visti finora, aiutandosi con la Tabella 4-14. Gli impianti dotati di sezione MDEA consentono una cattura della CO₂ superiore, in quanto il processo di rimozione tramite i legami formati dalle ammine risulta molto efficiente. Mediamente i sistemi di questo tipo consentono un guadagno che va dai 2 ai 4 punti percentuali. Il sistema criogenico, infatti, è vincolato ad un processo di flash, la cui efficienza cresce, per le specie in gioco, al diminuire della temperatura: livelli termici inferiori sono però limitati dalla temperatura di congelamento della CO₂.

Tabella 4-14 Confronto sistemi di cattura, T=1050 °C, S/C=1,5

Sistema di cattura	η_{H_2} %	Cons sez catt [MWel]	η_{eq} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	SPECCA [MJth/kgCO ₂]
MDEA	90,7	28,93	79,33	6,77	1,65
Criog	88,54	14	79,9	8,3	1,54

Le emissioni sono circa il 20 % in meno, ma questo dato è raggiunto con un consumo elettrico doppio: infatti, nel caso criogenico, il compressore di CO₂ lavora con una pressione di ammissione molto più elevata (circa 30 bar); ne risulta una potenza elettrica richiesta dal compressore superiore quasi del 50 %. Inoltre si ha un consumo addizionale dovuto agli ausiliari relativi alla compressione e movimentazione della MDEA, responsabili di circa 7 MW di richiesta elettrica.

A questo va aggiunta una quantità non trascurabile di vapore di bassa pressione non esportata ed utilizzata per la rigenerazione della MDEA nella colonna di stripping (circa il 19 % del vapore prodotto).

Questi maggiori consumi, uniti a una minor conversione del gas naturale, incidono in maniera fortemente negativa sull'intero processo, che presenta un rendimento equivalente inferiore, nonostante il bilancio elettrico dell'HTM sia fortemente influenzato dalle maggiori spese di compressione dell'H₂ e il vapore esportato sia inferiore. Allo stesso modo, l'indice SPECCA (riferito al confronto con il caso tradizionale) favorisce la configurazione HTM dotata di sezione criogenica.

Per quanto riguarda gli impianti a 950 °C, invece, i rendimenti di cattura ottenuti con l'impianto criogenico sono superiori per i casi a S/C pari 1 e 1,5, mentre è inferiore nel caso di adozione di un rapporto superiore. La presenza della membrana, infatti, consente di avere un flusso con maggiore quantità di CO₂ prima dell'ingresso della sezione di cattura, in quanto la gran quantità di metano presente è convertita, mentre nei casi senza membrana la conversione del CH₄ avviene solo nell'ATR. Questo meccanismo non si realizza nel caso di S/C=2 (così come nel caso di temperatura superiore) in quanto il metano all'uscita dell'ATR presenta una portata inferiore e dunque la migliore efficienza del processo di separazione MDEA risulta predominante rispetto all'avanzamento delle reazioni di reforming nella membrana.

4.4 Impianto con Membrana a separazione di Ossigeno (OTM), senza cattura di CO₂

La seconda tipologia di membrane utilizzate è relativa alla separazione di ossigeno (OTM). L'utilizzo di questa tecnologia consente di produrre un flusso di ossigeno puro senza ricorrere al dispendioso sistema ASU. Le configurazioni presentate saranno tre: una senza cattura, una con cattura tramite assorbitore chimico MDEA e una con l'installazione di una membrana HTM e un sistema di cattura criogenico.

La Figura 4.19 presenta lo schema di impianto.

L'aria viene prelevata dall'ambiente e compressa fino a 21,05 bar e 450 °C e successivamente parzialmente ossidata per raggiungere la temperatura utile di ingresso in membrana (850 °C, flusso 24). All'interno della membrana viene separato un flusso di ossigeno puro e uno di retentato (numero 25) il quale è quindi espando in turbina a gas.

All'uscita dal turbogas i gas combustibili permettono un'ulteriore ossidazione (contengono il 10 % di ossigeno) e dunque sono bruciati con il purge gas proveniente dal PSA e utilizzati per produrre vapore surriscaldato da inviare agli espansori e vapore in bassa pressione.

L'ossigeno ottenuto è raffreddato, sempre con produzione di vapore, compresso fino a 40 bar e quindi immesso nell'ATR. Da qui in poi l'impianto è del tutto analogo al tradizionale.

Poiché la driving force della membrana è la differenza di pressione, si è considerato opportuno imporre la separazione di una portata di ossigeno tale da consentire di avere una differenza di 1 bar tra il lato retentato e il lato permeato (l'ossigeno esce a 1 bar): poiché la pressione di ingresso in membrana è di 20 bar, per avere questa differenza è stato necessario imporre al retentato un tenore di ossigeno del 10 %. Questo significa che il compressore deve elaborare una quantità maggiore di aria per restituire la stessa portata di ossigeno che si avrebbe riducendo la driving force; la percentuale di ossigeno separata risulta essere circa il 46 % di quello entrante in membrana (ovvero il 38 % di quello contenuto nell'aria alimentata).

Il comburente utilizzato per il riscaldamento dell'aria è gas naturale proveniente dalla rete: in questo modo è stato possibile utilizzare il purge per eseguire una post-combustione dei gas di scarico al fine di garantire un'adeguata produzione di vapore in caldaia.

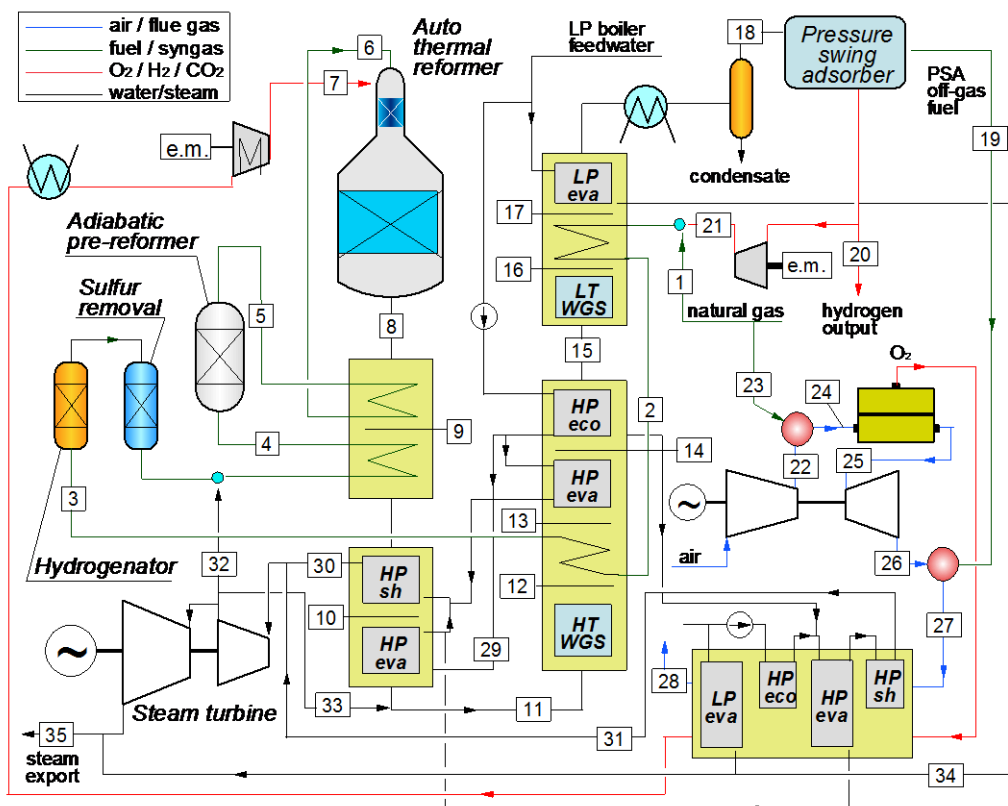


Figura 4.19 Impianto con OTM senza cattura selettiva

La configurazione più intuitiva prevedrebbe, tuttavia, l'utilizzo del purge nel combustore dell'aria: in questo modo il rendimento di conversione η_{H_2} dovrebbe essere maggiore, in quanto non si introduce altro gas naturale. Tuttavia il solo purge gas non è sufficiente per portare l'aria a 850 °C ed quindi l'aggiunta di gas naturale è comunque necessaria. La carica introdotta diminuisce così solo del 12 % circa, mentre il guadagno in termini di rendimento di conversione η_{H_2} è limitato a un punto percentuale. Inoltre, l'elevato effetto di diluizione dell'ossigeno dovuto alla grande quantità di CO₂ nel purge comporta l'utilizzo di superfici di membrana più estese e maggiori portate d'aria.

In alternativa si potrebbe eseguire una combustione del purge gas prima dell'immissione in turbina: l'adozione di questa configurazione, seppur valida, prevedrebbe, tuttavia, l'utilizzo di una macchina più complessa e dotata di sistema di raffreddamento, a fronte di un guadagno di temperatura d'ingresso comunque modesta.

Inoltre questa configurazione prevede consumi maggiori in quanto è necessario dotare l'impianto di un compressore per il purge, in modo da portarlo a 30 bar e consentirne l'immissione nel combustore.

Tabella 4-15 Confronto tra impianto con riscaldamento aria a gas naturale e impianto con riscaldamento aria a purge gas e gas naturale

	η_{H_2} %	Prod el [MWel]	Pel netta [MWel]	η_{eq} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]
Gas Naturale	65,9	88,24	75,95	88,85	65,03
Purge+GN	66,9	113,77	74,67	80,45	71,82

La maggior produzione elettrica è dovuta alla maggiore portata entrante nella turbina a gas. La produzione di vapore di alta pressione risente dell'assenza di una post-combustione e di conseguenza il lavoro fatto dagli espansori di vapore sarà inferiore. In conclusione la potenza elettrica netta estratta è inferiore e questo, unito al minor export di vapore, incide negativamente sulle emissioni e sul rendimento equivalente.

Si è dunque preferito utilizzare la configurazione che prevede un riscaldamento dell'aria tramite la combustione di gas naturale e una post-combustione con purge gas.

4.4.1 Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 1050 °C

L'installazione della membrana permette di evitare i consumi relativi all'ASU, che si attestano sui 21-22 MW; la contemporanea presenza di un turbogas consente inoltre di guadagnare circa 40 MW (il compressore per l'aria è trascinato dalla turbina a gas) e favorire così il bilancio elettrico.

I banchi di scambio termico a valle del turbogas e il raffreddamento dell'ossigeno uscente dalla membrana consentono una maggiore produzione elettrica negli espansori a vapore e un maggior export, sia rispetto alla configurazione tradizionale, sia rispetto agli impianti con HTM.

I rendimenti di conversione η_{H_2} sono forzatamente minori, a causa dell'immissione addizionale di gas naturale (circa il 12 % della portata entrante nelle altre due tipologie di impianto).

Tabella 4-16 Confronto impianti a 1050 °C senza cattura

S/C	η_{eq} %	η_{H_2} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	Qvap [MWth]	Prod el [MWel]	Pel [MWel]
Tradizionale						
1	86,73	74,06	66,62	142,33	43,25	11,1
1,5	86,14	74,36	67,07	134,77	41,88	9
2	83,64	74,49	69,08	111,31	38,44	4,83
Con HTM						
1	83,23	77,46	69,42	138,7	40,87	-42,67
1,5	82,63	76,55	69,92	146,76	40,49	-44,42
2	82,34	75,72	70,17	158,27	39,54	-46,62
Con OTM						
1	88,85	65,88	65,03	197,13	89,66	77,61
1,5	88,21	65,94	65,5	191,94	88,24	75,95
2	85,48	65,86	67,59	170,02	84,68	72,14

Le reazioni di conversione del gas naturale procedono come nel caso tradizionale, anche se un ambiente quasi completamente privo di azoto (è presente solo la frazione contenuta nel gas naturale che è meno della metà di quella presente nel flusso uscente dall'ASU) consente un avanzamento della reazione di steam reforming leggermente superiore in quanto è ceduta agli inerti una minor frazione di calore.

Tuttavia, essendo comunque contenuta la quantità di azoto presente nel flusso ad ossigeno ad elevata purezza, i vantaggi sono limitati a qualche decimo di punto percentuale.

Le considerazioni sull'avanzamento delle reazioni nei reattori di shift, e il confronto con l'utilizzo di un HTM sono le medesime riportate nel Capitolo 4.

Come si può osservare dalla Tabella 4-16, l'utilizzo di un rapporto S/C=1,5 consente di raggiungere il valore più elevato di rendimento di conversione η_{H_2} per gli impianti dotati di OTM. Infatti il gas naturale introdotto è proporzionale alla quantità di aria aspirata, a sua volta dipendente dalla richiesta di ossigeno dell'ATR per raggiungere la temperatura di 1050 °C. Una maggior quantità di vapore (e dunque la necessità di ossidare una frazione maggiore di metano), come nel caso con S/C=2, penalizza dunque la conversione, nonostante un maggior avanzamento delle reazioni di reforming. Se invece il rapporto S/C viene portato a 1 si avrà invece una minor conversione del gas naturale, che penalizza allo stesso modo il rendimento di produzione dell'idrogeno.

Tabella 4-17 Dettaglio flussi, impianto con OTM senza cattura, T=1050 °C, S/C=1,5; riferimento: H2 in uscita=300000 Nm3/h

Stream	T °C	P bar	m kg/s	M kmol/s	LHV flow MW	Molar composition, %								
						Ar	CH4	CO	CO2	C2+	H2	H2O	N2	O2
1	15,0	70,0	26,000	1,4401	1208,5	0,00	89,00	0,00	2,00	8,11	0,00	0,00	0,89	0,00
2	223,5	42,0	26,060	1,4701	1215,8	0,00	87,11	0,00	1,96	8,03	2,04	0,00	0,87	0,00
3	365,0	38,2	26,060	1,4701	1215,8	0,00	87,11	0,00	1,96	8,03	2,04	0,00	0,87	0,00
4	490,0	36,6	68,367	3,8184	1215,8	0,00	33,54	0,00	0,75	3,09	0,79	61,50	0,34	0,00
5	452,2	35,6	68,367	4,0014	1222,1	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,39	54,16	0,32	0,00
6	620,0	35,1	68,367	4,0014	1222,1	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,39	54,16	0,32	0,00
7	180,0	40,0	28,007	0,8753		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
8	1050,0	32,7	96,374	6,8583	1081,2	0,00	0,24	16,44	6,14	0,00	45,10	31,88	0,19	0,00
9	926,0	32,3	96,374	6,8583	1081,2	0,00	0,24	16,44	6,14	0,00	45,10	31,88	0,19	0,00
10	661,8	31,9	96,374	6,8583	1081,2	0,00	0,24	16,44	6,14	0,00	45,10	31,88	0,19	0,00
11	330,0	31,7	98,431	6,9724	1081,2	0,00	0,24	16,18	6,04	0,00	44,37	33,00	0,18	0,00
12	450,6	31,3	98,431	6,9724	1050,5	0,00	0,24	5,46	16,75	0,00	55,08	22,29	0,18	0,00
13	404,9	31,0	98,431	6,9724	1050,5	0,00	0,24	5,46	16,75	0,00	55,08	22,29	0,18	0,00
14	401,6	30,7	98,431	6,9724	1050,5	0,00	0,24	5,46	16,75	0,00	55,08	22,29	0,18	0,00
15	195,0	30,2	98,431	6,9724	1050,5	0,00	0,24	5,46	16,75	0,00	55,08	22,29	0,18	0,00
16	250,5	29,9	98,431	6,9724	1037,3	0,00	0,24	0,82	21,40	0,00	59,73	17,64	0,18	0,00
17	193,6	29,7	98,431	6,9724	1037,3	0,00	0,24	0,82	21,40	0,00	59,73	17,64	0,18	0,00
18	30,0	29,2	76,424	5,7509	1037,3	0,00	0,29	0,99	25,94	0,00	72,41	0,15	0,22	0,00
19	30,0	1,3	68,869	2,0031	130,3	0,00	0,84	2,84	74,48	0,00	20,79	0,42	0,64	0,00
20	30,0	29,0	7,495	3,7177	899,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
21	54,2	42,0	0,060	0,0300	7,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
22	449,8	21,05	320,424	11,1059		0,92	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	1,03	77,28	20,73
23	15,0	70,0	3,331	0,1845	154,8	0,00	89,00	0,00	2,00	8,11	0,00	0,00	0,89	0,00
24	850,0	20,4	323,752	11,2991		0,91	0,00	0,00	1,80	0,00	0,00	4,35	75,97	16,97
25	850,0	20,0	295,724	10,4239		0,98	0,00	0,00	1,96	0,00	0,00	4,71	82,35	10,00
26	303,9	1,04	295,724	10,4239		0,98	0,00	0,00	1,96	0,00	0,00	4,71	82,35	10,00
27	547,3	0,98	364,598	12,1904		0,84	0,00	0,00	14,51	0,00	0,00	7,79	70,53	6,34
28	169,0	1,01	364,598	12,1904		0,84	0,00	0,00	14,51	0,00	0,00	7,79	70,53	6,34
29	306,0	100,0	56,025	3,1097		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
30	485,0	92,0	67,964	3,7724		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
31	485,0	92,0	51,818	2,8762		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
32	367,7	40,0	42,305	2,3482		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
33	367,7	40,0	2,056	0,1141		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
34	165,0	6,0	2,564	0,1423		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
35	167,0	6,0	90,610	5,0294		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

Come per gli impianti tradizionali la maggior produzione elettrica si riscontra al diminuire dell'S/C per il maggior potere calorifico del purge gas; anche con le membrane a separazione di ossigeno questo dato consente di aumentare il valore del rendimento equivalente ottenuto, consentendo un valore di emissioni equivalenti inferiori agli altri due casi. In particolare, la maggior quantità di gas naturale introdotta nell'ultimo caso aumenta sensibilmente le emissioni di anidride carbonica associate.

4.4.2 Temperatura di uscita del syngas dall'ATR pari a 950 °C

L'abbassamento della temperatura di uscita comporta, anche per questa classe di impianti, una diminuzione della conversione del CH₄ in idrogeno, causata dalla minore temperatura nell'ATR.

La maggior quantità di metano comporta la produzione di un purge gas con maggiore PCI e dunque l'aumento della potenza termica sviluppata nel post-combustore (+41 %). Questo implica una maggiore produzione elettrica dagli espansori a vapore, che compensa ampiamente il minor guadagno del turbogas, causato dalla minor portata elaborata: è da ricordare che l'ossigeno necessario all'ATR diminuisce non solo con lo S/C, ma anche con la temperatura operativa.

Tabella 4-18 Confronto tra diversi impianti senza cattura selettiva, T=950 °C

S/C	η_{eq} %	η_{H_2} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	Qvap [MWth]	Prod el [MWel]	Pel [MWel]
Tradizionale						
1	87,30	69,72	66,18	192,45	56,96	26,60
1,5	86,13	72,68	67,08	148,98	46,38	16,02
2	84,04	74,30	68,75	113,07	39,04	8,46
Con HTM						
1	82,99	81,09	69,62	97,75	30,37	-48,32
1,5	82,12	79,87	70,36	104,57	30,79	-49,52
2	81,85	78,89	70,59	117,23	29,97	-51,68
Con OTM						
1	89,69	62,76	64,42	244,23	103,85	92,01
1,5	88,30	65,19	65,43	198,46	93,09	81,45
2	85,91	66,45	67,25	163,58	83,95	72,35

I confronti con le altre tipologie di impianto presentano caratteristiche simili a quanto già osservato per i casi a 1050 °C. L'utilizzo di un rapporto tra vapore e carbonio entrante pari a 1 consente di raggiungere un rendimento equivalente

vicino al 90 %: questo valore è il più elevato tra tutte le tipologie di impianto confrontate.

Gran parte del merito della bontà del risultato è attribuibile all'elevata produzione elettrica e termica, unita ai consumi più contenuti per via dell'eliminazione dell'ASU. La potenza elettrica esportata risulta così quasi 4 volte quella del caso tradizionale, mentre il calore aumenta del 25 % circa.

Anche le emissioni equivalenti risultano contenute nonostante la maggior quantità di gas naturale introdotta, che comporta emissioni di CO₂ superiori (mediamente 8 kg/s in più): anche questo indice beneficia in particolar modo dell'elevata produzione elettrica e termica.

L'analisi dei dati evidenzia dunque la convenienza, dal punto di vista operativo, dell'utilizzo di una membrana a separazione di ossigeno in luogo di un sistema ASU; questa tecnologia può essere introdotta convertendo impianti attualmente esistenti e dotandoli anche di un turbogas; è tuttavia necessario accettare un'elevata produzione elettrica e termica, con conseguente riduzione del η_{H_2} . Le condizioni operative consigliate prevedono l'uscita dall'ATR a 950 °C.

4.5 Impianto con Membrana a separazione di Ossigeno (OTM), con cattura di CO₂ mediante MDEA

La prima opzione per la realizzazione di una cattura selettiva prevede l'installazione di un processo MDEA, come per l'impianto di cattura tradizionale.

All'uscita dallo shift di bassa temperatura il flusso raffreddato e separato dal condensato è inviato alla sezione di cattura, da cui, oltre alla CO₂, esce un syngas contenente il 96 % di idrogeno. Questo flusso viene separato: una parte, la più consistente, è inviata al PSA, mentre una piccola frazione (Figura 4.20, flusso 24) è utilizzata con il purge gas (flusso 23) all'interno del combustore dell'aria. Questa scelta viene effettuata in quanto l'iniezione aggiuntiva di gas naturale comporta una maggior produzione di anidride carbonica che viene direttamente liberata in atmosfera. Invece, in questo modo, il purge gas inviato al bruciatore presenta solo un 13 % di carbonio ossidabile a CO₂, oltre a un ulteriore 13 % già in forma ossidata. Questa piccola quantità di anidride carbonica fa sì che l'effetto di diluizione dell'ossigeno risulti contenuto.

Il flusso di idrogeno impuro in uscita dal processo MDEA, inoltre, risulta molto povero in carbonio e presenta un piccolo valore di portata: si utilizzano circa 209 grammi per ogni kg di purge gas prodotto, che comportano emissioni di CO₂ pari a circa 0,92 kg per ogni kg di miscela immessa nel combustore.

L'utilizzo di purge gas nel combustore dell'aria comporta l'adozione di un compressore inter-refrigerato addizionale per portare il flusso dal PSA uscente a pressione di poco superiore a quella atmosferica fino ai 29 bar necessari. Questo compressore rappresenta dunque una spesa energetica addizionale che, benché sia di piccola entità rispetto alle potenze in gioco, influirà negativamente sul rendimento equivalente dell'impianto.

Inoltre non viene eseguita una post-combustione dei gas uscenti dalla turbina e questo comporta la possibilità di produrre solo vapore in bassa pressione, diminuendo la resa elettrica degli espansori di vapore, nonché l'esportazione termica.

Ulteriori fonti di spesa energetica sono i compressori e gli ausiliari di cui è dotata la sezione di cattura.

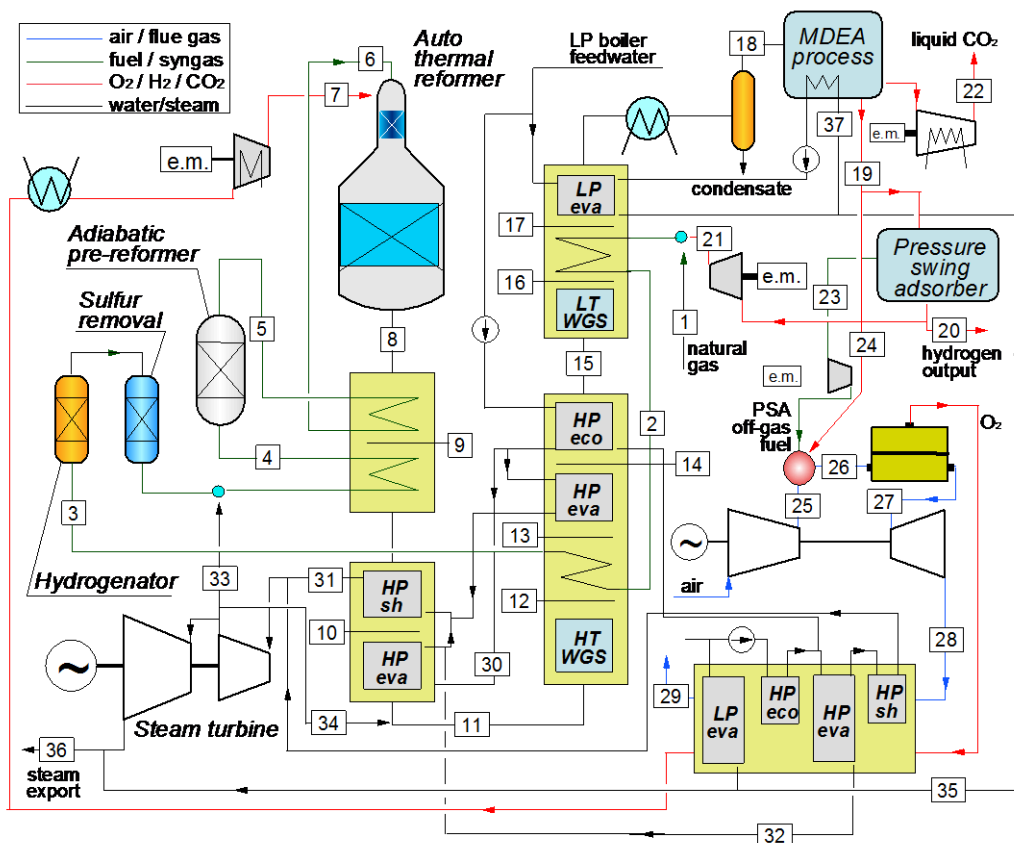


Figura 4.20 Impianto con OTM e sezione di cattura mediante MDEA

4.5.1 Temperatura di uscita del syngas pari a 1050 °C

L'utilizzo di purge gas in luogo del gas naturale consente un rendimento di conversione η_{H_2} superiore rispetto alla configurazione senza cattura. Anche la produzione totale di CO₂ è inferiore, diminuendo ulteriormente la percentuale di emissioni rispetto all'assenza di cattura.

Come è possibile osservare in Tabella 4-19, l'aggiunta della sezione di cattura e del compressore per il purge gas incide in maniera significativa sul bilancio elettrico che si attesta attorno al 20 % rispetto al caso senza cattura.

L'assenza di post-combustione, come detto in precedenza, riduce l'export di vapore, producendo un effetto negativo sul rendimento equivalente, inferiore di circa 10 punti percentuali.

Tabella 4-19 Confronto tra impianti OTM con e senza cattura, T=1050 °C

S/C	η_{eq} %	η_{H_2} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	Qvap [MWth]	Prod el [MWel]	Pel netta [MWel]
Senza cattura						
1	88,85	65,88	65,03	197,13	89,66	77,61
1,5	88,21	65,94	65,5	191,94	88,24	75,95
2	85,48	65,86	67,59	170,02	84,68	72,14
Con cattura						
1	79,62	73,53	8,18	52,73	60,21	12,84
1,5	78,92	72,33	7,04	58,46	64,14	14,79
2	76,41	71,05	5,76	45,29	65,61	14,29

La configurazione più performante rimane quella con S/C=1, che presenta anche il più elevato rendimento di conversione η_{H_2} : questo risultato è dovuto al fatto che l'idrogeno equivalente in ingresso alla sezione di cattura è maggiore rispetto agli altri casi a causa della minor quantità di ossigeno inviato all'ATR; inoltre la quantità di H₂ inviata al combustore con il flusso di incondensabili uscente dall'impianto MDEA è minore sempre a causa della minor quantità di O₂ necessaria al reformer.

Le minori emissioni equivalenti si riscontrano aumentando il rapporto S/C, per via del maggior avanzamento delle reazioni di steam reforming e ossidazione parziale con O₂ e la conseguente minore presenza di specie non ossidate (CO e CH₄) nel combustibile immesso al bruciatore, che permettono un flusso di CO₂ catturata superiore dell'8 % rispetto al caso con S/C=1.

Tabella 4-20 Dettaglio flussi, impianto con OTM e cattura tramite MDEA, T=1050 °C, S/C=1,5; riferimento: H2 in uscita=300000 Nm3/h

Stream	T °C	P bar	m kg/s	M kmol/s	LHV flow MW	Molar composition, %								
						Ar	CH4	CO	CO2	C2+	H2	H2O	N2	O2
1	15,0	70,0	26,740	1,4811	1242,9	0,00	89,00	0,00	2,00	8,11	0,00	0,00	0,89	0,00
2	223,5	42,0	26,802	1,5120	1250,4	0,00	87,11	0,00	1,96	8,03	2,04	0,00	0,87	0,00
3	365,0	38,2	26,802	1,5120	1250,4	0,00	87,11	0,00	1,96	8,03	2,04	0,00	0,87	0,00
4	490,0	36,6	70,313	3,9270	1250,4	0,00	33,54	0,00	0,75	3,09	0,79	61,50	0,34	0,00
5	452,2	35,6	70,313	4,1153	1256,9	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,39	54,16	0,32	0,00
6	620,0	35,1	70,313	4,1153	1256,9	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,39	54,16	0,32	0,00
7	180,0	40,0	28,804	0,9002		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
8	1050,0	32,7	99,117	7,0535	1111,9	0,00	0,24	16,44	6,14	0,00	45,10	31,88	0,19	0,00
9	926,0	32,3	99,117	7,0535	1111,9	0,00	0,24	16,44	6,14	0,00	45,10	31,88	0,19	0,00
10	661,8	31,9	99,117	7,0535	1111,9	0,00	0,24	16,44	6,14	0,00	45,10	31,88	0,19	0,00
11	330,0	31,7	101,232	7,1709	1111,9	0,00	0,24	16,18	6,04	0,00	44,37	33,00	0,18	0,00
12	450,6	31,3	101,232	7,1709	1080,4	0,00	0,24	5,46	16,75	0,00	55,08	22,29	0,18	0,00
13	404,9	31,0	101,232	7,1709	1080,4	0,00	0,24	5,46	16,75	0,00	55,08	22,29	0,18	0,00
14	401,6	30,7	101,232	7,1709	1080,4	0,00	0,24	5,46	16,75	0,00	55,08	22,29	0,18	0,00
15	195,0	30,2	101,232	7,1709	1080,4	0,00	0,24	5,46	16,75	0,00	55,08	22,29	0,18	0,00
16	250,5	29,9	101,232	7,1709	1066,8	0,00	0,24	0,82	21,40	0,00	59,73	17,64	0,18	0,00
17	193,6	29,7	101,232	7,1709	1066,8	0,00	0,24	0,82	21,40	0,00	59,73	17,64	0,18	0,00
18	30,0	29,2	78,600	5,9146	1066,8	0,00	0,29	0,99	25,94	0,00	72,41	0,15	0,22	0,00
19	30,0	29,2	14,449	4,4570	1066,8	0,00	0,39	1,31	1,72	0,00	96,09	0,19	0,30	0,00
20	30,0	29,0	7,495	3,7179	899,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
21	54,2	29,0	0,062	0,0308	7,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
22	30,0	110,0	64,149	1,4576		0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
23	30,0	1,3	6,494	0,5859	130,3	0,00	2,86	9,70	12,73	0,00	71,08	1,44	2,19	0,00
24	30,0	1,3	0,397	0,1223	29,3	0,00	0,39	1,31	1,72	0,00	96,09	0,19	0,30	0,00
25	450,0	21,1	317,751	11,0134		0,92	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	1,03	77,28	20,73
26	850,1	20,4	324,650	11,4255		0,89	0,00	0,00	1,36	0,00	0,00	6,05	74,61	17,09
27	850,1	20,0	295,825	10,5254		0,96	0,00	0,00	1,48	0,00	0,00	6,57	80,99	10,00
28	304,2	1,04	295,825	10,5254		0,96	0,00	0,00	1,48	0,00	0,00	6,57	80,99	10,00
29	169,0	1,01	295,825	10,5254		0,96	0,00	0,00	1,48	0,00	0,00	6,57	80,99	10,00
30	306,0	100,0	57,611	3,1978		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
31	485,0	92,0	69,917	3,8808		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
32	315,0	100,0	11,678	0,6482		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
33	367,7	40,0	43,509	2,4150		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
34	367,7	40,0	2,117	0,1175		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
35	165,0	6,0	2,637	0,1464		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
36	166,2	6,0	27,596	1,5317		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
37	166,2	6,0	21,504	1,1936		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

Tabella 4-21 **Indici SPECCA degli impianti OTM con cattura tramite MDEA**

S/C	SPECCA vs OTM [MJth/ kgCO ₂]	SPECCA vs tradiz [MJth/ kgCO ₂]
1	2,55	2,01
1,5	2,54	2,02
2	2,50	2,03

L'analisi degli indici SPECCA, contenuti in Tabella 4-21, sottolinea come questa configurazione presenti richieste energetiche superiori rispetto ad altri casi di impianti con cattura, influenzate in particolar modo dalla minore produzione di vapore di alta pressione espandibile in turbina.

Questa perdita è maggiormente evidente nel confronto con gli impianti OTM senza cattura. La potenza elettrica del turbogas, infatti, rimane sostanzialmente invariata (c'è un piccolo guadagno del 6 % circa dovuto alla maggiore portata elaborata), mentre quella ottenuta dagli espansori a vapore si riduce di oltre il 55%.

La presenza del turbogas garantisce una produzione elettrica superiore rispetto a quella dell'impianto tradizionale; tuttavia il guadagno dovuto all'assenza dell'ASU è bilanciato dalla richiesta del compressore della CO₂, a cui si aggiungono anche gli ausiliari della MDEA e il compressore del purge, con effetti negativi sul bilancio elettrico totale, che tuttavia premia ancora la configurazione con OTM e sezione di cattura, con un'esportazione superiore del 50 % circa. Ad incidere negativamente sull'indice SPECCA è invece l'esportazione di vapore, che è il 56 % in meno.

Dal confronto con i valori di SPECCA e di consumo elettrico ottenuti per l'aggiunta di una sezione di cattura all'impianto tradizionale (Tabella 4-22) si può osservare come la differenza tra gli indici (circa 0,4 MJth/kgCO₂) sia imputabile in particolar modo alla minor esportazione di vapore, che peggiora lievemente i rendimenti equivalenti. La produzione elettrica, invece, beneficia della presenza del turbogas e dell'assenza dell'ASU, che permettono mediamente circa 1,25 MJ di energia elettrica netta in più ogni kg di gas naturale introdotto, nonostante la minor produzione di vapore e i consumi aggiuntivi del compressore del purge gas.

La configurazione migliore risulta quella con S/C più contenuto: nonostante le emissioni equivalenti maggiori, infatti, il guadagno in termini di rendimento equivalente permette di diminuire la richiesta aggiuntiva di energia primaria rispetto agli altri due casi, sebbene le differenze siano meno marcate che quelle evidenziate per l'impianto senza membrana.

L'efficienza di produzione dell'idrogeno premia la configurazione senza OTM, a causa dell'utilizzo, nel caso si abbia la membrana, di parte dell'idrogeno all'interno del combustore per il riscaldamento dell'aria: l'utilizzo della sola membrana a ossigeno non garantisce, infatti, un guadagno nella produzione di idrogeno tale da bilanciare la quantità bruciata.

Tabella 4-22 Confronto tra impianto tradizionale e OTM, con cattura, T=1050 °C

S/C	η_{eq} %	η_{H_2} %	ε [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	Qvap [MWth]	Prod el [MWeI]	Pel netta [MWeI]	SPECCA vs tradiz [MJth/ kgCO ₂]
Tradizionale							
1	79,91	74,06	7,93	104,71	44,80	-15,88	1,68
1,5	79,33	74,36	6,78	96,62	43,44	-18,36	1,65
2	77,08	74,49	5,48	72,40	40,04	-23,13	1,60
OTM							
1	79,62	73,53	8,18	52,73	60,21	12,84	2,01
1,5	78,92	72,33	7,04	58,46	64,14	14,79	2,02
2	76,41	71,05	5,76	45,29	65,61	14,29	2,03

4.5.2 Temperatura di uscita del syngas pari a 950 °C

Il minor avanzamento delle reazioni di steam reforming nell'ATR comporta, come di consueto, una maggior presenza di gas naturale nel syngas e dunque nel purge gas. Il maggior potere calorifico derivatone permette di non dover utilizzare il flusso uscente dalla MDEA nel bruciatore, consentendo una maggiore resa dell'idrogeno, che, fuorché per il caso con S/C=1, risulta superiore a quello ricavato nella configurazione con temperatura pari a 1050 °C. Per di più, i valori sono comparabili a quelli degli impianti tradizionali, con e senza cattura.

L'abbondanza di purge gas consente inoltre di eseguire una piccola post-combustione dei fumi di scarico del turbogas, permettendo di ottenere una discreta portata di vapore (1 kg per ogni kg di gas naturale introdotto) in alta pressione, inviato poi al surriscaldatore a valle dell'ATR, oltre alla consueta produzione di bassa.

Questa maggior produzione di vapore consente una produzione elettrica superiore a quella ottenuta nel caso a 1050 °C; a causa della presenza del compressore aggiuntivo per il purge gas e di quello per il flusso di CO₂ da inviare allo stoccaggio, tuttavia, il bilancio elettrico risulta sensibilmente inferiore a quello dei casi senza cattura.

L'esportazione di vapore viene anche influenzata in maniera negativa dalla necessità di spillarne una frazione (circa il 20 %, ovvero 2,7 kg ogni kg di H₂ prodotto) per la rigenerazione della MDEA.

Il consumo del compressore per il purge è circa la metà di quello del caso a 1050 °C: questo in quanto il maggior PCI del gas uscente dal PSA consente di utilizzare una portata inferiore al bruciatore dell'aria, e dunque si necessita di un minor assorbimento elettrico.

Come è possibile osservare in Tabella 4-23, i rendimenti equivalenti degli impianti OTM con cattura sono circa uguali, con un leggero miglioramento per i casi a S/C pari a 1 e 2 per quanto riguarda la configurazione a temperatura inferiore.

Tabella 4-23 Confronto tra impianti OTM con e senza cattura, T=950 °C

S/C	η_{eq} %	η_{H_2} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	Qvap [MWth]	Prod el [MWel]	Pel netta [MWel]
Senza cattura						
1	89,69	62,77	64,42	244,23	103,85	92,01
1,5	88,30	65,19	65,43	198,46	93,09	81,45
2	85,91	66,45	67,25	163,58	83,95	72,35
Con cattura						
1	80,07	69,56	12,66	98,61	77,60	34,90
1,5	78,84	72,63	9,84	56,63	62,41	20,02
2	76,86	74,32	7,39	21,16	52,11	9,58

Nonostante una produzione di idrogeno alquanto deficitaria per via della minor conversione del metano nell'ATR, il caso con S/C=1 presenta un'ottima produzione di vapore e un conseguente maggior guadagno in termini di potenza elettrica netta (addirittura 3,5 volte quella esportata per l'S/C=2).

Nella Tabella 4-24 è possibile osservare un confronto con la cattura mediante MDEA, relativa all'impianto tradizionale: da ricordare che anche in questo caso i rendimenti equivalenti della configurazione a 950 °C si sono dimostrati più elevati di quelli ottenuti a temperatura maggiore, mentre gli indici SPECCA

presentano un comportamento peggiore a causa delle maggiori emissioni equivalenti.

La differenza nel bilancio di potenze è imputabile ai minori consumi dell'impianto con membrana, dovuti all'assenza dell'ASU, la cui richiesta energetica è sei volte superiore a quella del compressore del purge gas, assente nell'impianto senza membrana.

I rendimenti di cattura sono i medesimi, mentre si osserva una leggera flessione del rendimento equivalente, che risente della minore produzione di idrogeno, a parità di input termico. Il conseguente minor rendimento di conversione η_{H_2} è dovuto al fatto che nel caso tradizionale l'aggiunta di vapore per il raggiungimento del rapporto Steam-to-Dry gas è maggiore del 7 % circa a causa della maggiore portata molare del syngas che si ha in questa classe di impianti (sono presenti anche azoto e argon, dovuti al flusso proveniente dall'ASU): questo permette dunque una maggiore quantità di reagenti per le reazioni di Water Gas Shift, che presentano un avanzamento superiore e, dunque, una maggiore produzione di H_2 .

Tabella 4-24 Confronto tra impianto con OTM e tradizionale, con cattura mediante MDEA, T=950 °C

S/C	η_{eq} %	η_{H_2} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	Qvap [MWth]	Prod el [MWel]	Pel netta [MWel]	SPECCA vs tradiz [MJth/ kgCO ₂]
Tradizionale							
1	80,46	74,06	12,27	155,22	58,49	-0,17	1,81
1,5	81,27	74,36	9,33	109,05	46,83	-10,61	1,20
2	77,59	74,49	7,55	75,23	40,60	-18,74	1,62
OTM							
1	80,07	69,56	12,66	98,61	77,60	34,90	1,93
1,5	78,84	72,63	9,84	56,63	62,41	20,02	1,88
2	76,86	74,32	7,39	21,16	52,11	9,58	1,81

L'indice SPECCA risulta leggermente penalizzato negli impianti utilizzando membrana, a causa di un rendimento equivalente inferiore e di emissioni superiori: la configurazione più conveniente tra quelle presentanti OTM risulta essere quella con S/C maggiore, a cui si accompagnano minori emissioni.

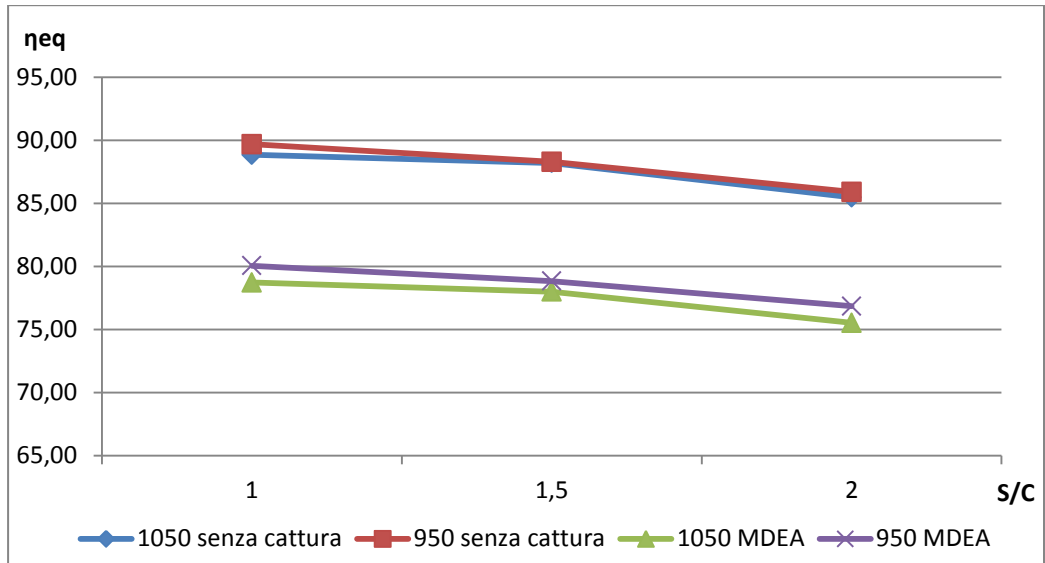


Figura 4.21 Rendimenti equivalenti, configurazioni OTM senza cattura e con cattura mediante MDEA

Di seguito, in Figura 4.22, è possibile osservare gli indici SPECCA delle configurazioni con OTM e cattura MDEA, sia rispetto agli impianti senza cattura, sia rispetto agli impianti tradizionali di riferimento (senza cattura).

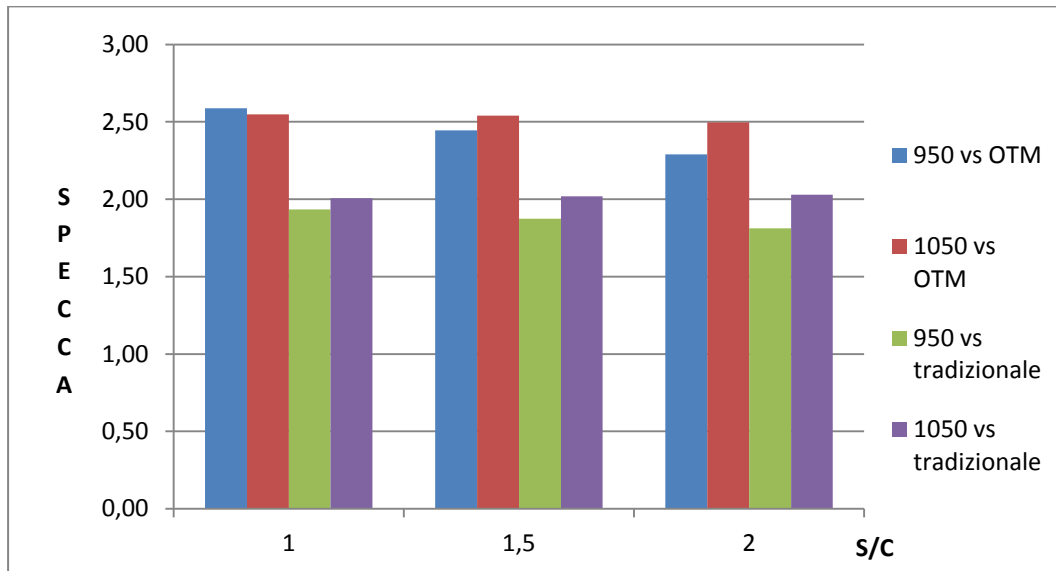


Figura 4.22 Indici SPECCA, impianti OTM con cattura MDEA

4.6 Impianto con Membrane a separazione di Ossigeno (OTM) e di Idrogeno (HTM), con cattura criogenica

L'ultima classe di impianti analizzata prevede l'installazione contemporanea di membrane a separazione di ossigeno e di idrogeno (Figura 4.23). L'obiettivo è osservare il comportamento, in termini di rendimenti, emissioni e produzione, di una configurazione impiantistica all'avanguardia, al fine di valutarne i possibili vantaggi nel confronto con le attuali modalità di produzione dell'idrogeno.

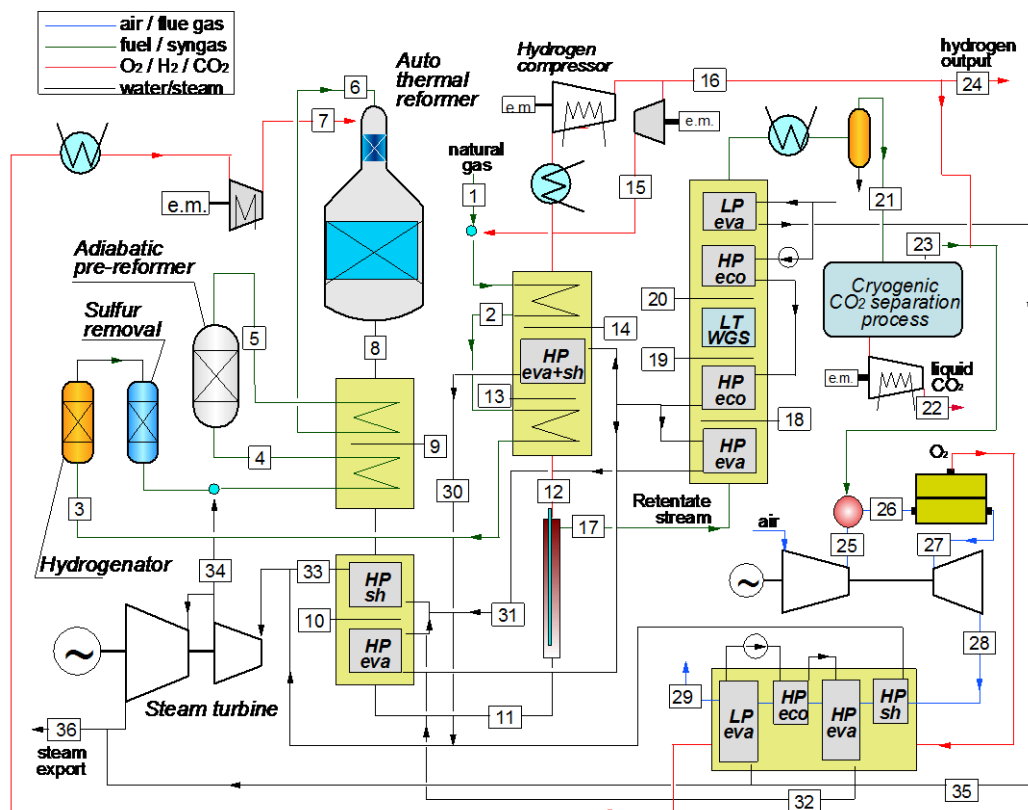


Figura 4.23 Impianto con OTM e HTM e con sezione di cattura criogenica

L'impianto risulta un ibrido delle due tecnologie precedentemente presentate: l'ossigeno è fornito all'ATR dalla membrana, mentre al posto dello shift di alta temperatura è presente una membrana a idrogeno. Il flusso di idrogeno puro (numero 12) viene raffreddato, producendo vapore e preriscaldando la carica fresca, e quindi compresso ed esportato. Il retentato (flusso 17), dopo un primo

raffreddamento, è introdotto in un reattore di shift a bassa temperatura e ulteriormente raffreddato, prima di essere inviato alla sezione di cattura.

Da qui, il flusso di gas separato dalla CO₂ (numero 23), ricco di H₂, è inviato al bruciatore per il riscaldamento dell'aria in ingresso all'OTM, previa opportuna miscelazione con una piccola portata di idrogeno, tale da garantire il raggiungimento della temperatura operativa della membrana.

Dopo la consueta espansione nel turbogas, il flusso ricco di azoto uscente dalla membrana a ossigeno è raffreddato, per produrre vapore in bassa pressione, e quindi scaricato in ambiente.

L'utilizzo di una frazione dell'idrogeno per il pre-riscaldamento dell'aria inficia negativamente sul rendimento di conversione η_{H_2} dell'impianto: questa diminuzione potrebbe però essere compensata dall'aumento in termini di conversione apportato dall'utilizzo dell'HTM. La scelta di utilizzare idrogeno e non metano è principalmente dettata dalla volontà di ridurre le emissioni di CO₂: è da tenere comunque presente che l'utilizzo di metano aggiuntivo ha anch'esso effetti negativi sul rendimento di produzione dell'idrogeno.

È inoltre assente il PSA, presente negli impianti con membrana a separazione di idrogeno e sezione di cattura: la scelta è stata dettata dal fatto che, volendo utilizzare il gas uscente dall'impianto criogenico per la combustione, sarebbe stato controproducente installare un sistema come il PSA per separare una frazione di idrogeno che poi sarebbe stata comunque miscelata con il purge gas. Inoltre, poiché l'uscita dell'off gas dal PSA avviene a pressione poco superiore rispetto a quella atmosferica, sarebbe stato necessario introdurre un ulteriore compressore.

4.6.1 Temperatura di uscita del syngas pari a 1050 °C

L'utilizzo di una classe di impianti dotati sia di membrana HTM che OTM permette di ottenere rendimenti di conversione η_{H_2} con valori leggermente più bassi rispetto a quelli degli OTM con cattura MDEA: il gas inviato al combustore presenta un minore potere calorifico in quanto la quantità di idrogeno contenuta nel flusso uscente dalla MDEA è inferiore a causa della separazione effettuata con la membrana. Inoltre una frazione del CH₄ e della CO non convertiti è asportata con il flusso ad elevata purezza e sarà dunque necessario sottrarre al flusso di export una quantità di idrogeno maggiore (circa 2,5 volte la portata sottratta negli impianti utilizzanti MDEA).

Dal confronto con impianti dotati di sola membrana HTM risulta che la produzione di idrogeno all'interno del sistema è la medesima. Ciò che fa

Tabella 4-25 Dettaglio flussi, impianto con OTM, HTM e cattura criogenica, T=1050 °C, S/C=1,5; riferimento: H2 in uscita=300000 Nm3/h

Stream	T	P	m	M	LHV flow	Molar composition, %								
	°C	bar	kg/s	kmol/s	MW	Ar	CH4	CO	CO2	C2+	H2	H2O	N2	O2
1	15,0	70,0	26,960	1,4933	1253,2	0,00	89,00	0,00	2,00	8,11	0,00	0,00	0,89	0,00
2	294,0	42,0	27,025	1,5253	1260,9	0,00	87,05	0,00	1,96	8,02	2,10	0,00	0,87	0,00
3	365,0	38,2	27,025	1,5253	1260,9	0,00	87,05	0,00	1,96	8,02	2,10	0,00	0,87	0,00
4	490,0	36,6	70,891	3,9602	1260,9	0,00	33,53	0,00	0,75	3,09	0,81	61,48	0,34	0,00
5	452,3	35,6	70,891	4,1497	1267,4	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,40	54,16	0,32	0,00
6	620,0	35,1	70,891	4,1497	1267,4	0,00	36,12	0,05	2,96	0,00	6,40	54,16	0,32	0,00
7	180,0	40,0	29,044	0,9077		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
8	1050,0	32,7	99,935	7,1123	1121,3	0,00	0,24	16,44	6,14	0,00	45,11	31,88	0,19	0,00
9	926,1	32,3	99,935	7,1123	1121,3	0,00	0,24	16,44	6,14	0,00	45,11	31,88	0,19	0,00
10	731,3	31,9	99,935	7,1123	1121,3	0,00	0,24	16,44	6,14	0,00	45,11	31,88	0,19	0,00
11	700,0	31,7	99,935	7,1123	1121,3	0,00	0,24	16,44	6,14	0,00	45,11	31,88	0,19	0,00
12	812,5	1,3	8,069	4,0025	968,6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
13	763,4	1,3	8,069	4,0025	968,6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
14	321,0	1,2	8,069	4,0025	968,6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
15	134,7	42,0	0,065	0,0320	7,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
16	123,3	29,0	8,004	3,9704	960,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
17	812,5	31,0	91,866	3,1430	116,7	0,00	0,03	7,18	44,45	0,00	6,87	41,06	0,42	0,00
18	585,4	30,7	91,866	3,1430	116,7	0,00	0,03	7,18	44,45	0,00	6,87	41,06	0,42	0,00
19	213,0	30,5	91,866	3,1430	116,7	0,00	0,03	7,18	44,45	0,00	6,87	41,06	0,42	0,00
20	281,6	30,2	91,866	3,1430	108,0	0,00	0,03	0,38	51,24	0,00	13,66	34,27	0,42	0,00
21	30,0	30,0	72,514	2,0688	108,0	0,00	0,04	0,58	77,85	0,00	20,76	0,13	0,64	0,00
22	30,0	110,0	63,248	1,4449	2,1	0,00	0,01	0,07	99,35	0,00	0,50	0,00	0,08	0,00
23	30,0	1,2	9,216	0,6212	105,8	0,00	0,11	1,78	28,18	0,00	67,98	0,00	1,96	0,00
24	123,3	29,0	7,495	3,7178	899,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
25	449,9	21,05	326,378	11,3127		0,92	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	1,03	77,28	20,73
26	850,1	20,40	336,110	11,8435		0,88	0,00	0,00	1,61	0,00	0,00	6,70	73,92	16,90
27	850,1	20,00	307,074	10,9358		0,95	0,00	0,00	1,74	0,00	0,00	7,25	80,06	10,00
28	306,7	1,04	307,074	10,9358		0,95	0,00	0,00	1,74	0,00	0,00	7,25	80,06	10,00
29	169,0	1,01	307,074	10,9358		0,95	0,00	0,00	1,74	0,00	0,00	7,25	80,06	10,00
30	485,0	92,0	26,547	1,4735		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
31	315,0	100,0	23,526	1,3059		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
32	315,0	100,0	11,775	0,6536		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
33	485,0	92,0	41,047	2,2783		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
34	367,7	40,0	43,867	2,4349		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
35	165,0	6,0	13,595	0,7546		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
36	165,9	6,0	60,741	3,3715		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

diminuire il rendimento di 11/12 punti percentuali è di conseguenza la quantità di H₂ contenuta nel flusso uscente dalla sezione criogenica e quella prelevata dal flusso di export.

Tabella 4-26 Confronto tra impianti OTM senza cattura, con cattura MDEA e con HTM e cattura criogenica, T=1050 °C

S/C	η_{H_2} %	Prod elettrica [MWel]	Pel netta [MWel]	Qvap [MWth]	η_{eq} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	η_{catt} %
OTM senza cattura							
1	65,88	89,66	77,61	197,13	88,85	65,03	0
1,5	65,94	88,24	75,95	191,94	88,21	65,50	0
2	65,86	84,68	72,14	170,02	85,48	67,59	0
OTM+MDEA							
1	73,53	60,21	12,84	52,73	78,73	8,28	88,72
1,5	72,33	64,14	14,79	58,46	78,01	7,12	90,38
2	71,05	65,61	14,29	45,29	75,53	5,83	92,38
OTM+HTM+criogenico							
1	73,25	64,93	-20,22	124,59	80,01	10,21	85,86
1,5	71,74	66,65	-20,57	128,67	78,47	8,67	88,23
2	70,47	66,66	-21,41	147,44	78,26	8,33	88,72

La produzione elettrica è leggermente superiore al caso con MDEA in quanto il minor potere calorifico del combustibile al bruciatore fa sì che la portata di gas entrante in turbina sia superiore, permettendo una superiore produzione elettrica. L'assenza della post-combustione, tuttavia, fa sì che il lavoro degli espansori a vapore sia inferiore: in generale si ha un perdita di potenza prodotta pari al 25%.

L'esportazione di potenza elettrica è fortemente influenzata dalla presenza del compressore dell'idrogeno, che assorbe una media di 7,5 MW per ogni kg di idrogeno elaborato. Inoltre la sezione di cattura aggiunge circa 2,5 MW/kgH₂: solo queste due voci sono responsabili di consumi che rappresentano il 116 % della produzione elettrica.

La differenza in termini di erogazione di potenza con l'impianto dotato di cattura tramite MDEA è dovuta alla presenza del compressore di idrogeno, la cui richiesta è solo parzialmente bilanciata dall'assenza del compressore del purge gas e degli ausiliari della MDEA.

Nell'impianto con HTM è possibile osservare un export di vapore inferiore del 35 % a quello della configurazione senza cattura, nonostante una produzione di vapore di alta pressione di poco superiore alla metà. Esiste infatti una notevole

produzione di vapore in bassa pressione, che risulta essere più del doppio di quello ottenuto dal caso senza cattura. Inoltre c'è da ricordare che non essendo presente un reattore di shift di alta temperatura non è necessaria l'immissione aggiuntiva di vapore a valle dell'ATR.

In confronto invece al caso con cattura MDEA, la differenza è imputabile, oltre che alla maggior produzione di bassa pressione, alla necessità del calore per la rigenerazione delle ammine (circa 0,33 kg di vapore a bassa pressione per ogni kg di CO₂ separata).

Questo maggiore export termico permette un rendimento equivalente leggermente superiore che, in analogia con gli altri casi, premia la configurazione con S/C più basso, nonostante la minor produzione elettrica e termica. La prima è dovuta alla minor portata di gas che si espande in turbina (il purge gas ha PCI più elevato), mentre la seconda è dovuta alle minori portate elaborate di vapore dall'evaporatore a valle della membrana e da quello di bassa pressione a valle del WGS. La motivazione è da ricercarsi nella minor portata del syngas nel caso a S/C minore: la diminuzione è di quasi il 30 %.

Tuttavia, la presenza di un syngas più performante permette di avere rendimenti di conversione η_{H_2} più elevati, utilizzando meno idrogeno prodotto.

I rendimenti di cattura e le emissioni equivalenti penalizzano la configurazione con impianto criogenico, secondo modalità già discusse nel paragrafo 4.3.4.

Tabella 4-27 Confronto impianti HTM e OTM+HTM, con cattura criogenica, T=1050 °C

S/C	η_{H_2} %	η_{eq} %	Qvap [MWth]	Prod el [MWe]	Pel netta [MWe]	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	η_{catt} %
HTM+criogenico							
1	84,06	81,14	71,19	22,01	-68,15	9,95	86,02
1,5	83,88	79,89	61,93	20,01	-71,02	8,29	88,54
2	83,09	79,79	72,94	19,25	-72,99	8,06	88,87
OTM+HTM+criogenico							
1	73,25	80,01	124,59	64,93	-20,22	10,21	85,86
1,5	71,74	78,47	128,67	66,65	-20,57	8,67	88,23
2	70,47	78,26	147,44	66,66	-21,41	8,33	88,72

In Tabella 4-27 è possibile osservare il confronto con l'impianto con la sola membrana HTM (e cattura criogenica). Data la presenza dell'ASU e l'assenza del turbogas, la produzione elettrica è fortemente superiore negli impianti

utilizzanti OTM, così come il bilancio elettrico, favorevole all'adozione di membrane a ossigeno in luogo dell'ASU.

Il rendimento di produzione dell' H_2 è penalizzato, nel caso di utilizzo di entrambe le tipologie di membrane, dall'utilizzo di idrogeno nel bruciatore dell'aria: se si utilizzano solo membrane HTM, inoltre, è prevista l'installazione di un PSA che aumenta la quantità di H_2 esportata a parità di gas naturale entrante nel sistema.

Il rendimento di cattura si attesta invece su valori praticamente coincidenti. Le emissioni equivalenti sono invece influenzate anche dalla minor produzione di idrogeno, che è leggermente predominante rispetto al miglior bilancio elettrico e alla maggior esportazione termica del caso con OTM e HTM.

Allo stesso modo il rendimento equivalente, nonostante le migliori esportazioni, risente in maniera significativa della minor conversione dell'idrogeno: si ha una perdita di circa un punto percentuale. L'importanza della conversione del gas naturale in H_2 è evidenziata anche dal fatto che la miglior configurazione risulta quella che presenta l' η_{H_2} più elevato ($S/C=1$).

Per l'indice SPECCA è possibile osservare il grafico in Figura 4.24, che rappresenta gli indici relativi agli impianti con OTM e HTM in relazione a quelli con HTM, OTM e tradizionali, tutti senza cattura selettiva.

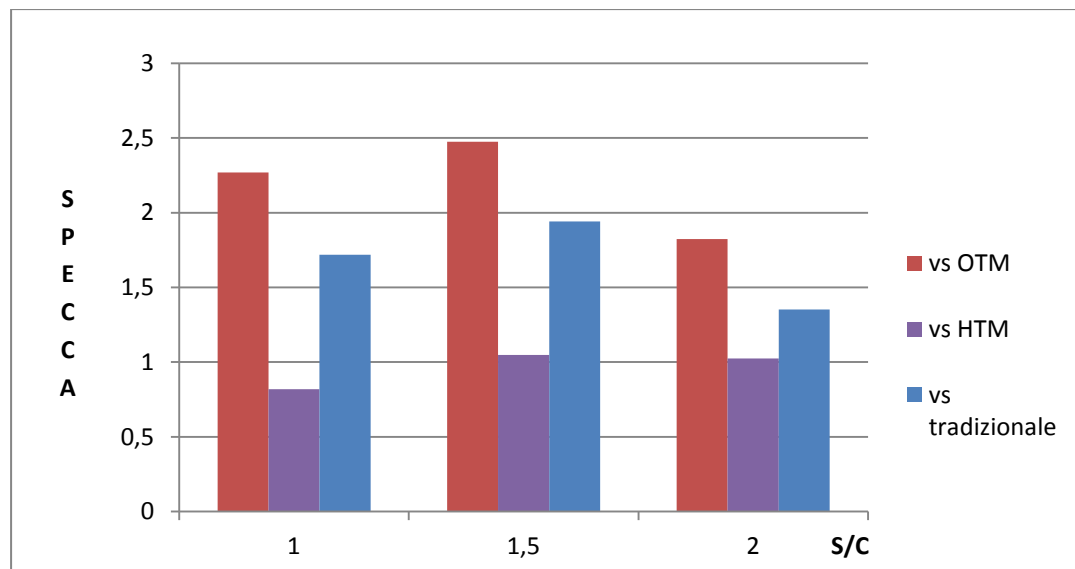


Figura 4.24 Confronto indici SPECCA degli impianti con OTM e HTM con impianti tradizionali, con sola HTM e con sola OTM, $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$

Come si può osservare gli impianti con doppia membrana presentano un aumento di richiesta termica in ingresso accettabile rispetto ai sistemi con sola HTM. La miglior configurazione in questo confronto risulta essere quella con S/C minore, che offre il rendimento equivalente maggiore.

Nel confronto con i sistemi tradizionali, la miglior configurazione rimane quella con S/C più elevato, la cui diminuzione di emissioni compensa il minor rendimento equivalente.

4.6.2 Temperatura di uscita del syngas pari a 950 °C

L'unica differenza impiantistica introdotta rispetto al caso a 1050 °C riguarda la disattivazione del surriscaldatore a valle dell'ATR e il surriscaldamento del vapore negli evaporatori.

L'adozione di una temperatura più ridotta consente di avere, all'ingresso dell'HTM, una maggior quantità di idrogeno equivalente, che permette di ottenere un flusso uscente più elevato e dunque rendimenti di conversione η_{H_2} più elevati rispetto all'utilizzo di sola OTM. Tuttavia l'impianto utilizzante di S/C pari a 2 presenta un η_{H_2} inferiore rispetto a quello del caso con OTM e sezione di cattura MDEA: questo perché il flusso di incombusti separato nella sezione di cattura selettiva, utilizzato in camera di combustione risulta molto povero di specie carboniose, richiedendo una maggiore quantità di idrogeno. Inoltre è da ricordare che i casi a 950 °C utilizzando MDEA non presentano la miscelazione di parte dell'idrogeno con il purge gas.

Anche in questo caso si ha una maggior produzione elettrica e un miglior bilancio rispetto all'adozione della sola membrana a idrogeno; allo stesso tempo si ha un sensibile peggioramento rispetto all'utilizzo della sola OTM dovuto al compressore per l'esportazione dell'idrogeno.

Come discusso nel paragrafo 4.3.4, l'utilizzo di una temperatura di uscita dall'ATR più contenuta premia la configurazione con membrana HTM dal punto di vista del rendimento di cattura.

La Tabella 4-28 presenta alcune caratteristiche delle diverse configurazioni. La produzione elettrica risente dell'assenza della post-combustione; l'export termico, invece, risulta penalizzato rispetto agli impianti con MDEA solo nel caso con S/C minore: la produzione di vapore risulta più costante nei casi con membrana HTM e non influenzata dal PCI del gas inviato al combustore dell'aria.

Le differenze di produzione elettrica tra le diverse configurazioni di impianti con doppia membrana sono imputabili esclusivamente alla maggior produzione del turbogas, mentre i consumi (crescenti anch'essi con lo S/C) risentono in particolare modo della maggiore potenza richiesta dei compressori dell'idrogeno e della CO₂.

Tabella 4-28 Confronto tra impianti OTM senza cattura, con cattura MDEA e con HTM e cattura criogenica, T=950 °C

S/C	η_{H_2} %	Prod elettrica [MWel]	Pel netta [MWel]	Qvap [MWth]	η_{eq} %	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	η_{catt} %
OTM senza cattura							
1	62,76	103,85	92,01	244,23	89,69	64,42	0
1,5	65,19	93,09	81,45	198,46	88,30	65,43	0
2	66,45	83,95	72,35	163,58	85,91	67,25	0
OTM+MDEA							
1	69,55	77,60	34,90	98,61	80,07	12,66	82,45
1,5	72,63	62,41	20,02	56,63	78,84	9,84	86,57
2	74,31	52,11	9,58	21,16	76,86	7,39	90,17
OTM+HTM+criogenico							
1	78,43	46,65	-33,74	71,46	79,91	11,09	84,67
1,5	76,64	49,49	-33,08	73,66	78,30	8,83	88,04
2	70,47	53,94	-35,73	94,76	78,15	8,02	89,15

Lo S/C=2 permette una maggiore produzione di vapore in bassa pressione a valle del turbogas e dunque un maggiore export.

Il rendimento equivalente favorisce il caso a S/C minore, influenzato, come per gli impianti a temperatura maggiore dalla miglior conversione del gas naturale. Anche le emissioni equivalenti e i rendimenti di cattura seguono il trend già illustrato per i casi a 1050 °C.

Il confronto con i sistemi con HTM e impianto criogenico offre gli stessi risultati commentati per gli impianti a temperatura maggiore, riassunti di seguito:

- Maggiore produzione elettrica per la presenza del turbogas
- Miglior bilancio di potenze per l'assenza dell'ASU
- Maggior quantità di vapore esportato
- Minor η_{H_2} a causa dell'utilizzo di una frazione dell'H₂ nel combustore

- Rendimento equivalente leggermente inferiore a causa della minor conversione

Tabella 4-29 Confronto impianti HTM e OTM+HTM, con cattura criogenica, T=950 °C

S/C	η_{H_2} %	η_{eq} %	Qvap [MWth]	Prod el [MWe]	Pel netta [MWe]	ϵ [gCO ₂ /MJ PCIH ₂]	η_{catt} %
HTM+criogenico							
1	86,95	80,82	42,07	13,30	-72,63	10,74	84,97
1,5	87,20	79,47	28,27	10,03	-76,45	8,58	88,21
2	86,47	79,29	41,40	6,14	-81,28	8,23	88,70
OTM+HTM+criogenico							
1	78,43	79,91	71,46	46,65	-33,74	11,09	84,67
1,5	76,64	78,30	73,66	49,49	-33,08	8,83	88,04
2	70,47	78,15	94,76	53,94	-35,73	8,02	89,15

Di seguito, in Figura 4.25, è possibile osservare il grafico relativo agli indici SPECCA, relativi al confronto con le diverse tipologie di impianto senza cattura selettiva.

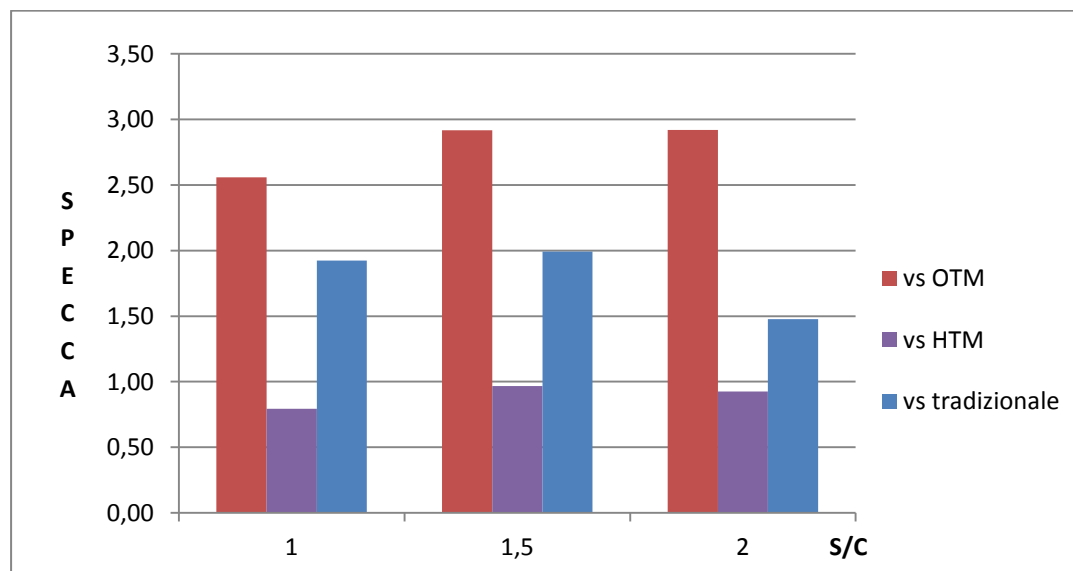


Figura 4.25 Confronto indici SPECCA degli impianti con OTM e HTM con impianti tradizionali, con sola HTM e con sola OTM, T=950 °C

Come per gli impianti a 1050 °C, esiste una buona convenienza nei confronti degli impianti con sola HTM (senza cattura) utilizzando un rapporto S/C unitario; nei confronti degli impianti tradizionali presenta il minor indice relativo all'energia primaria aggiuntiva il caso a S/C maggiore, mentre il dispendio aggiuntivo relativo alla sezione di cattura risulta molto elevato nel confronto con impianti con sola OTM.

A causa dei minori rendimenti equivalenti, gli indici SPECCA risultano mediamente superiori a quelli relativi agli impianti con temperatura di uscita di 1050 °C, come illustrato in Figura 4.26.

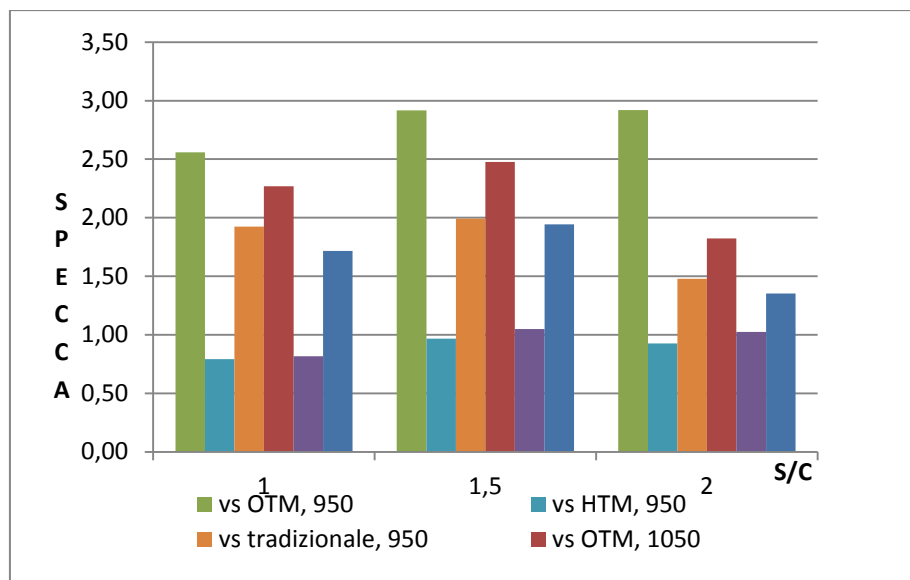


Figura 4.26 Confronto indici SPECCA degli impianti con OTM e HTM con impianti tradizionali, con sola HTM e con sola OTM

La maggiore convenienza si ha nel caso si voglia dotare di sezione a cattura un impianto con HTM, utilizzando un S/C unitario (l'incidenza della temperatura è quasi nulla). Nel caso di conversione di un impianto tradizionale, è opportuno utilizzare un rapporto S/C elevato e una temperatura di uscita del syngas dall'ATR di 1050 °C.

Infine, sono presentati i grafici T-Q dell'impianto con HTM e OTM (Figura 4.27 e Figura 4.28), con temperatura di uscita dall'ATR pari a 1050 °C e S/C=1,5: in questo caso il calore potrebbe essere sfruttato in maniera più conveniente, realizzando, a valle del turbogas, un banco di economizzazione parziale dell'acqua in alta pressione, invece la produzione di vapore di bassa pressione.

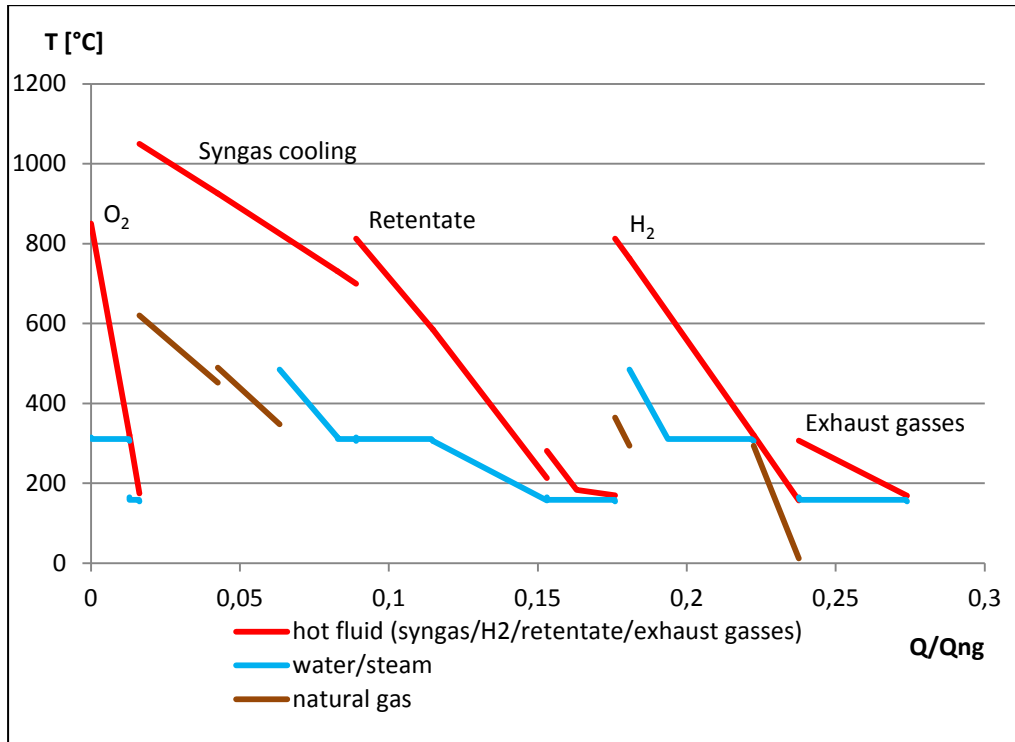


Figura 4.27 T-Q dell'impianto con HTM e OTM, T=1050 °C, S/C=1,5

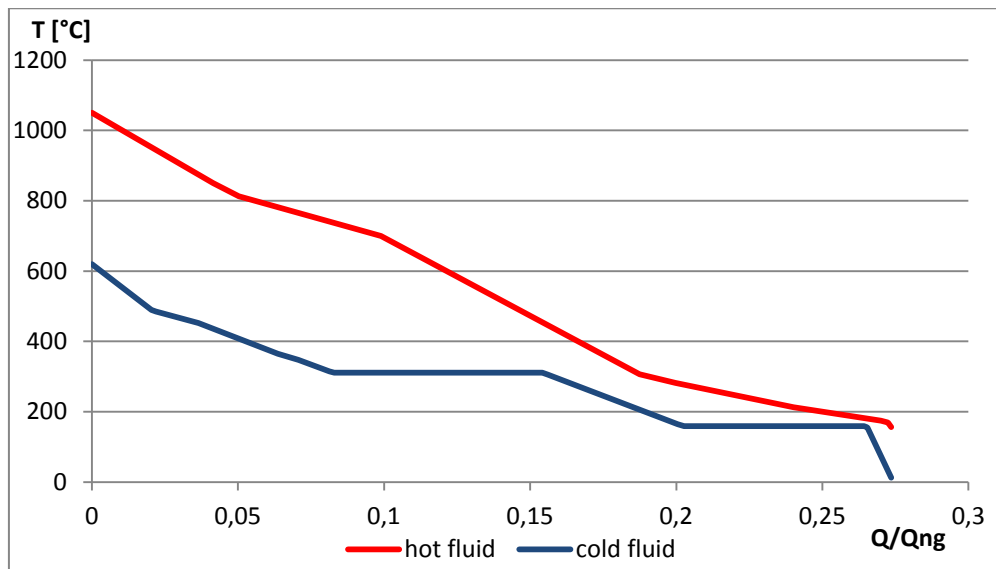


Figura 4.28 Grafico T-Q cumulato dell'impianto con HTM e OTM, T=1050 °C, S/C=1,5

Il grafico in Figura 4.28 evidenzia bene l'eccessivo salto termico sul banco di scambio in questione; nel resto dell'impianto, invece, il calore è ben recuperato.

4.7 Confronto tra le diverse tecnologie

Tra i diversi impianti presentati, le cui caratteristiche sono osservabili in Tabella 4-30 (relativa ai casi con $S/C=1,5$ e temperatura di uscita dal reformer di $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), risulta evidente il guadagno che si ottiene nell'utilizzo di membrane a separazione di ossigeno: il rendimento equivalente supera infatti l'88 %, a causa degli elevati volumi di export elettrico e termico. L'installazione di membrane a separazione di idrogeno, invece, comporta un elevato dispendio energetico, che riduce il guadagno ottenuto dall'impianto in termini di conversione del gas naturale in H_2 . In quest'ottica un leggero miglioramento è offerto dall'aumento della pressione operativa del reattore autotermico.

L'introduzione di una sezione di cattura ha come effetto primario la riduzione del rendimento equivalente, in quanto si ha una crescita della richiesta energetica e termica interna. La configurazione che offre maggiori guadagni risulta essere quella dotata di HTM e impianto criogenico: nonostante il grosso assorbimento dovuto al compressore dell'idrogeno, l'elevato rendimento di conversione η_{H_2} (circa 84 %) e le minori spese energetiche dell'impianto criogenico rispetto alla cattura mediante MDEA, consentono di ottenere quasi l'80 % di rendimento equivalente, e un indice SPECCA di $1,55\text{ MJ}_{\text{th}}/\text{kgCO}_2$.

Buoni risultati sono offerti anche dall'impianto con HTM e OTM, ovvero quello maggiormente all'avanguardia: questa configurazione si comporta meglio rispetto a quella dotata di OTM e sezione di cattura tramite MDEA, sia in termini di SPECCA che di η_{eq} .

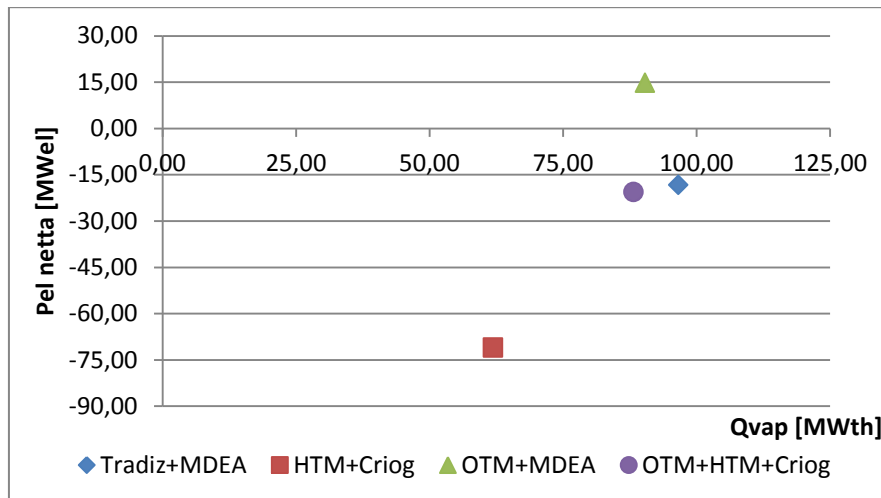


Figura 4.29 Pel netta e Q esportato per gli impianti con cattura, T=1050 °C, S/C=1,5

In Figura 4.29 è possibile osservare un grafico che rappresenta i diversi valori di potenza elettrica netta e di export termico per i quattro impianti dotati di sezione di cattura (T=1050 °C, S/C=1,5). Come si può notare il caso che presenta entrambe le membrane risulta l'unico con bilancio elettrico positivo (per via del turbogas), mentre la peggior configurazione è quella dotata di HTM.

Nel grafico riportato in Figura 4.30 è invece possibile confrontare i rendimenti equivalenti e gli indici SPECCA associati ai diversi impianti con cattura: l'impianto con HTM presenta la migliore coppia tra η_{eq} e SPECCA, mentre la configurazione con OTM ha il più elevato consumo di energia primaria e il minor rendimento equivalente, a causa degli elevati consumi della sezione MDEA.

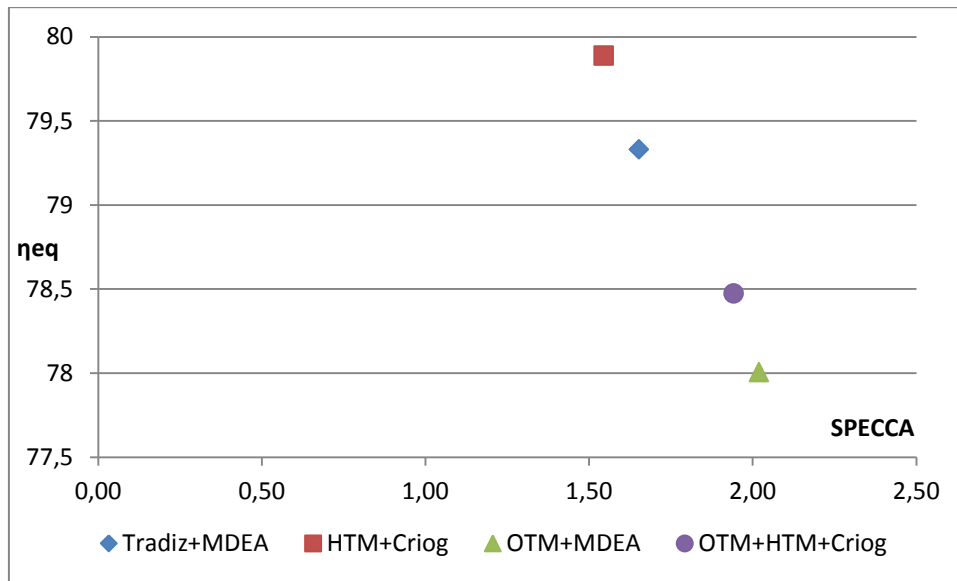


Figura 4.30 SPECCA e rendimento equivalente degli impianti con cattura, $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/C=1,5$

Tabella 4-30 Riassunto delle principali caratteristiche dei diversi impianti, T=1050 °C, S/C=1,5

Nome	Config senza membrane		Configurazioni con membrane					
	tradiz	trad+MDEA	HTM	HTM+criog	HTM 52	OTM	OTM+MDEA	OTM+HTM+criog
Steam-to-Carbon all'ingresso nel reformer	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Pressione in uscita dal reformer, bar	32	32	32	32	52	32	32	32
Efficienza di separazione dell'H2 del PSA, %	90	90	0	90	90	90	90	0
HRF, %	0	0	90	90	90	0	0	90
Input di Gas Naturale, kg/s	26,01	26,01	25,27	23,06	25,16	29,33	26,74	26,96
Input termico del Gas Naturale, MW	1209,06	1209,06	1174,50	1071,82	1169,61	1363,47	1243,05	1253,25
Output di H2, kg/s	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50
Output di H2, Nm3/h	300000	300000	300000	300000	300000	300000	300000	300000
Output termico dell'H2, MW	899,09	899,09	899,09	899,09	899,09	899,09	899,09	899,09
Produzione elettrica, MW	41,88	43,44	40,50	20,01	36,12	88,24	64,14	66,65
Consumo elettrico per la compressione della CO2, MW	0,00	21,62	0,00	13,99	0,00	0,00	22,20	18,64
Consumo elettrico per la compressione dell'H2, MW	0,00	0,04	53,06	48,42	45,48	0,03	7,79	56,67
Altri ausiliari e sistemi per l'O2, MW	32,80	40,15	31,84	28,61	32,46	12,25	19,36	11,91
Potenza elettrica netta d'impianto, MW	9,08	-18,37	-44,40	-71,02	-41,82	75,95	14,80	-20,57
Output termico, MW	134,77	96,62	146,76	61,93	145,59	191,94	58,46	128,67
Rendimento equivalente, %	86,15	79,33	82,64	79,89	83,25	88,21	78,01	78,47
Portata massica di CO2 equivalente catturata, kg/s	0,00	62,48	0,00	54,07	0,00	0,00	64,12	63,11
Portata massica di CO2 equivalente emessa, kg/s	68,89	6,41	66,92	7,00	66,65	77,91	6,82	8,42
Efficienza di cattura, %	0,00	90,70	0,00	88,54	0,00	0,00	90,38	88,23
Emissioni equivalenti di CO2, gCO2 per MJ di H2 uscente	67,07	6,78	69,92	8,29	68,47	65,50	7,12	8,67
SPECCA, MJ/kgCO2	0	1,65	0,00	1,55	0,00	0,00	2,02	1,94

Conclusioni

Il lavoro presentato in questa tesi ha permesso di effettuare un confronto tra diversi impianti e diverse tecnologie, al fine di poter valutare come l'utilizzo di membrane e/o di sezioni di cattura potessero influire sulle prestazioni.

L'analisi svolta è stata condotta con l'obiettivo di valutare le caratteristiche termodinamiche dei diversi impianti, al fine di consentire una valutazione globale e completa del comportamento degli stessi, attraverso l'utilizzo di diversi parametri di merito.

L'utilizzo di membrane ad idrogeno ha, come effetto negativo, l'aumento della richiesta elettrica dell'impianto (η_{eq} passa dall'86 % all'82,6 %), a differenza di quelle ad ossigeno che, grazie al turbogas, permettono una maggior produzione, con un rendimento equivalente che arriva all'88 %. Tuttavia, osservando il solo rendimento di produzione dell' H_2 , le membrane HTM si comportano nettamente meglio, consentendo, a parità di input, una produzione maggiore, con un η_{H_2} che arriva al 76,5 %.

Dotando l'impianto di una sezione di cattura selettiva se ne aumentano i consumi elettrici e termici, ma consente il risparmio di circa il 90 % delle emissioni di CO_2 ; inoltre, nei casi con membrana, è presente un aumento del rendimento di produzione dell'idrogeno, che arriva all'84 % circa per gli impianti dotati di HTM e al 72 % per quelli con OTM.

Gli indici SPECCA sono generalmente compresi tra 1,5 e 2 $MW_{th}/kgCO_2$, il che sottolinea il maggior consumo di energia primaria inevitabilmente associato all'utilizzo di una sezione di cattura: come già detto nel paragrafo 4.7, la configurazione meno penalizzata da questo punto di vista risulta essere quella dotata di membrane a separazione di idrogeno.

Le analisi di sensibilità condotte sulle membrane a idrogeno hanno permesso di tracciare delle linee guida per l'utilizzo delle membrane, determinando quali potessero essere i più convenienti parametri di funzionamento e legandoli ad una preliminare valutazione delle superfici di membrana necessarie.

Un'analisi termodinamica come quella presentata in questa tesi, tuttavia, deve essere necessariamente completata da un'approfondita analisi di tipo economico, che consenta una completa valutazione della valorizzazione delle potenze esportate o importate e dei costi sostenuti per l'acquisto non solo delle membrane, ma anche degli altri componenti aggiuntivi (reattori chimici, compressori, pompe ecc.).

Bibliografia

1. **Chiesa, P.** Sistemi Energetici Avanzati, Appunti del corso.
2. The CCS Guide. [Online]
http://www.ntnu.no/ccs/index.php?option=com_content&view=article&id=50&Itemid=159.
3. Vol A 12: Gas Production. *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*.
4. Cap. 10.3 Idrogeno e gas di sintesi. *Enciclopedia degli Idrocarburi*.
5. **M. C. Romano, P. Chiesa, G. Lozza.** Pre-combustion CO₂ capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2010, 4.
6. **Groppi, G.** Processi Chimici per l'energia e per l'ambiente, Appunti del corso.
7. **Chiesa, P.** Produzione di elettricità e di idrogeno con emissioni fortemente ridotte di anidride carbonica. s.l. : Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano.
8. **J.W. Phair, S.P.S. Badwal.** Material for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2006, 7.
9. **R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland.** High-Temperature membranes in power generation with CO₂ capture. *Chemical Engineering and Processing*. 2004, 43.
10. **G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz.** Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007, 314.
11. **H.-B. Zhao, G.-X. Xiong, G.V. Baron.** "Preparation and characterization of palladium based composite membranes by electroless plating and magnetron sputtering. *Cat. Tod*. 2000, 56.
12. **S. Yun, S.T.Oyama.** Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *Journal of Membrane Science*. 2011, 375.
13. **C.S. Jun, K.H. Lee.** Palladium and palladium alloy membranes prepared by metal-organic chemical vapour deposition method (cold-wall). *Journal of Membrane Science*. 2000, 176.

14. **K.L. Yeung, S.C. Christiansen, A. Varma.** Palladium composite membranes by electroless plating technique: relationship between plating kinetics, film microstructure and membrane performance. *Journal of Membrane Science*. 1999, 159.
15. **Lin, Y. S.** Separation and Purification Technology. *Journal of Membran Science*. 1999, 161.
16. **C. Tsai, S. Tam, Y. Lu, C. J. Brinker.** Dual layer asymmetric microporous silica membranes. *Journal of Membrane Science*. 2000, 169.
17. **G. P. Fotou, Y. S. Lin and S. E. Pratsinis.** Hydrothermal stability of pure and modified microporous silica membranes. *Journal of Material Science*. 1995, 30.
18. **S. Sircar, MB Rao, CMA Thaeon.** Selective surface flow membrane for gas separation. *Separation Science Tchnology*. 1999, 34.
19. **A.B. Shelekhin, A.G. Dixon, Y.H. Ma.** Adsorption, Permeation, and Diffusion of Gases in Microporous Membranes. *Journal of Membrane Science*. 1992, 75.
20. **Budd, N.B. McKeown and P.M.** Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*. 2006, 35.
21. **P. N. Dyer, R. E. Richards, S. L. Russek, D.M. Taylor.** Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production. *Solid State Ionics*. 2000, 134.
22. **J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa.** Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*. 2008, 230.
23. **X. Qi, Y.S. Lin, S.L.Swartz.** Electric transport and oxygen permeation properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 646.
24. **H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf, P.J. Gellings.** Oxygen semipermeability of erbia-stabilized bismuth oxide. *Solid State ionics*. 1992, 53.
25. **J.E. ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij.** Oxidative coupling of methane in amixed-conducting perovskitemembrane reactor. *Applied Catalysis A*. 1995, 130.
26. **F.T. Akin, Y.S. Lin.** Oxygen permeation through oxygen ionic or mixed-conducting ceramic membranes with chemical reactions. *Journal of membrane Science*. 2004, 231.

27. **Patil, Charudatta Subhash.** Membrane Reactor Technology for Ultrapure Hydrogen Production (Tesi). 2005.
28. **Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano.** GS User Manual, Release 3.13.
29. **Cassotti, E. N.** Tecnologia “Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming” per centrali elettriche a gas naturale a basse emissioni di CO₂. *Tesi di Laurea*.
30. European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies.
31. **Lozza, G.** *Turbine a Gas e Cicli Combinati*. s.l. : Progetto Leonardo, 2006.
32. Praxair, Inc. [Online] <http://www.praxair.com/praxair.nsf>.
33. **K. Sundmacher, L.K. Rihko-Struckmann, V. Galvita.** Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends. *Catalysis Today*. 2005, 104.

Ringraziamenti

Sono veramente tante le persone che devo ringraziare in questa sede, non solo coloro i quali mi hanno aiutato nello svolgimento, ma anche e soprattutto chi mi ha sostenuto lungo questo percorso. È stato difficile, a volte drammatico, ho vacillato più volte, ma grazie a tutti voi mi sono sempre rialzato, ho cercato di trovare le mie motivazioni per andare avanti.

Un ringraziamento enorme all'ingegner Matteo Romano, per l'aiuto e l'infinita pazienza: grazie soprattutto per avermi concesso molti degli incontri a orari "umani"!

Grazie mille per l'aiuto anche all'ingegner Vincenzo Spallina e al professor Paolo Chiesa per la coordinazione del progetto.

Dal profondo del cuore un grazie enorme a colei che mi è sempre stata accanto e ha sempre creduto in me, anche quando io ero il primo a non crederci: la mia ragazza Ilaria, che mi ha sopportato, supportato ed aiutato con la sua grandissima forza interiore. Senza di te non sarei mai arrivato qui e voglio esserci per te quando (tra non molto) sarai tu a diventare dottoressa. Grazie per essere al mio fianco in questi momenti difficili e per riuscire a dire sempre la parola giusta al momento giusto.

Grazie infinite ai miei genitori, Fabio e Graziella, senza i quali prima di tutto non sarei qui: loro mi hanno sempre sostenuto e sorretto, in ogni istante della mia vita. Spero un giorno di poter diventare una persona bella almeno la metà di voi. Grazie anche per aver controllato l'italiano di questa tesi!

Grazie anche ai miei fratelli, Irene e Daniele, anche solo per aver sopportato il mio pessimo umore in prossimità degli esami.

Grazie infine a tutti i miei parenti per il supporto: nonni, zii e cugini (di sangue e acquisiti).

Grazie alla Kiaretta, la mia sorella acquisita: la prossima tesi di cui sento parlare deve essere la tua!

Grazie ai miei amici, quelli storici e quelli più nuovi, che hanno sempre creduto in me: Fede e la Fede, che conosco ormai da dieci anni; il mio amico Nerd Ale, che probabilmente cercherà di sviluppare una versione di GS per Linux; la Cri, que' romanacci laziali de Rico e Flavia; la rarità Mahfuz e la "cognata" Susy; Kota, il miglior disegnatore mai conosciuto, e Kasso, con il quale ho passato all'asilo ho passato più ore di punizione di quante ne possa ricordare!

Grazie a Dade e alla sua seggiola per il mare, alla Scout Giulia e alla sua pazienza con il sopraccitato Dade, al mister Alby, alla "piccola" Di e a quel pessimo milanista di Stush.

Grazie a Paolino, o meglio al dottor Zanini, e a tutta la sua famiglia (Carlo, Laura e Maria Martina): bellissime persone che conosco da una vita e che, a loro modo, mi hanno sempre aiutato.

Un grazie speciale anche a Tiziano Ferrari: non mi dimenticherò mai il discorso fatto una domenica, quando hai cercato di convincermi (e hai fatto bene!) a continuare e iscrivermi alla specialistica.

Grazie a voi compagni di mille Belle: Teone, per l'aiuto, i kebab e i caffè; il Morris e i suoi mille dubbi; Gio, per gli appunti quasi stampati; il Doctor (quanto l'abbiamo sudato CFD??); Seller e la sua follia bresciana; Ga, meglio noto come l'ing. Orsetti, esempio vivente di genio e sregolatezza; Picci (grazie per il consiglio!!); Balto e tutti gli altri.

Grazie mille anche ai genitori della mia splendida ragazza, Michele e Mimma, per le innumerevoli cene domenicali e che mi hanno sempre accolto come uno di famiglia: anche da voi ho tratto la forza di andare avanti.

Grazie alla mia squadra, attraverso la quale ho scaricato la mia tensione in allenamento e in partita; soprattutto grazie a quelli con cui divido il campo da molti anni: Cuzzo, Paolo, Bona, Gio, Mush e Strimba.

Perché no, grazie anche al Tipota per le ottime birre!

Grazie a tutti quelli che conosco, ma che non ho nominato: non pensate male, vi porto tutti con me.