

# POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in  
Ingegneria Energetica



Tecnologia “Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming”  
per centrali elettriche a gas naturale a basse emissioni di CO<sub>2</sub>

Relatore: Prof. Paolo CHIESA

Co-relatore: Ing. Matteo ROMANO

Tesi di Laurea di:

Eugenio Niccolò CASSOTTI  
Matr. 715876

Anno Accademico 2008 - 2009

# Indice Generale

## Introduzione

<b>1</b>	<b>La filiera CCS e il vettore H<sub>2</sub> come strumenti per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub></b> .....	<b>1</b>
1.1	L'impiego dei combustibili fossili e le emissioni di CO <sub>2</sub> .....	1
1.1.1	L'utilizzo dei combustibili fossili nel settore dell'energia e dei trasporti .....	1
1.1.2	Le emissioni di CO <sub>2</sub> derivanti dello sfruttamento dei combustibili fossili .....	5
1.1.3	Il legame tra le emissioni di anidride carbonica e i mutamenti climatici .....	8
1.2	La filiera CCS .....	10
1.2.1	La fase di cattura .....	10
1.2.1.1	Sistemi post – combustione.....	10
1.2.1.2	Sistemi ad ossicombustione .....	12
1.2.1.3	Sistemi pre – combustione .....	13
1.2.2	Lo stoccaggio.....	14
1.2.2.1	Stoccaggio geologico .....	14
1.2.2.2	Acquiferi salini .....	15
1.2.2.3	Sistemi ECBM .....	15
1.2.2.4	Stoccaggio oceanico.....	15
1.2.2.5	Sequestro minerale .....	16
1.2.3	Costi relativi alla filiera CCS .....	16
1.3	L'idrogeno come vettore energetico .....	17
1.3.1	Impiego come combustibile in turbine a gas .....	18
<b>2</b>	<b>Il processo Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming come metodo di cattura pre – combustione da gas naturale</b> .....	<b>24</b>
2.1	Il processo SMR tradizionale.....	24
2.1.1	Cenni storici e caratteristiche delle materie prime impiegabili.....	24

2.1.2	Reforming da gas naturale, principi chimici e termodinamici.....	26
2.1.3	Processo FTR, Fired Tubular Steam Reforming .....	29
2.1.3.1	Layout di impianto .....	29
2.1.3.2	Catalizzatori impiegati nei reattori FTR, avvelenamento dei catalizzatori e processi di desolforazione .....	30
2.1.3.3	Il pre – reforming adiabatico e il reattore di reforming.....	33
2.1.3.4	Condizioni operative e problematica del nero fumo .....	36
2.1.3.5	Il processo di water gas shift.....	39
2.1.4	Il processo ATR, Auto Thermal Reforming.....	41
2.1.5	Il processo HESR, Heat Exchange Steam Reforming....	42
2.2	La cattura pre – combustion da processi SMR tradizionali .....	44
2.2.1	Sistemi ad assorbimento chimico .....	44
2.2.2	Sistemi PSA, Pressure Swing Adsorption .....	46
2.3	Processi di Steam Reforming innovativi .....	50
2.3.1	Reattori membranati per la produzione di idrogeno.....	50
2.3.1.1	Membrane per la separazione di idrogeno: tipologie e principi di funzionamento .....	50
2.3.1.2	Reattore di reforming a membrana .....	53
2.3.1.3	Reattore di WGS a membrana.....	55
2.3.1.4	Integrazione impiantistica .....	56
2.3.1.5	Principali limitazioni.....	57
2.3.2	Il processo SE – SMR: Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming.....	58
2.3.2.1	Cenni storici .....	58
2.3.2.2	Basi teoriche.....	59
2.3.2.3	Sorbenti impiegabili .....	62
2.3.2.3.1	Sorbenti naturali .....	63
2.3.2.3.2	Sorbenti sintetici.....	69
2.3.2.4	Simulazione del processo SE – SMR applicato a metano puro.....	70
<b>3</b>	<b>Integrazione del processo SE – SMR a differenti tipologie di impianti per la produzione di energia elettrica .....</b>	<b>75</b>
3.1	Codici di calcolo utilizzati .....	75
3.1.1	Il codice di calcolo GS .....	75

	3.1.1.1	Componenti del sistema .....	75
	3.1.1.2	Caratteristiche distintive del codice .....	76
	3.1.1.3	Convergenza e risultati.....	77
	3.1.1.4	Limiti e campo di applicazione .....	78
	3.1.1.5	Assunzioni e calibrazione .....	79
	3.1.2	Il codice di calcolo Aspen Plus .....	79
3.2		Ciclo ibrido .....	80
	3.2.1	Schema di impianto e principali assunzioni .....	80
	3.2.1.1	Condizioni di funzionamento degli eiettori.....	84
	3.2.1.2	Modello di calcolo per la superficie della cella a combustibile .....	86
	3.2.2	Analisi dei risultati ottenuti .....	88
	3.2.3	Analisi di sensitività .....	92
3.3		Ciclo con SOFC atmosferica .....	95
	3.3.1	Schema di impianto e principali assunzioni .....	95
	3.3.2	Analisi dei risultati ottenuti .....	96
	3.3.3	Analisi di sensitività .....	99
3.4		Ciclo combinato con SE – SMR a 25 bar .....	101
	3.4.1	Schema di impianto e principali assunzioni .....	101
	3.4.2	Analisi dei risultati ottenuti .....	105
	3.4.3	Analisi di sensitività .....	107
	3.4.4	Ciclo combinato con rigenerazione a pressione atmosferica .....	109
3.5		Confronto tra i differenti impianti SE – SMR considerati.....	110
3.6		Confronto con tecnologie di cattura convenzionali .....	112
<b>4</b>		<b>Cenni teorici sui letti fluidizzati e dimensionamento dei reattori utilizzati nel processo SE - SMR .....</b>	<b>119</b>
	4.1	I letti fluidi .....	119
	4.1.1	Brevi cenni storici.....	119
	4.1.2	Caratterizzazione delle particelle solide.....	119
	4.1.2.1	Diametro equivalente .....	120
	4.1.2.2	Sfericità .....	120
	4.1.2.3	Dimensione media.....	121
	4.1.2.4	Caratteristiche di impacchettamento .....	122

4.1.2.5	Classificazione delle particelle solide .....	122
4.1.3	I differenti regimi di fluidizzazione.....	124
4.1.4	Fluidizzazione e letti fluidi bollenti.....	126
4.2	Dimensionamento della sezione di SE – SMR .....	130
4.2.1	Schema di impianto, procedura di calcolo e correlazioni utilizzate .....	130
4.2.1.1	Reformer e calcinatore .....	131
4.2.1.2	Wind box .....	132
4.2.1.3	Distributori .....	134
4.2.1.4	Loop – seals.....	138
4.2.1.5	Cycloni .....	141
4.2.1.6	Riser .....	148
4.2.1.7	Scambio termico calcinatore .....	150
4.2.2	Risultati relativi al caso di riferimento di SE – SMR atmosferico .....	153
<b>Conclusioni</b> .....		157
<b>Bibliografia</b> .....		159

## Elenco delle Figure

1.1	Suddivisione della richiesta di energia primaria mondiale per l'anno 2007 .....	1
1.2	Suddivisione dell'energia elettrica prodotta nel mondo durante il 2007 (escluso lo stoccaggio tramite operazioni di pompaggio) per fonte energetica impiegata .....	2
1.3	Previsione della domanda di energia primaria e suddivisione in base alle fonti impiegate nei due scenari "RS" e "450 RS" .....	3
1.4	Andamento dell'impiego delle fonti energetiche, storicamente (1980 – 2006) e in previsione fino al 2030. ....	4
1.5	Previsioni relative alla domanda di energia elettrica mondiale e al contributo delle diverse fonti energetiche alla generazione .....	5
1.6	Contributi dei vari settori alle emissioni antropiche di gas serra e, per il settore energetico, suddivisione tra i gas emessi .....	6
1.7	Emissioni globali di CO <sub>2</sub> relative a processi energetici durante il 2007, suddivise per fonte energetica responsabile .....	7
1.8	Previsione di emissioni annue di anidride carbonica legate al settore dell'energia e dei trasporti .....	7
1.9	Variazione della concentrazione di CO <sub>2</sub> in atmosfera.....	8
1.10	Previsioni relative alle emissioni di gas serra nei diversi scenari di sviluppo analizzati .....	9
1.11	Rappresentazione schematica dei principali processi di cattura.....	11
1.12	Rappresentazione schematica di un processo di stoccaggio EOR.....	15
1.13	Andamento della temperatura di fiamma stechiometrica e della produzione di NO <sub>x</sub> all'aumentare della diluizione del combustibile con vapore .....	18
1.14	Variazioni in presenza di diluizione di idrogeno effettuata con vapore ..	19
1.15	Variazioni in presenza di diluizione di idrogeno effettuata con azoto ....	20
1.16	Effetti sulla portata d'aria aspirata dal compressore di una turbina a gas alimentata ad idrogeno con differenti diluenti e regolazione IGTV .....	21
1.17	Effetti sul rapporto di compressione di una turbina a gas alimentata ad idrogeno con differenti diluenti priva di regolazione VIGV .....	21
1.18	Regolazione della TIT in base alla modalità di diluizione e al tipo di regolazione per ripristinare l'equilibrio fluidodinamico .....	22
1.19	Incremento della potenza meccanica all'albero di una turbina a gas alimentata ad idrogeno con differenti diluenti e modalità di regolazione	23

2.1	Proprietà e composizione di gas naturali utilizzati come materia prima nei processi di reforming catalitico .....	25
2.2	Andamento delle costanti di equilibrio per le reazioni di SMR (2.6) e WGS (2.8) in funzione della temperatura.....	28
2.3	Schema di impianto di media taglia (2,26 kg/s al punto 2) per la produzione di idrogeno ad elevata purezza a partire da gas naturale basato su un sistema di reforming tubolare a fiamma diretta .....	29
2.4	Alcune tipologie di elementi impiegati in colonne a riempimento o in reattori FTR .....	31
2.5	Condizioni di riduzione/ossidazione per l'ossido di nichel, NiO, al variare della temperatura e del rapporto tra le pressioni parziali di vapore e idrogeno .....	32
2.6	Tipologie di forno impiegate per i reattori di steam reforming di tipo FTR.....	34
2.7	Profili approssimati di temperatura e flussi termici in un reattore FTR..	35
2.8	Effetti della temperatura e di due pressioni operative sulla composizione di equilibrio del syngas ottenuto tramite FTR da metano .....	37
2.9	Frazioni molari di metano convertito nel processo di steam reforming (valutato all'equilibrio) in funzione di pressione, temperatura e rapporto S/C .....	37
2.10	Condizioni di equilibrio per la reazione di decomposizione del metano, (2.2), in funzione della temperatura del sistema reagente .....	39
2.11	Andamento della reazione di shift nei due reattori adiabatici con raffreddamento .....	40
2.12	Rappresentazione schematica di un reattore ATR.....	41
2.13	Integrazione del processo HESR a sistemi FTR e ATR.....	43
2.14	Possibili configurazioni del sistema HESR abbinato ad un reattore ATR: due flussi in ingresso e un flusso in uscita (a) o due flussi in ingresso e due in uscita (b) .....	43
2.15	Sezione di rimozione della CO <sub>2</sub> mediante processo MDEA.....	46
2.16	Capacità di adsorbimento in funzione di pressione e temperatura .....	47
2.17	Sistema PSA per la produzione di idrogeno ad elevatissima purezza a più livelli di pressione.....	48
2.18	Livelli di pressione per un sistema PSA a 10 letti.....	49
2.19	Schematizzazione di un reattore di reforming membranato .....	53
2.20	Possibile configurazione di un reattore di reforming a membrana, tipo shell & tube.....	54
2.21	Possibile configurazione di un reattore di WGS membranato .....	55
2.22	Possibile layout di un ciclo combinato con integrazione di reattore di reforming membranato .....	56
2.23	Livello di conversione del metano in funzione della frazione di anidride carbonica adsorbita .....	61

2.24	Composizione dei prodotti di reazione (su base secca) al variare della frazione di CO <sub>2</sub> adsorbita .....	62
2.25	Effetti della calcinazione ad alta temperatura sul medesimo campione di dolomite dopo a) 100 cicli e b) 1 ciclo .....	64
2.26	Massima conversione di CaO in CaCO <sub>3</sub> in funzione del numero di cicli di carbonatazione – calcinazione .....	65
2.27	Prestazioni multi – ciclo normalizzate per differenti precursori di ossido di calcio .....	66
2.28	Influenza del pre – trattamento della dolomite sulla qualità del syngas prodotto.....	67
2.29	Struttura dell’Hydrotalcite naturale .....	68
2.30	Andamento della frazione di metano non convertito e del CCR in funzione di temperatura e rapporto S / C. Pressione di reforming = 1,01325 bar .....	71
2.31	Analisi condotta con reattore di reforming a 5 bar.....	72
2.32	Analisi condotta con reattore di reforming a 25 bar.....	72
2.33	Composizione molare del syngas, reforming atmosferico e rapporto S / C pari a 5 .....	73
2.34	Analisi condotta con reattore di reforming a 5 bar, S/C = 5.....	73
2.35	Analisi condotta con reattore di reforming a 25 bar, S/C = 5 .....	73
3.1	Ciclo ibrido con SE – SMR effettuato a 5 bar.....	81
3.2	Sezione di un generico eiettore.....	84
3.3	Punti di funzionamento della SOFC di riferimento.....	87
3.4	Ciclo SE – SMR 5 bar, andamento del rendimento elettrico netto e del Carbon Capture Ratio al variare del rapporto S/C.....	94
3.5	Ciclo con SE – SMR effettuato a 1,19 bar .....	96
3.6	SE – SMR atmosferico, andamento del rendimento elettrico netto e del Carbon Capture Ratio al variare del rapporto S/C.....	101
3.7	Schema di impianto SE – SMR a 25 bar con ciclo combinato.....	102
3.8	Particolare della sezione di purificazione e compressione della CO <sub>2</sub> ...	103
3.9	SE – SMR a 25 bar, andamento del rendimento elettrico netto e del Carbon Capture Ratio al variare del rapporto S/C.....	108
4.1	Diagramma di Geldart per la classificazione delle particelle solide .....	123
4.2	Layout del sistema SE – SMR considerato per il dimensionamento.....	130
4.3	Rappresentazione schematica della wind box relativa ai reattori di reforming e calcinazione .....	132
4.4	Disposizione ottimale del tratto finale della inlet pipe all’interno della wind box .....	134



4.5	Sezione di un distributore di tipo Tuyer .....	136
4.6	Disposizione dei Tuyeres al di sopra della wind box .....	136
4.7	Coefficiente di discharge in funzione del numero di Reynolds relativo alla wind box .....	138
4.8	Rappresentazione schematica di una valvola non meccanica di tipo loop – seal .....	139
4.9	Rappresentazione schematica di un ciclone con ingresso di tipo tangenziale .....	142
4.10	Numero di spirali che la corrente gassosa compie durante il suo moto all'interno del ciclone .....	143
4.11	Efficienze di basso carico .....	144
4.12	Correzioni da apportare al valore di efficienza di basso carico .....	145
4.13	Correzione delle perdite di carico legate al singolo ciclone .....	148

## Elenco delle Tabelle

1.1	Contributo delle diverse fonti alla richiesta di energia per il settore dei trasporti durante il 2007.....	2
1.2	Aumento stimato della temperatura media superficiale del pianeta.....	10
1.3	Principali voci di costo relative alla filiera CCS .....	16
2.1	Valori dei coefficienti necessari per il calcolo delle costanti di equilibrio di alcune reazioni coinvolte nei processi SMR .....	28
2.2	Nomi commerciali e solventi impiegati in alcuni sistemi di assorbimento chimico .....	44
2.3	Energia necessaria per a completa rigenerazione di alcuni solventi impiegati in processi di cattura della CO <sub>2</sub> .....	45
3.1	Principali parametri operativi relativi alla sezione di compressione e liquefazione della CO <sub>2</sub> .....	83
3.2	Principali parametri operativi della SOFC di riferimento .....	86
3.3	Composizione molare della portate anodiche e catodiche relative alla SOFC di riferimento .....	87
3.4	Condizioni termodinamiche e composizione molare dei flussi rappresentati in figura 3.1 .....	113
3.5	Principali assunzioni relative al ciclo SE – SMR a 5 bar .....	89
3.6	Risultati relativi alla simulazione del ciclo SE – SMR a 5 bar .....	90
3.7	Principali risultati analisi di sensitività del ciclo ibrido con SE – SMR a 5 bar .....	92
3.8	Condizioni termodinamiche e composizione molare dei flussi rappresentati in figura 3.5.....	115
3.9	Principali assunzioni relative al ciclo SE – SMR atmosferico .....	97
3.10	Risultati relativi alla simulazione del ciclo SE – SMR atmosferico .....	98
3.11	Analisi di sensitività ciclo SE – SMR atmosferico .....	99
3.12	Caratteristiche salienti della sezione di purificazione e compressione dell’anidride carbonica .....	104
3.13	Condizioni termodinamiche e composizione molare dei flussi rappresentati in figura 3.7 e 3.8 .....	117
3.14	Principali assunzioni relative al ciclo SE – SMR a 25 bar .....	105
3.15	Risultati relativi alla simulazione del ciclo SE – SMR a 25 bar .....	106

3.16	Risultati dell'analisi di sensitività effettuata variando il rapporto S/C nel caso di reforming a 25 bar .....	108
3.17	Confronto tra i risultati dei sistemi SE – SMR con ciclo combinato nelle configurazioni con calcinatore in pressione o quasi atmosferico .....	109
3.18	Confronto tra le prestazioni dei tre impianti SE – SMR considerati .....	111
3.19	Confronto tra i rendimenti elettrici e il CCR degli impianti SE – SMR e di sistemi di cattura pre – combustione convenzionali.....	112

# Sommario

Tra i processi innovativi di produzione di energia elettrica con cattura dell'anidride carbonica si sta studiando con crescente interesse un sistema di cattura pre – combustione denominato Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming, in cui si sfruttano opportuni solidi per adsorbire la CO<sub>2</sub> contestualmente alle reazioni di reforming che risultano favorite anche in condizioni operative meno gravose (temperature minori e rapporti S/C più bassi) rispetto alle soluzioni tradizionali.

La tesi, a seguito della descrizione del processo di SE – SMR, si occupa della possibile integrazione impiantistica del suddetto sistema di reforming valutando, per le differenti configurazioni simulate, prestazioni, rendimenti e problematiche, ed effettuando un confronto con metodi di cattura pre – combustione tradizionali.

Viene inoltre riportato un modello di dimensionamento del sistema di reattori a letto fluidizzato impiegabili nel processo SE – SMR, in seguito utilizzato per effettuare un dimensionamento di massima della sezione di reforming di una delle configurazioni impiantistiche analizzate.

**Parole chiave:** Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming, cattura dell'anidride carbonica, reattori a letto fluidizzato, produzione di energia elettrica, ridotte emissioni di CO<sub>2</sub>.

## Abstract

One of the innovative processes of pre – combustion CO<sub>2</sub> capture studied with increasing interest is called Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming.

An higher conversion of natural gas is due to the adsorption of carbon dioxide into the reforming reactor using calcium – based sorbents even at lower reforming temperatures and steam to carbon ratios.

After a description of the SE – SMR process, this work is focused on the simulation of different plant configurations for the electric power generation with low – CO<sub>2</sub> emissions. For each configuration there's an analysis of the electric efficiency, the carbon capture ratio, the main criticalities and a comparison with conventional pre – combustion CO<sub>2</sub> capture systems.

There's also a description of the fluidized beds system used for the SE – SMR section and a dimensioning procedure for the reactors system of one plant configuration.

**Keywords:** Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming, CO<sub>2</sub> capture, fluidized bed reactor, electric power generation, low CO<sub>2</sub> emissions.

# Introduzione

L'attenzione di una parte sempre più significativa del mondo scientifico è attualmente rivolta sullo studio della possibile relazione tra le emissioni antropiche di gas serra, in particolare anidride carbonica, e i mutamenti climatici.

Nonostante sia tuttora in corso un acceso dibattito sull'effettivo contributo delle emissioni di CO<sub>2</sub> derivanti dall'utilizzo di combustibili fossili ai cambiamenti del clima, molti paesi dell'area avanzata stanno predisponendo o attuando strategie per la riduzione di tali emissioni.

Le previsioni relative al mix delle fonti in grado di soddisfare la domanda di energia primaria globale evidenziano in modo molto deciso come nel medio termine non sia realistico pensare di ridurre significativamente le emissioni di gas serra sfruttando fonti energetiche di tipo rinnovabile, in quanto queste ultime si basano su tecnologie non ancora mature a sufficienza da garantire costi di produzione competitivi.

L'abbattimento delle emissioni di anidride carbonica legate ai processi di produzione di energia elettrica da fonti fossili tradizionali (principalmente carbone e gas naturale) è un obiettivo che può essere raggiunto sia riducendo il consumo stesso di combustibili fossili, e quindi, a pari domanda di energia elettrica, incrementando i rendimenti degli impianti di produzione, che, parallelamente, dotando i suddetti impianti di sezioni atte a catturare la CO<sub>2</sub> per poi inviarla in opportuni depositi di stoccaggio ed evitarne quindi il rilascio in atmosfera.

Esistono già delle tecniche di cattura studiate in profondità che è quindi possibile definire "commerciali": esse tuttavia, oltre a richiedere in molti casi modifiche e adeguamenti tutt'altro che poco significativi all'impianto di produzione esistente, introducono perdite di rendimento e dunque causano un incremento del costo di produzione dell'energia elettrica.

La ricerca è volta a studiare quindi sistemi di cattura meno penalizzanti dal punto di vista del rendimento.

Il presente lavoro, dopo una sezione introduttiva in cui si analizzano le previsioni relative all'impiego delle fonti energetiche, alle conseguenti emissioni, descrive la filiera di cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> e approfondisce un sistema di cattura pre – combustione applicato al gas naturale che prende il nome di Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming: utilizzando l'ossido di calcio per adsorbire selettivamente l'anidride carbonica prodotta durante il processo di reforming è possibile ottenere un'ottima conversione del gas naturale e un syngas ad elevato contenuto di idrogeno facendo avvenire le reazioni in un unico reattore operante con temperature e fabbisogno di vapore

ben più bassi rispetto a quanto richiesto nei processi di steam reforming tradizionali.

È stata studiata la possibile integrazione di tale processo di reforming innovativo a differenti tipologie di impianti di produzione di energia elettrica analizzando criticamente le problematiche introdotte dalla necessità di rigenerare in modo continuo il sorbente impiegato e dal decadimento della capacità di adsorbimento di quest'ultimo dopo un numero finito di cicli di carbonatazione e calcinazione. I risultati ottenuti, in particolare i dati relativi al rendimento elettrico e alla percentuale di anidride carbonica catturata, sono stati analizzati ed è stato effettuato un confronto sia tra i differenti sistemi basati sul processo SE – SMR sia tra questi ultimi e impianti di produzione in cui si ipotizza di compiere le operazioni di cattura sfruttando tecnologie di tipo commerciale.

Sono stati infine utilizzati i risultati della simulazione del processo SE – SMR a bassa pressione, la tipologia maggiormente studiata attualmente, per effettuare un dimensionamento di massima del reattore di reforming, del calcinatore e dei componenti necessari alla movimentazione dei solidi.

# Capitolo 1. La filiera CCS e il vettore H<sub>2</sub> come strumenti per la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>.

## 1.1 L'impiego dei combustibili fossili e le emissioni di CO<sub>2</sub>

### 1.1.1 L'utilizzo dei combustibili fossili nel settore dell'energia e dei trasporti

La domanda energetica mondiale viene attualmente soddisfatta per la maggior parte attraverso lo sfruttamento di fonti primarie fossili: carbone, gas naturale, petrolio e suoi derivati.

Secondo le statistiche che l'Agenzia Internazionale per l'Energia (IEA) pubblica ogni anno, il contributo dei combustibili fossili ai circa 12 miliardi di TEP di energia primaria consumata nel 2007 supera l'80 %.

Una suddivisione più dettagliata è riportata in fig. 1.1.

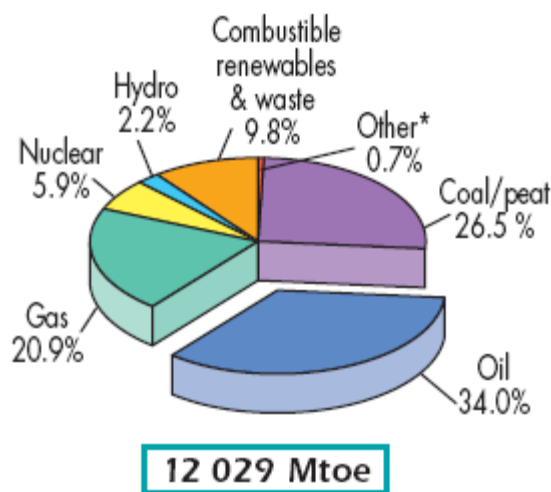


Figura 1.1. Suddivisione della richiesta di energia primaria mondiale per l'anno 2007 in base alle risorse utilizzate, [1]. La voce "Other\*" include le fonti rinnovabili (geotermico, solare, eolico, etc.) ad eccezione dell'idroelettrico e della biomassa.

Nel settore della generazione elettrica le risorse fossili contribuiscono alla produzione del 68 % dei circa 20000 TWh consumati nel 2007, come mostra la fig. 1.2.

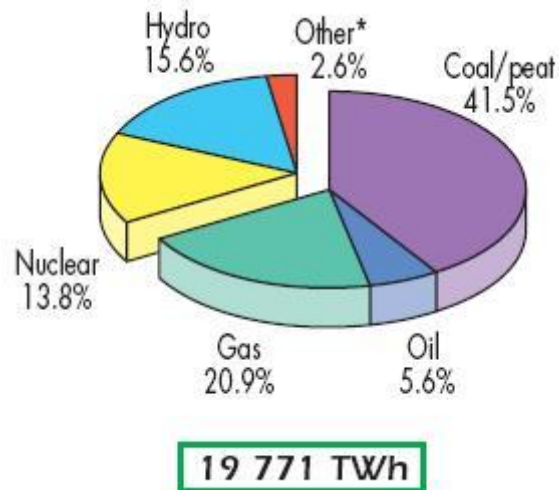


Figura 1.2. Suddivisione dell'energia elettrica prodotta nel mondo durante il 2007 (escluso lo stoccaggio tramite operazioni di pompaggio) per fonte energetica impiegata, [1]. La voce "Other\*" include le fonti rinnovabili (geotermico, solare, eolico, etc.), la biomassa e i rifiuti.

Per quanto riguarda i trasporti, dai dati riportati in [1] si evince come oltre il 94 % dell'energia utilizzata in tale settore sia attribuibile ai derivati del petrolio. La tab. 1.1 riporta il dettaglio dei contributi rilevati nel 2007: la voce relativa all'energia elettrica è stata ulteriormente divisa considerando la sopracitata quota del 68 % di produzione da fonti fossili.

Tabella 1.1. Contributo delle diverse fonti alla richiesta di energia per il settore dei trasporti durante il 2007, [1].

2007 Transport sector		
	Mtoe	%
Coal	3,53	0,154
Crude Oil	0,01	0,000
Petroleum Products	2160,94	94,087
Natural Gas	74,77	3,255
Combustible Renewables & Waste	34,15	1,487
Electricity from fossil fuels	15,38	0,670
Electricity from non-fossil fuels	7,24	0,315
Other	0,72	0,031
<b>TOTAL</b>	<b>2296,74</b>	

Secondo le previsioni a medio e lungo termine effettuate da [1] e [2], i combustibili fossili sembrano destinati a soddisfare una percentuale sempre più rilevante della richiesta energetica mondiale, nonostante i problemi di aleatorietà



del prezzo e localizzazione dei giacimenti (in particolare per petrolio e gas naturale).

In particolare in [1] si confrontano possibili sviluppi della domanda di energia primaria e del suo soddisfacimento: il primo, denominato “RS – Reference Scenario”, è basato sull’ipotesi che le politiche correnti in ambito energetico e ambientale non subiscano variazioni significative; il secondo, chiamato “450 PS – 450 Policy Scenario”, poggia sul presupposto che dopo il 2012 si sviluppino politiche atte a stabilizzare la concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera su un valore pari a 450 ppm.

In fig. 1.3 viene riportata la previsione relativa alla richiesta mondiale di energia primaria nei due scenari ipotizzati.

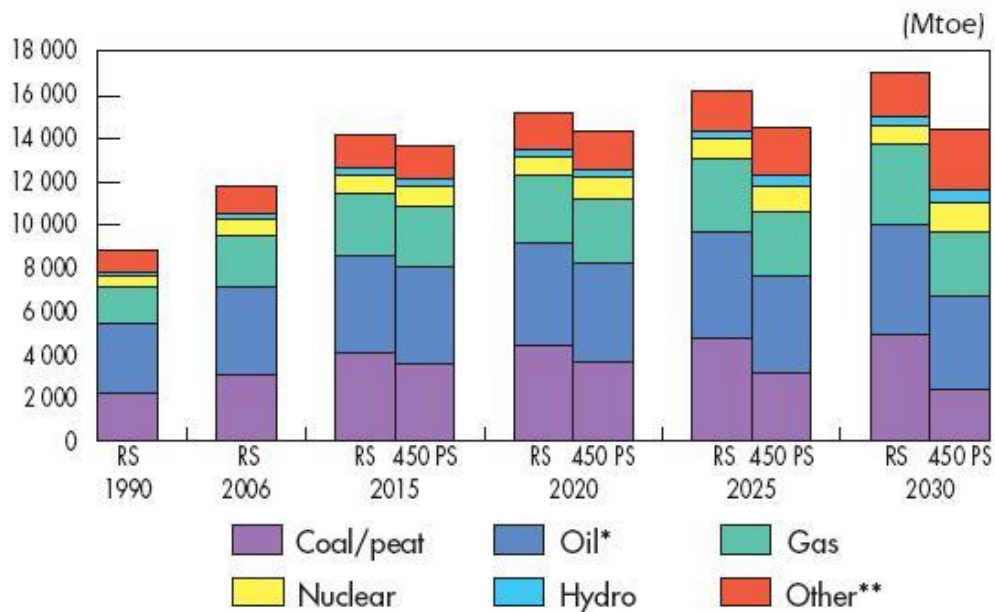


Figura 1.3. Previsione della domanda di energia primaria e suddivisione in base alle fonti impiegate nei due scenari “RS” e “450 RS”, [1]. La voce “Oil\*” considera anche i bunkeraggi per aviazione e marina internazionali; nella voce “Other\*\*” rientrano le biomasse e i rifiuti, il solare, il geotermico e l’eolico.

Osservando i dati relativi alla previsione per il 2030 si può constatare come le fonti fossili non abbiano perso la loro predominanza: coprirebbero l’80,5 % della domanda secondo le previsioni “RS” mentre il 67,1 % secondo le “450 PS”.

Questa contrazione verrebbe causata da un minor impiego di carbone e da un maggiore rilevanza della fonte nucleare e dei contributi “Other\*\*”.

In [2] viene effettuata una previsione dello stesso tipo, basata su un modello denominato “IEO2009” che prevede un’evoluzione dei dati rilevati fino al 2006, da cui è possibile ricavare il seguente grafico.

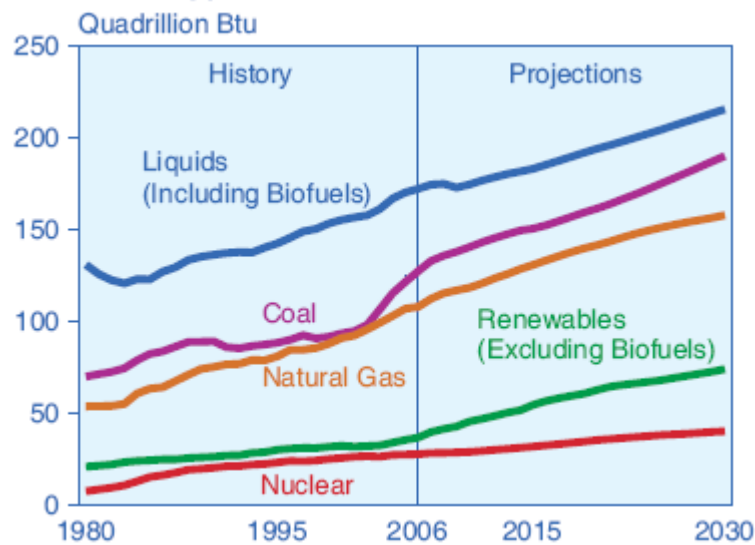


Figura 1.4. Andamento dell'impiego delle fonti energetiche, storicamente (1980 – 2006) e in previsione fino al 2030, [2]. 1 Quadrillion Btu =  $10^{15}$  Btu.

Secondo tale studio è previsto un aumento del consumo mondiale di energia del 44 % tra il 2006 e il 2030 e ci si aspetta che i combustibili fossili continuino a soddisfare la maggior parte della domanda di energia primaria.

L'ipotesi di un continuo aumento del prezzo del petrolio (il modello "IEO2009" prevede un prezzo medio di 110 dollari al barile nel 2015 e di 130 dollari al barile nel 2030) dovrebbe portare il contributo dei combustibili liquidi dal 36 % nel 2006 al 32 % nel 2030.

Nonostante tale diminuzione percentuale i combustibili liquidi rimarrebbero la fonte energetica dominante a causa della loro importanza nel settore dei trasporti e in molti settori industriali. È infatti previsto un aumento di consumo dagli 85 milioni di barili al giorno nel 2006 a 91 milioni di barili al giorno nel 2015 fino ad arrivare ai 107 milioni di barili al giorno nel 2030.

I biocombustibili (bioetanolo e biodiesel) dovrebbero diventare una porzione dei combustibili liquidi non convenzionali (i combustibili liquidi non derivanti dal petrolio, ottenuti ad esempio da processi coal-to-liquids o gas-to-liquids) arrivando ai 5,9 milioni di barili al giorno nel 2030.

Le previsioni riportate in [2] riguardano anche la generazione di energia elettrica, in termini di domanda complessiva e di differenziazione della generazione.

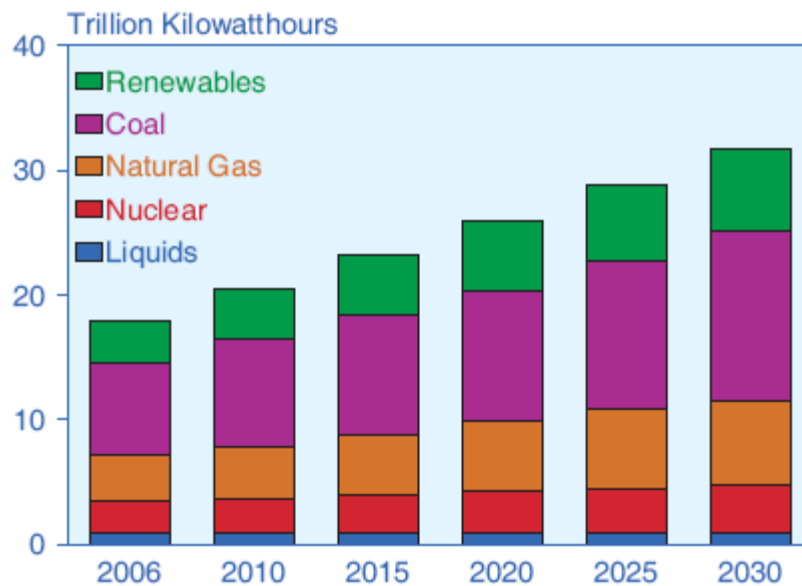


Figura 1.5. Previsioni relative alla domanda di energia elettrica mondiale e al contributo delle diverse fonti energetiche alla generazione, [2]. 1 Trillion kWh = 10<sup>12</sup> kWh.

La produzione netta di energia elettrica aumenterebbe del 77 %, passando da 18 miliardi di MWh nel 2006 a 31,8 miliardi di MWh nel 2030.

Anche in questo settore si prevede che la frazione più rilevante di energia venga prodotta grazie alle fonti fossili, in particolare il modello “IEO2009” non prevede particolari interventi atti a ridurre le emissioni di gas serra con una conseguente aumento, sia in termini assoluti che relativi, dello sfruttamento del carbone.

Il contributo delle rinnovabili nel lungo termine (2030) verrebbe coperto quasi totalmente da risorse idroelettriche (54 %) e da risorse eoliche (33 %) poiché tecnologie basate su altre fonti rinnovabili non sarebbero in grado di diventare competitive con quelle basate sull’utilizzo di combustibili fossili.

### 1.1.2 Le emissioni di CO<sub>2</sub> derivanti dallo sfruttamento dei combustibili fossili

La maggior parte delle emissioni antropiche di anidride carbonica è la conseguenza dei processi di combustione dei combustibili fossili per finalità energetiche: gli atomi di carbonio in essi contenuti vengono ossidati ad anidride carbonica (nell’ipotesi di combustione completa) dal comburente (l’ossigeno presente nell’aria, ad esempio).

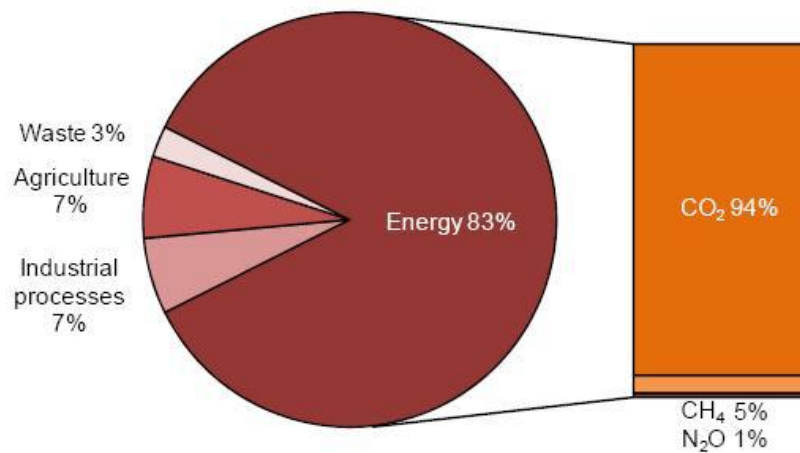
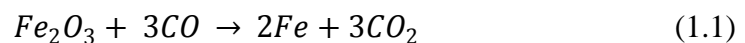


Figura 1.6. Contributi dei vari settori alle emissioni antropiche di gas serra e, per il settore energetico, suddivisione tra i gas emessi, [3]. I dati sono riferiti al 2006 e riguardano i paesi cosiddetti “Annex I” ossia i partecipanti alla “UN Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)” del 1992, quasi tutti i paesi maggiormente sviluppati, si veda [3] per una lista dettagliata.

Oltre alle emissioni legate a fini energetici (trasporti, riscaldamento, generazione di energia elettrica, etc.) ve ne sono altre determinate da particolari processi industriali come ad esempio la produzione di ferro e acciaio: per ridurre l’ossido di ferro e ottenere ferro puro si fa fluire ossigeno ad alta temperatura attraverso un letto di coke da cui si ottiene monossido di carbonio che reagisce poi con l’ossido di ferro secondo la seguente equazione:



Processi industriali che emettono direttamente anidride carbonica sono il processo di produzione del cemento e dell’alluminio.

Nel caso del cemento le emissioni derivano dalla decomposizione ad alta temperatura di carbonato di calcio in ossido di calcio:



Mentre nel caso dell’alluminio la reazione chimica interessa l’ossido di alluminio e la grafite:



Le emissioni di gas serra generate nel settore primario riguardano soprattutto CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O rilasciati durante le fasi di fertilizzazione.

Nonostante la loro importanza, dato il carattere di questa trattazione, verranno considerate solo le emissioni legate a processi energetici.

In [1] è possibile trovare una suddivisione delle emissioni globali di anidride carbonica durante il 2007 in base alle fonte energetica che le determina:

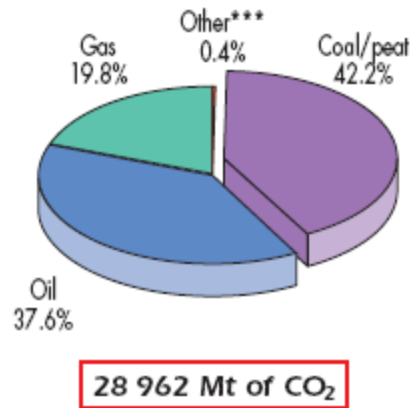


Figura 1.7. Emissioni globali di CO<sub>2</sub> relative a processi energetici durante il 2007, suddivise per fonte energetica responsabile, [1]. La voce “Other\*\*\*” comprende il contributo della combustione di rifiuti industriali e rifiuti municipali di tipo non rinnovabile.

In [2] vengono previsto un trend di crescita delle emissioni mondiali di anidride carbonica che, qualora non ci si muovesse nella direzione dell’abbattimento, passerebbero dai circa 29 miliardi di tonnellate annue del 2007 ai 40,4 miliardi di tonnellate annue nel 2030.

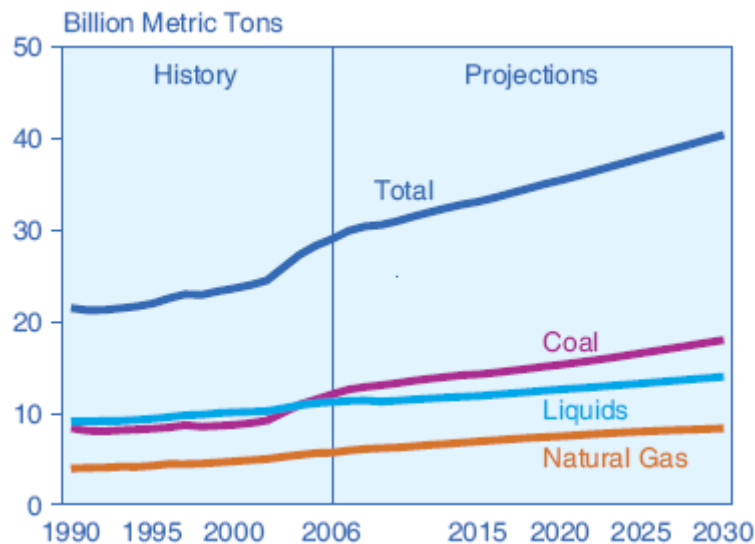


Figura 1.8. Previsione di emissioni annue di anidride carbonica legate al settore dell’energia e dei trasporti, [2]. 1 Billion Metric Tons = 1 miliardo di tonnellate.

### 1.1.3 Il legame tra le emissioni di anidride carbonica e i mutamenti climatici

Le conclusioni del “Fourth Assessment Report” dell’IPCC, [4], possono essere riassunte come segue: l’aumento della temperatura media globale osservato dalla metà del ventesimo secolo è da attribuire molto probabilmente all’aumento della concentrazione di gas serra dovuto a cause antropiche.

Si può visualizzare tale aumento effettuando dei carotaggi in ghiacciai perenni esistenti da oltre 10000 anni: dalle caratteristiche del ghiaccio nei vari punti è possibile ricavare il valore di concentrazione dell’anidride carbonica che all’epoca era presente in atmosfera. Tali risultati sono riportati in fig. 1.9.

Il marcato incremento di concentrazione a cui si sta assistendo dalla seconda metà del diciottesimo secolo viene attribuito dall’IPCC a cause prettamente antropiche.

Il dibattito riguarda tuttavia le modalità con cui le analisi svolte sui ghiacci perenni vengono correlate con le concentrazioni di diossido di carbonio in atmosfera e soprattutto su quale sia la determinante: non è ancora del tutto chiaro se sia l’aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera a favorire il riscaldamento globale o viceversa.

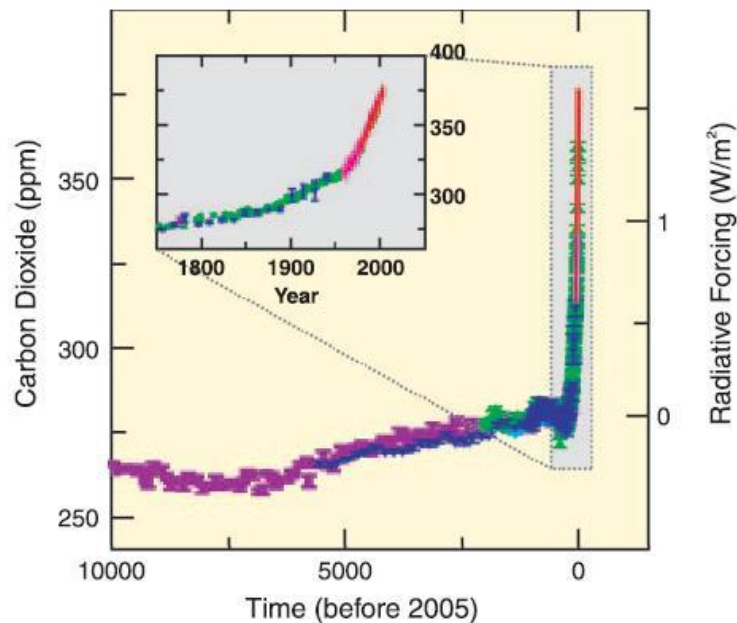


Figura 1.9. Variazione della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera, [4]. L’unità di misura dell’asse delle ascisse sono gli anni.

In [4] viene proposta una previsione al 2100 in base ad assunzioni differenti riguardanti 4 possibili macro-scenari di sviluppo:

- A1 : si prevede una rapida crescita economica, tecnologica e un aumento della popolazione mondiale che raggiungerà un picco nel 2050. Da tale macro-scenario se ne ricavano tre relativi all'impiego delle risorse energetiche: in "A1FI" si prevede un impiego intensivo di combustibili fossili, in "A1T" una più spiccata rilevanza delle fonti non fossili e in "A1B" un bilanciamento tra i vari contributi.
- A2 : viene prospettato una realtà mondiale molto eterogenea, con una rapida crescita della popolazione ma uno sviluppo economico e tecnologico molto più lento rispetto al caso A1.
- B1 : la crescita relativa alla popolazione è la medesima prevista in A1 ma in questo caso si ipotizza un più rapido cambiamento delle strutture economiche attraverso un'economia dei servizi e delle informazioni.
- B2 : a fronte di uno sviluppo economico e demografico intermedi vengono studiate e seguite soluzioni sostenibili dal punto di vista economico, sociale ed ambientale.

L'analisi dei suddetti scenari ha portato a previsioni a lungo termine riguardo le emissioni annue di CO<sub>2</sub> equivalente, riportate graficamente in fig. 1.10:

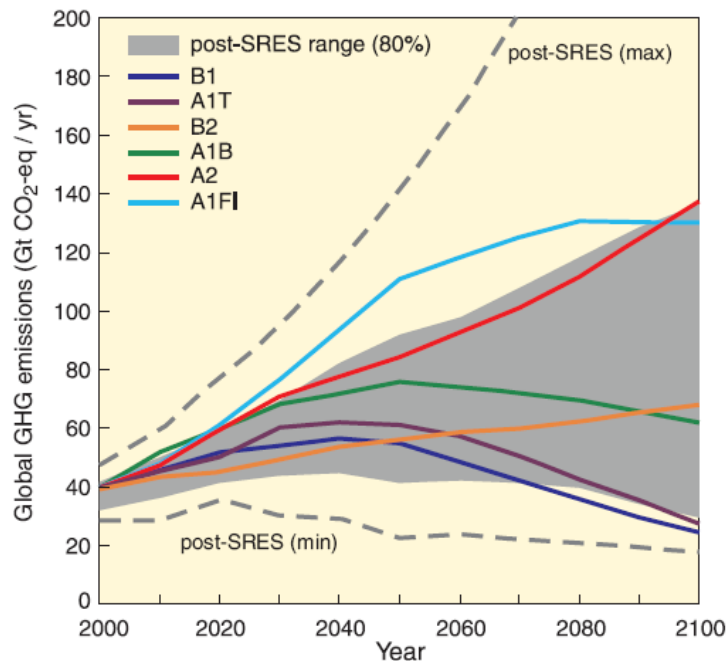


Figura 1.10. Previsioni relative alle emissioni di gas serra nei diversi scenari di sviluppo analizzati, [4].

Secondo l'IPCC tali aumenti di emissioni determineranno, come effetto più rilevante, un incremento della temperatura media del pianeta:

Tabella 1.2. Aumento stimato della temperatura media superficiale del pianeta, [4].

Case	Temperature change (°C at 2090-2099 relative to 1980-1999) <sup>a, d</sup>	
	Best estimate	Likely range
Constant year 2000 concentrations <sup>b</sup>	0.6	0.3 – 0.9
B1 scenario	1.8	1.1 – 2.9
A1T scenario	2.4	1.4 – 3.8
B2 scenario	2.4	1.4 – 3.8
A1B scenario	2.8	1.7 – 4.4
A2 scenario	3.4	2.0 – 5.4
A1FI scenario	4.0	2.4 – 6.4

## 1.2 La filiera CCS

CCS è l'acronimo di “Carbon Capture and Storage (o Sequestration)” e identifica tutti quei processi che prevedono la cattura e lo stoccaggio dell'anidride carbonica.

I sistemi CCS prevedono la produzione di vettori energetici de-carbonizzati (tali da non comportare emissioni di anidride carbonica durante il loro impiego) catturando, concentrando e comprimendo la  $CO_2$  in modo da renderla disponibile per lo stoccaggio permanente.

### 1.2.1 La fase di cattura

Le operazioni di cattura della  $CO_2$  possono riguardare la fase a valle della combustione del combustibile fossile o la sua trasformazione in un combustibile al limite privo di carbonio, tipicamente idrogeno. In fig. 1.11 riassume le tre principali filosofie di cattura.

#### 1.2.1.1 Sistemi post-combustione

In particolare, i sistemi di cattura post-combustione prevedono la rimozione dell'anidride carbonica dai gas combusti a valle della combustione del combustibile fossile. Il flusso di  $CO_2$  così ottenuto viene compresso e inviato allo stoccaggio.

Nei sistemi di produzione di energia elettrica convenzionali i gas combusti sono solitamente a pressione atmosferica e la frazione molare di anidride carbonica in essi contenuta è limitata: la pressione parziale della  $CO_2$  bassa comporta la necessità di ricorrere a sistemi di assorbimento basati sull'impiego di soluzioni acquose di solventi chimici, tipicamente le mono-etanol ammine (processi MEA) o le di-etanol ammine (processi DEA).



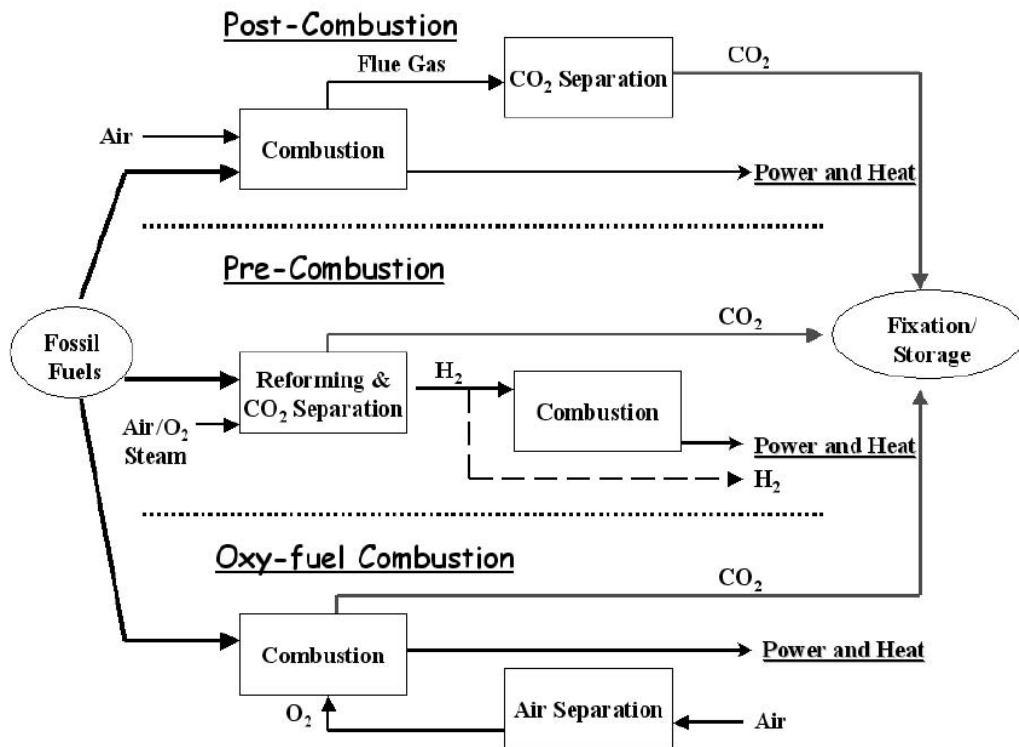


Figura 1.11. Rappresentazione schematica dei principali processi di cattura, [5].

Tali soluzioni acquose sono in grado di assorbire selettivamente l'anidride carbonica che forma dei legami chimici con il solvente; tali legami vengono poi rotti durante le fasi di rigenerazione del solvente esausto, in cui si crea il flusso di  $CO_2$  e quello della soluzione rigenerata che viene poi rinviata alla colonna di assorbimento.

Con sistemi di questo tipo si raggiungono livelli di cattura pari al 90 % con problematiche non indifferenti:

- Le ammine hanno caratteristiche corrosive e occorre dunque limitarne la concentrazione nelle soluzioni acquose, anche in presenza di inibitori della corrosione non si supera mai una concentrazione del 30 %. Concentrazioni basse si riflettono su ingenti portate da rigenerare e dunque penalizzazioni energetiche.
- Occorre prevedere periodiche sostituzioni dei reagenti poiché le ammine, nonostante l'impiego di specifici additivi, tendono a degradarsi per ossidazione dato che i gas combustibili contengono rilevanti frazioni molarie di ossigeno.
- Da un punto di vista puramente energetico risulterebbe vantaggioso incrementare la pressione a cui lavora lo stripper (la colonna in cui il solvente viene rigenerato) per risparmiare il più possibile sul rilevante lavoro del compressore dell'anidride carbonica. Tuttavia oltre i 130 °C le ammine non hanno buone caratteristiche di stabilità e dunque la

pressione massima è limitata da tali valore di temperatura tra i 2 e i 2,5 bar.

- Rispetto ai cicli USC, nel caso di impianti IGCC o NGCC l'assorbitore viene alimentato con una corrente di gas combustivi avente una portata maggiore e con minori pressioni parziali di anidride carbonica: occorre dunque prevedere maggiori portate di soluzione acquosa e una rigenerazione più efficace del solvente. Tutto ciò determina un'operazione di stripping energeticamente più onerosa.

### **1.2.1.2 Sistemi ad ossicombustione**

Nei sistemi ad ossicombustione l'onere energetico si sposta dai sistemi di assorbimento all'ASU che deve fornire la portata di ossigeno ad elevata purezza impiegato come comburente.

L'assenza (o la presenza in minima parte) di azoto consente di ricavare una corrente di gas combustivi (a valle dei trattamenti convenzionali come SCR, ESP e FGD) composta quasi esclusivamente da anidride carbonica e vapor d'acqua (eventuali altri componenti possono derivare dalla presenza di argon e azoto in quanto l'ossigeno ricavato dall'ASU non è mai puro al 100 % e dall'ossigeno impiegato in eccesso per garantire una combustione completa).

Una volta separata la frazione di acqua per condensazione il flusso quasi puro di CO<sub>2</sub> può essere compresso e inviato allo stoccaggio.

Le efficienze di rimozione dell'anidride carbonica possono essere molto spinte, arrivando a livelli superiori al 98 %, inoltre non si avrebbero emissioni di altri inquinanti in quanto essi rimarrebbero in soluzione nella corrente di CO<sub>2</sub> liquida; esistono tuttavia problematiche tutt'altro che indifferenti:

- Per quanto riguarda l'ASU sono previste evoluzioni tecnologiche limitate rispetto allo stato dell'arte attuale e si tratta inoltre di un componente che risente moltissimo dell'effetto scala. Per unità di taglia molto elevata si arriva a consumi pari a 0,21 kWh per kg di ossigeno ad elevata purezza prodotto.
- Nel caso in cui si applichi il sistema di ossicombustione a turbine a gas occorre effettuare una riprogettazione della turbina e del compressore: quest'ultimo dovrà comprimere il flusso di diluizione composto quasi interamente da CO<sub>2</sub> con caratteristiche di comprimibilità del tutto diverse da quelle dell'aria. I rapporti di compressione salgono (si arriva ad esempio a 30) e le portate volumetriche minori possono portare ad avere turbomacchine più compatte ed economiche anche se occorre affrontare enormi costi di ricerca e sviluppo per la riprogettazione. La corrente di ossigeno ad elevata purezza usata come comburente non viene compressa insieme al flusso di diluizione visto che in questo caso si perderebbe la quota relativa ai flussi di raffreddamento.

### 1.2.1.3 Sistemi pre-combustione

L'obiettivo dei sistemi di catture pre-combustione è la rimozione del carbonio contenuto nel combustibile fossile prima che esso venga inviato al ciclo di potenza.

Occorre quindi trasformare il combustibile fossile in una miscela (denominata "syngas") di idrogeno e monossido di carbonio, convertendo successivamente quest'ultimo in CO<sub>2</sub>.

Il suddetto syngas può essere ottenuto da carbone o biomassa attraverso processi di gassificazione (non analizzati in questo lavoro) o dal gas naturale sfruttando lo steam reforming (si rimanda al Capitolo 2 per una descrizione dettagliata) e il suo potere calorifico risulta essere associato quasi esclusivamente alle frazioni di idrogeno e monossido di carbonio in esso contenute (oltre ad eventuale metano non convertito nel caso del reforming di gas naturale).

In appositi reattori è possibile far avvenire la reazione di water gas shift (WGS, anche per questo si veda il Capitolo 2) e dunque ri-allocare il potere calorifico incrementando la quota di idrogeno e di anidride carbonica presente nel syngas.

Dotando l'impianto di una sezione di rimozione della CO<sub>2</sub> è possibile ottenere un syngas composto quasi esclusivamente da idrogeno.

A valle delle operazioni di WGS la pressione parziale dell'anidride carbonica nel syngas da depurare è elevata (si ricorda che sia la gassificazione che il reforming sono in genere effettuati ad alta pressione, tipicamente 30 – 40 bar come pressione totale e 10 bar come pressione parziale della CO<sub>2</sub>) ed è quindi possibile utilizzare solventi fisici per le operazioni di cattura.

Uno dei sistemi di assorbimento fisico più utilizzati prende il nome di "Selexol" e impiega come solvente una soluzione di esteri dimetilici di glicole polietilenico. La rigenerazione del solvente saturo in uscita dall'assorbitore può essere effettuata, a causa della natura fisica dei legami tra solvente e CO<sub>2</sub>, in una serie di camere di flash a pressione decrescente: non si hanno quindi fabbisogni termici per le operazioni di rigenerazione.

L'impiego di sezioni multiple di flash riduce la richiesta di potenza del compressore finale dell'anidride carbonica.

Con il processo Selexol è inoltre possibile catturare anche H<sub>2</sub>S, uno dei prodotti indesiderati del processo di gassificazione, in contemporanea alla CO<sub>2</sub>: si può quindi pensare di inviare allo stoccaggio una miscela di anidride carbonica e acido solfidrico evitando di installare la sezione adibita al processo Claus.

Lo stoccaggio di acido solfidrico implica problematiche di sicurezza non indifferenti poiché ad alte concentrazioni agisce in modo analogo all'acido cianidrico inibendo la respirazione mitocondriale: occorre dunque valutare con attenzione la sicurezza e l'accessibilità del luogo destinato allo stoccaggio.

In un sistema di cattura pre-combustione la capacità di riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> risulta dunque condizionata da due aspetti: l'efficacia con cui il sistema di WGS converte il monossido di carbonio in anidride carbonica e la capacità del sistema di cattura di rimuovere selettivamente la CO<sub>2</sub> dal syngas trattato.

Con tecnologie commerciali è possibile arrivare a livelli di cattura del 90 % circa.

## **1.2.2 Lo stoccaggio**

Una volta ottenuto il flusso di anidride carbonica compressa e liquefatta occorre individuare opportune soluzioni per lo stoccaggio. Le caratteristiche ottimali di tali soluzioni dovrebbero essere:

- Costi di ricerca, accesso, controllo e manutenzione contenuti.
- Stabilità geologica a lungo termine per evitare la ri-emissione in atmosfera.
- Eventuale redditività.

Attualmente la ricerca si sta muovendo in diverse direzioni, qui riportate e analizzate brevemente.

### **1.2.2.1 Stoccaggio geologico**

L'accumulo di anidride carbonica negli strati sotterranei della crosta terrestre è un processo naturale che può dare origine ad una classe di minerali, detti carbonati, o a depositi di CO<sub>2</sub> allo stato gassoso puro o in miscela.

È dunque possibile pensare di creare dei depositi artificiali di anidride carbonica iniettando il flusso derivante dalle operazioni di cattura in sedimenti geologicamente simili a quelli naturali.

L'acronimo EOR (Enhanced Oil Recovery) identifica la soluzione più redditizia in questo ambito: iniettando il flusso di CO<sub>2</sub> in giacimenti petroliferi, oltre a pressurizzare ulteriormente il pozzo, parte dell'anidride carbonica si discioglie nel petrolio rendendolo più fluido e favorendone l'estrazione.

Solo negli Stati Uniti vi sono più di 70 progetti EOR che iniettano oltre 30 milioni di tonnellate all'anno di CO<sub>2</sub> (di cui il 10 % di origine antropica e il 90 % di origine naturale) in giacimenti attivi di petrolio.

In questi casi è prevista una ricompressione e una re-immissione della CO<sub>2</sub> disciolta del petrolio poi estratto, come mostrato in fig. 1.12.

Una volta esaurito, il giacimento di petrolio o di gas naturale ha ottime caratteristiche geologiche per consentire lo stoccaggio permanente dell'anidride carbonica iniettata.

La capacità complessiva di stoccaggio geologico viene valutata tra i 675 e i 900 miliardi di tonnellate (fonte [6]), con depositi concentrati tuttavia in specifiche aree geografiche.

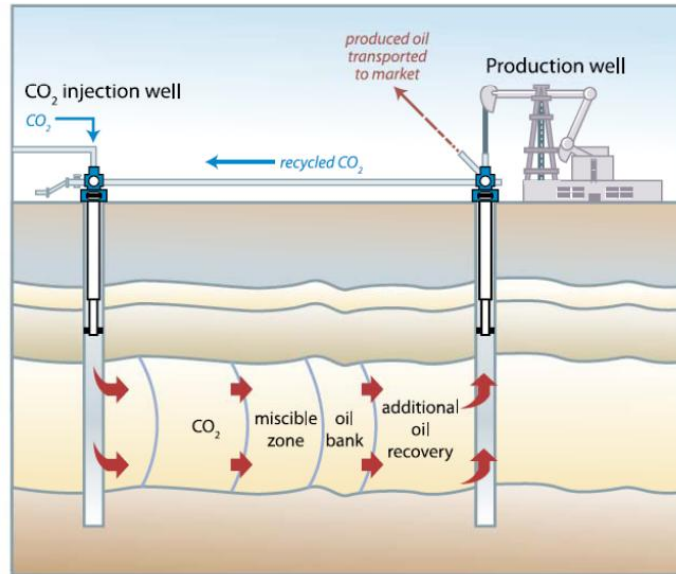


Figura 1.12. Rappresentazione schematica di un processo di stoccaggio EOR, [6].

### 1.2.2.2 Acquiferi salini

Gli acquiferi salini sono formazioni rocciose sature d'acqua in cui risultano disciolte elevate quantità di sali. Sono in genere sormontati da uno o più strati di roccia impermeabile denominata "caprock".

Sono caratterizzati da un'elevata stabilità geologica, una buona permeabilità tale da consentire l'iniezione del flusso di  $CO_2$  e hanno spessori e porosità adeguati per garantire grandi capacità di stoccaggio: le stime si attestano sui 1000 miliardi di tonnellate (anche se alcuni studi aggiungono un ordine di grandezza a tale stima).

Tali acquiferi si trovano in genere a profondità comprese tra gli 800 e i 1000 metri in cui le pressioni sono dell'ordine dei 100 bar.

### 1.2.2.3 Sistemi ECBM

I sistemi ECBM, acronimo di "Enhanced Coal Bed Methane", sfruttano le ottime caratteristiche di affinità tra la  $CO_2$  e il carbone: si ipotizza che iniettando il flusso di anidride carbonica in vene carbonifere economicamente non sfruttabili possa muoversi tra le fessure e venire adsorbita all'interno delle porosità del carbone favorendo il rilascio di sostanze gassose meno affini, come ad esempio il metano.

### 1.2.2.4 Stoccaggio oceanico

I mari e gli oceani sono degli assorbitori naturali di anidride carbonica: ogni anno l'equilibrio tra gli strati marini superficiali e l'atmosfera determina un assorbimento di circa 7 miliardi di tonnellate di  $CO_2$  antropica.

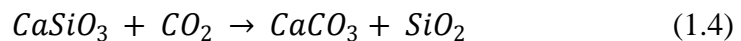
Ciò ha portato ad un progressivo aumento della concentrazione di anidride carbonica disciolta e una conseguente diminuzione del pH di circa 0,1 unità. È possibile prevedere l'immissione deliberata a profondità elevate (tipicamente oltre i 1000 metri) in cui i movimenti delle acque dovuti alle correnti risultano molto limitati.

Si tratterebbe tuttavia di una soluzione temporanea: col passare dei secoli i moti diffusivi dovuti ad una situazione di non equilibrio tra le zone in cui verrebbe iniettata la CO<sub>2</sub> e l'ambiente circostante la farebbero risalire in superficie.

Secondo alcuni modelli nell'arco di alcuni millenni le concentrazioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera non verrebbero influenzate da questo tipo di stoccaggio che non è dunque visto come una soluzione a lungo termine.

### 1.2.2.5 Sequestro minerale

L'anidride carbonica viene fatta reagire con un materiale contenente un ossido minerale in modo da formare il corrispondente carbonato ed eventualmente un sottoprodotto solido. Tipicamente tali ossidi sono silicati naturali, come nel caso di CaSiO<sub>3</sub> che reagendo con CO<sub>2</sub> porta alla formazione a carbonato di calcio e silice come espresso dalla seguente equazione chimica:



### 1.2.3 Costi relativi alla filiera CCS

Ogni operazione della filiera di cattura e confinamento dell'anidride carbonica determina dei costi i cui intervalli stimati sono riportati nella tabella sottostante.

Tabella 1.3. Principali voci di costo relative alla filiera CCS, [5].

CCS system component	Cost range	Remarks
Capture from coal or gas fired power plant	15-75 US\$/tCO <sub>2</sub> net captured	Compared to the same plant without capture
Transportation	1-8 US\$/tCO <sub>2</sub> net transported	Per 250 km pipeline or shipping 4-40 MtCO <sub>2</sub> /year
Geological storage	0.5-8 US\$/tCO <sub>2</sub> net injected	Excluding potential revenues from EOR
Geological storage: monitoring and verification	0.1-0.3 US\$/tCO <sub>2</sub> net injected	Covers injection and monitoring

Si può notare come il costo relativo alla fase di cattura e compressione rappresenti la frazione più rilevante dei costi totali: il valore più alto del range proposto per questa fase è da imputare a situazioni in cui le ingenti portate da trattare e le limitate concentrazioni di CO<sub>2</sub> (tipicamente sistemi post-combustione relativi ad IGCC o NGCC) rendono necessario l'impiego di processi di cattura energeticamente dispendiosi che penalizzano molto il rendimento dell'impianto di produzione.

### **1.3 L'idrogeno come vettore energetico**

L'idrogeno, così come l'energia elettrica, è un vettore energetico decarbonizzato, in quanto il suo impiego (in particolare per fini energetici) non comporta emissioni di anidride carbonica.

Un errore comune è considerare l'idrogeno come una fonte energetica e non come un vettore: nonostante sia uno degli elementi chimici più abbondanti nell'universo non ne esistono dei giacimenti in natura ma occorre sintetizzarlo per averlo a disposizione puro.

L'idrogeno è inoltre richiesto come reagente in alcuni processi industriali molto importanti: nel 2002 ne sono stati consumati 500 miliardi di normal metri cubi, il 46 % circa per processi di raffinazione del petrolio e il 49 % per la sintesi di ammoniaca e metanolo.

Le metodologie principali che si possono seguire per produrre idrogeno sono due: il ricorso a metodi di elettrolisi dell'acqua o la trasformazione di combustibili fossili in syngas.

L'elettrolisi consentirebbe di poter sfruttare una risorsa estremamente abbondante, l'acqua, ma risulta un processo conveniente solo se si ha a disposizione energia elettrica a bassissimo costo.

Inoltre se si effettua un'operazione di elettrolisi impiegando energia elettrica prodotta da fonti fossili (senza sistemi CCS) si produce un vettore decarbonizzato ma a monte è già stata emessa anidride carbonica.

Si pensa quindi all'elettrolisi come sostenuta da energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili anche come possibile soluzione all'aleatorietà e alla non programmabilità di tali risorse in quanto l'idrogeno prodotto potrebbe rappresentare una interessante modalità di accumulo.

Attualmente, dati i costi elevati di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, si preferisce ricavare idrogeno dai combustibili fossili (in particolare dal gas naturale) nonostante essi risentano di problemi di esauribilità e non omogenea distribuzione sul pianeta.

Come già accennato i metodi di produzione di idrogeno a partire da gas naturale saranno discussi più approfonditamente nel Capitolo 2 mentre riguardo alla gassificazione del carbone non si aggiungerà nulla ai brevi accenni già fatti.

In questa sezione verranno discusse le principali modalità con cui è possibile utilizzare l'idrogeno in quanto vettore energetico.

### 1.3.1 Impiego come combustibile in turbine a gas

L'ampio campo di infiammabilità (in aria dal 4 % al 75 %) e le basse temperature di ignizione dell'idrogeno rendono ingestibile il premiscelamento con l'aria in uscita dal compressore in quanto la miscela inizierebbe a bruciare senza l'opportuno controllo sull'accensione.

Non è dunque possibile impiegare combustori di tipo DLN premiscelati ma occorre ricorrere a soluzioni di tipo diffusivo.

La fiamma diffusiva determina il raggiungimento di una temperatura relativa ad una combustione stechiometrica nonostante globalmente il comburente risulti essere in eccesso. Ciò determina, in concomitanza alle alte temperature adiabatiche di fiamme tipiche della combustione di idrogeno, una formazione di ossidi di azoto in quantità inaccettabile.

Una soluzione per limitare tali temperature è la diluizione del combustibile come mostrato in fig. 1.13.

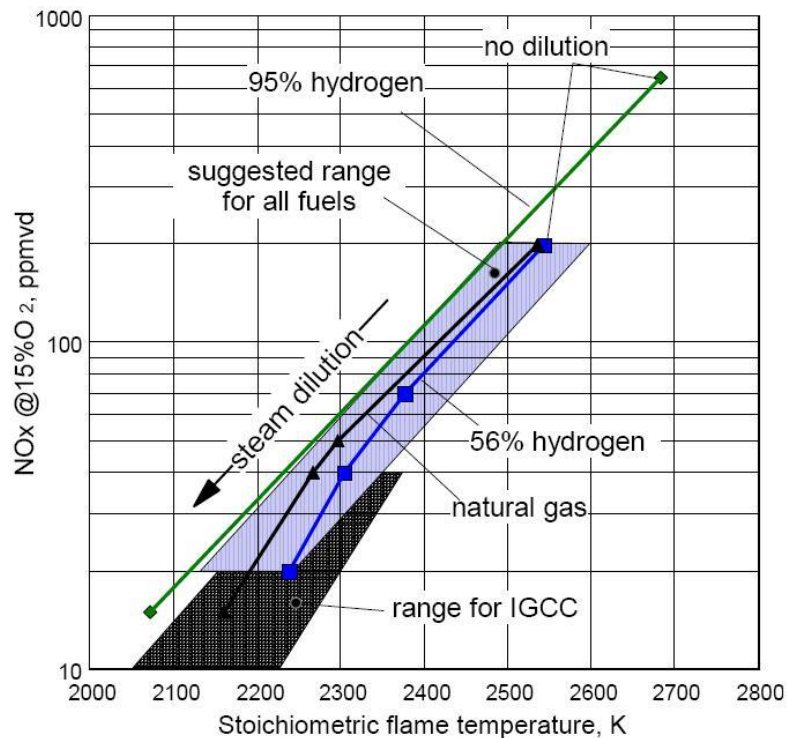


Figura 1.13. Andamento della temperatura di fiamma stechiometrica e della produzione di  $NO_x$  all'aumentare della diluizione del combustibile con vapore, [7].

È possibile effettuare tale diluizione anche con azoto, in particolare se nel sistema è presente un flusso di scarto reso disponibile da un'ASU.

La diluizione con vapore può essere effettuata spillando una portata di vapore dalla caldaia a recupero (o dalla turbina) a pressione opportuna oppure facendo



fluire il combustibile in un saturatore: il vantaggio del secondo sistema è insito nella cessione di calore a temperatura variabile tra acqua e combustibile.

In ogni caso è opportuno raggiungere temperature stechiometriche di fiamma di circa 2300 K per avere livelli di  $NO_x$  sufficientemente bassi.

La quantità e il tipo di diluente, oltre a influenzare la temperatura stechiometrica di fiamma, modificano la portata volumetrica elaborata e il salto entalpico, come mostrano i seguenti grafici.

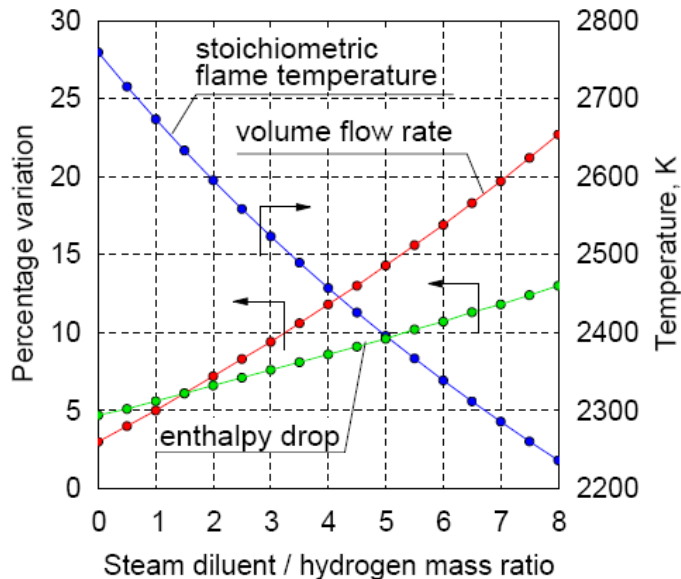


Figura 1.14. Variazioni in presenza di diluizione di idrogeno effettuata con vapore, [6].

Si può notare come all'aumentare della diluizione cresca il valore del salto entalpico in turbina a causa della maggior presenza di molecole triatomiche (acqua in particolare). Per abbassare la temperatura di fiamma in un intorno dei 2300 K occorre impiegare un rapporto massico di diluizione di circa 7 con un conseguente aumento della portata volumetrica del 20 %.

Il salto entalpico in questo caso subisce un incremento del 13 % circa.

Utilizzando azoto occorre salire a rapporti di diluizione massici pari a 14 assistendo ad un maggiore incremento di portata volumetrica rispetto al caso di diluizione con vapore.

Essendo l'azoto una molecola biatomica l'effetto del diluente è del tutto analogo a quello di un eccesso d'aria e non si assiste quindi a significative variazioni del salto entalpico.

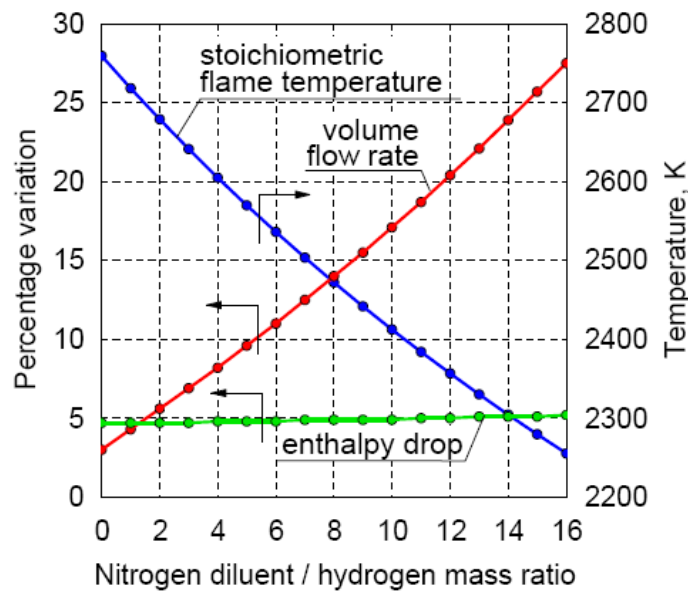


Figura 1.15. Variazioni in presenza di diluizione di idrogeno effettuata con azoto, [6].

Un aumento della portata di combustibile e diluente determina dei problemi di matching fluidodinamico.

Per ripristinare l'equilibrio fluidodinamico si può agire in due direzioni:

- Se i margini di sicurezza relativi alla curva di pompaggio del compressore lo consentono la macchina incrementa il proprio rapporto di compressione. Ipotizzando una soluzione di retrofit ad impianti esistenti occorrerà presumibilmente aggiungere al compressore uno o più stadi per allontanare il nuovo punto di funzionamento dalla curva di pompaggio.
- Disponendo di un sistema di regolazione VIGV ("Variable Inlet Guide Vane") è possibile ridurre la portata d'aria aspirata dal compressore in modo da compensare l'incremento di portata del flusso di combustibile e diluente.

Dal grafico riportato in fig. 1.16 appare evidente come, usando vapore per effettuare la diluizione del combustibile, sia necessario sfruttare i sistemi VIGV in modo meno spinto rispetto alla soluzione con azoto.

L'aumento del rapporto di compressione non determina variazioni relativamente alla portata d'aria aspirata dal compressore.

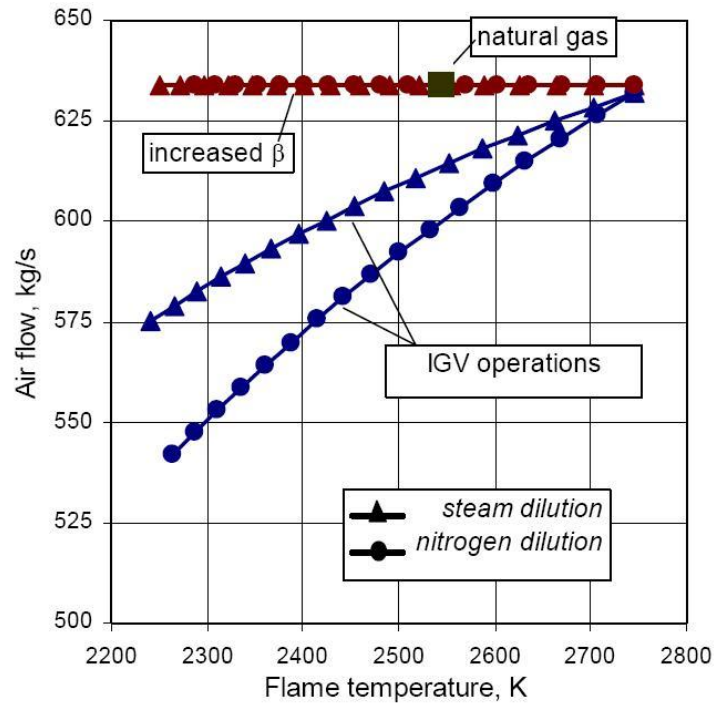


Figura 1.16. Effetti sulla portata d'aria aspirata dal compressore di una turbina a gas alimentata ad idrogeno con differenti diluenti e regolazione IGV, [6].

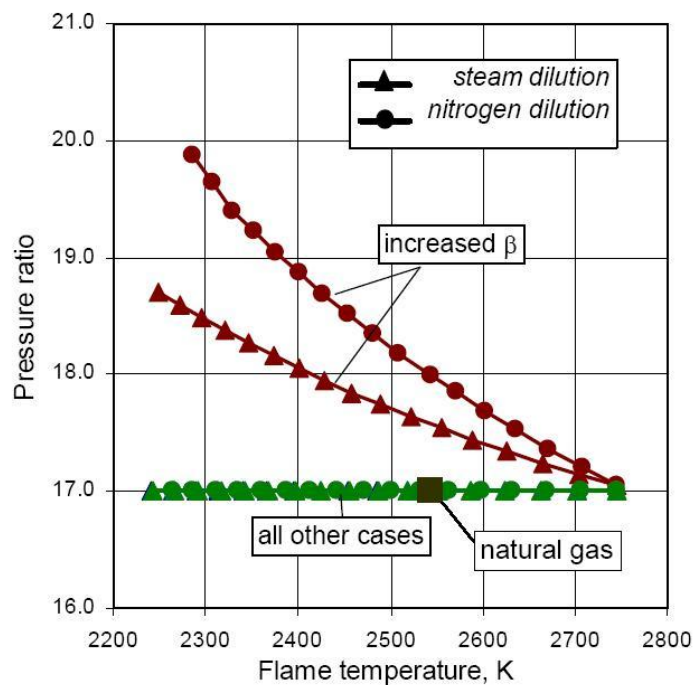


Figura 1.17. Effetti sul rapporto di compressione di una turbina a gas alimentata ad idrogeno con differenti diluenti priva di regolazione VIGV (curve in rosso), [6].

Non intervenendo con la chiusura delle IGV si assiste ad un incremento del rapporto di compressione che nel caso di diluizione con azoto può raggiungere valori vicini a 20.

Oltre a problemi fluidodinamici si hanno effetti sulla TIT, “Turbine Inlet Temperature” (la temperatura totale in ingresso al primo rotore, ottenuta miscelando i gas combusti in uscita dal combustore con il flusso di raffreddamento della prima schiera statorica).

A pari temperatura massima sopportata dai materiali costituenti le palette della turbina si incontrano tre problematiche: un aumento delle molecole triatomiche nel flusso elaborato dalla turbina fa aumentare i coefficienti di scambio termico, una maggior pressione dei fluidi (conseguenza dell’incremento del rapporto di compressione) da origine a flussi termici più elevati e, se beta aumenta, i flussi di raffreddamento delle prime schiere di turbina saranno a disposizione a temperature maggiori.

Occorre dunque effettuare una regolazione della TIT per prevenire problemi legati alla resistenza dei materiali.

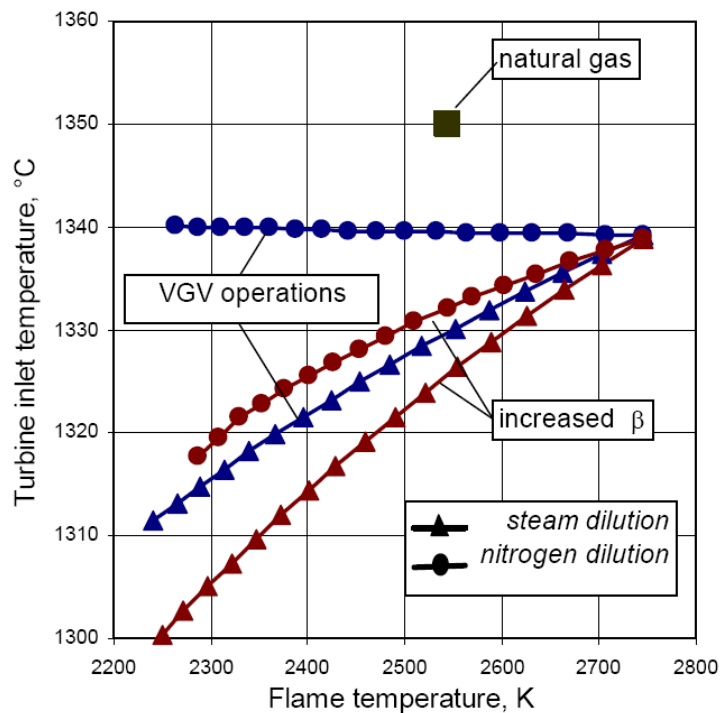


Figura 1.18. Regolazione della TIT in base alla modalità di diluizione e al tipo di regolazione per ripristinare l’equilibrio fluidodinamico, [6].

Sfruttando una regolazione di tipo VIGV è possibile mantenere una TIT costante solo nel caso di diluizione con azoto, diluendo con vapore occorre ridurre la TIT di circa 30 °C con una penalizzazione di qualche decimo di punto percentuale sul rendimento.

Un incremento del rapporto di compressione comporta una penalizzazione maggiore riguardo alla TIT sia nel caso si utilizzi azoto che nel caso in cui venga impiegato vapore per la diluizione.

Infine anche la potenza erogata dalla turbina a gas risulta influenzata dalla diluizione del combustibile: la potenza meccanica all'albero aumenta di circa il 15 % (in modo molto simile sia per azoto che per vapore) se la regolazione è effettuata sfruttando le VIGV in quanto il compressore elabora, a pari rapporto di compressione, una portata minore d'aria.

Se il sistema si autoregola attraverso un incremento del rapporto di compressione gli aumenti di potenza all'albero supererebbero il 30 % a causa della maggior portata elaborata e del maggior rapporto di compressione.

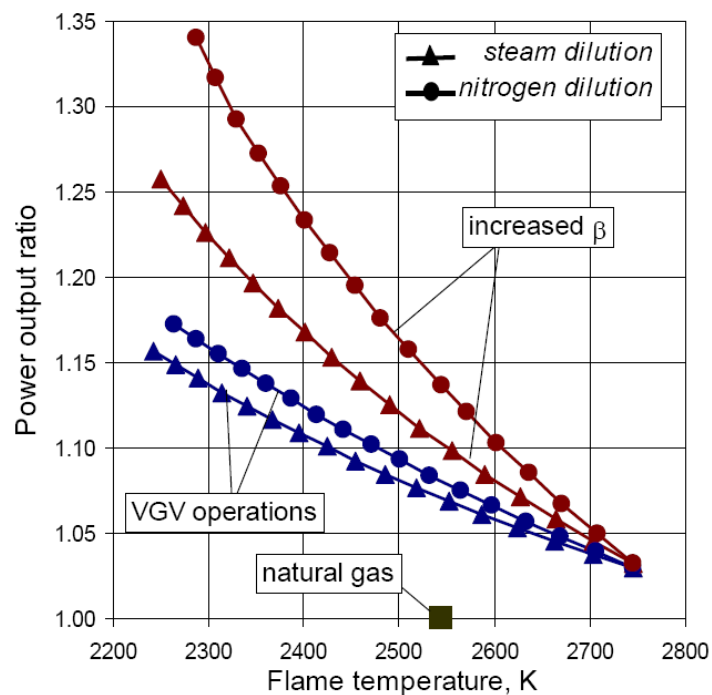


Figura 1.19. Incremento della potenza meccanica all'albero di una turbina a gas alimentata ad idrogeno con differenti diluenti e modalità di regolazione, [6].

In genere i sistemi albero – alternatore possono sopportare incrementi di potenza molto limitati rispetto alle condizioni di progetto, per turbomacchine di grande taglia un valore tipico è 20 MW, quindi aumenti superiori al 30 % sono del tutto inaccettabili.

## **Capitolo 2. Il processo Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming come metodo di cattura pre – combustione da gas naturale.**

### **2.1 Il processo SMR tradizionale**

#### **2.1.1 Cenni storici e caratteristiche delle materie prime impiegabili**

Il processo di reforming catalitico fu inventato e messo a punto dalla compagnia chimica tedesca BASF (acronimo di “Badische Anilin und Soda-Fabrik”) tra il 1926 e il 1928 per la produzione di metanolo.

A seguito di una collaborazione con Standard Oil (compagnia del New Jersey) e Imperial Chemical Industries (azienda britannica in seguito controllata dalla Royal Dutch Shell), all’inizio degli anni ’30 venne applicato per la prima volta negli Stati Uniti in due impianti commerciali: il primo sintetizzava idrogeno a partire dal gas naturale da impiegare in processi di idrogenazione mentre il secondo impianto era destinato alla produzione di ammoniaca.

Fino al 1950 il processo di steam reforming veniva effettuato a pressioni relativamente basse (da 0,4 fino a 1 MPa) mentre attualmente si realizza a livelli di pressione più alti, fino a 4 MPa.

Come già accennato l’ammontare dell’idrogeno prodotto annualmente mediante il reforming catalitico è superiore ai 200 miliardi di metri cubi, di cui il 50 % viene impiegato per la produzione di ammoniaca, il 10 % per la sintesi di metanolo, il 35 % per scopi legati alla raffinazione del petrolio (in particolare nei processi di hydrotrating, hydrodesulfurization e hydrocraking) e il restante 5 % per altri impieghi industriali.

Il costo della produzione commerciale rasenta mediamente gli 0,1 \$ al metro cubo, [8].

La principale materia prima impiegabile per questo tipo di processo è il gas naturale, alimentato direttamente o previo opportuno trattamento.

Essendo un combustibile fossile di origine naturale, i suoi costituenti e la sua composizione dipenderanno dalla zona di estrazione come mostrato in fig. 2.1 che riporta la composizione e alcune proprietà di alcuni gas naturali pre-trattati.

Oltre alla rimozione di idrocarburi alto-bollenti (in genere effettuata a monte della fase di trasporto) occorre porre particolare attenzione ai composti contenenti zolfo in quanto, come si vedrà in seguito, la condizione ideale per i processi di steam reforming è la totale assenza di zolfo nel combustibile alimentato.

Capitolo 2. Il processo Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming come metodo di cattura pre – combustione da gas naturale.

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

Figura 2.1. Proprietà e composizione di gas naturali utilizzati come materia prima nei processi di reforming catalitico, [8]. “a” : composizione tipica del gas naturale proveniente da queste Nazioni; “b” : densità in condizioni standard γ<sub>0</sub> [kg/m<sup>3</sup>], potere calorifico superiore HHV [kJ/m<sup>3</sup>]; “c” : valori massimi definiti dai contratti di fornitura ed espressi in mg/m<sup>3</sup>.

Alte percentuali di azoto sono altrettanto indesiderabili (fatta eccezione nel caso in cui il syngas sia poi destinato a processi di sintesi di ammoniaca) poiché, essendo l’azoto un inerte dal punto di vista delle reazioni di steam reforming, il suo riscaldamento fino alle alte temperature a cui si fa avvenire il processo comporta una perdita energetica.

Una percentuale non eccessiva di CO<sub>2</sub> viene tollerata e può essere desiderabile qualora il processo di reforming avvenga a monte della sintesi di metanolo.

Gli idrocarburi più pesanti possono creare dei problemi di disattivazione dei catalizzatori utilizzati, come mostrato più dettagliatamente in seguito, e occorre dunque limitarne la concentrazione nella corrente di gas alimentata con opportune operazioni di pre-reforming.

Una fonte interessante da impiegare nei processi di reforming è rappresentata dal gas naturale liquefatto, LNG “Liquefied Natural Gas”: a monte del processo di liquefazione è necessario infatti rimuovere i componenti indesiderabili presenti nel gas naturale quali l’anidride carbonica, vapor d’acqua, composti contenenti zolfo e idrocarburi C<sub>5+</sub>.

Il LNG non contiene nessuna specie gassosa con un punto di ebollizione più basso rispetto a quello del metano, come ad esempio idrogeno gas nobili come elio o argon.

Tuttavia se viene prelevato dalla rete pubblica può contenere composti solforati, come ad esempio Tetrahydrothiophene (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S), addizionati per conferire un odore percepibile, essendo il metano inodore; un discorso analogo vale per le aggiunte di azoto necessarie per la regolazione di densità e potere calorifico.

Gas di altro tipo prodotti in raffinerie, acciaierie o industrie chimiche possono rappresentare interessanti alternative all'impiego di gas naturale come materia prima dei processi di reforming: un esempio riguarda i gas residui da impianti di produzione di etilene in cui, a valle di una rimozione di idrogeno, è presente una frazione molare di metano superiore al 94 %, [8].

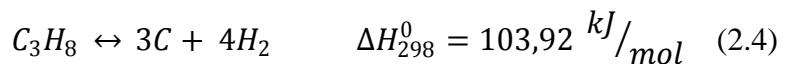
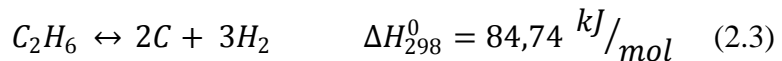
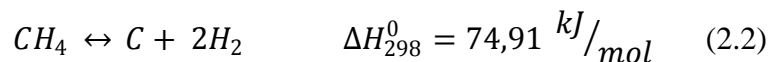
All'inizio degli anni '60, essendo la nafta leggera reperibile in grandi quantità a costi contenuti, veniva impiegata non di rado per la produzione di gas di città e syngas destinato ad impianti di sintesi di ammoniaca e metanolo; a partire dalla crisi del petrolio del 1973 venne però usata come materia prima per i processi di reforming esclusivamente in aree isolate dove non c'era la possibilità di ottenere una fornitura adeguata di gas naturale.

### 2.1.2 Reforming da gas naturale, principi chimici e termodinamici

La decomposizione degli idrocarburi può essere descritta dalla seguente reazione chimica generica:

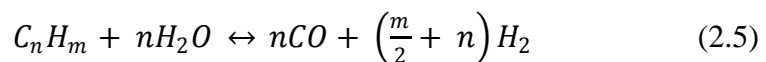


Nel caso di metano, etano e propano si ha quindi:



Sono tuttavia reazioni che si cerca di evitare in quanto oltre all'idrogeno si assiste alla produzione di carbonio in fase solida che, come mostrato in maggior dettaglio in seguito, risulta di complessa manipolazione.

Per questo motivo viene impiegato vapor d'acqua nel processo di reforming che porta ad una differente decomposizione degli idrocarburi alimentati secondo la generica reazione (2.5).



In particolare la reazione di steam reforming del metano è descritta dalla (2.6):

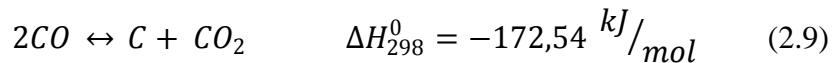




Come è possibile notare tale reazione è fortemente endotermica, il calore necessario può essere fornito, ad esempio, ossidando una parte del metano stesso:



Altre due importanti reazioni coinvolte nel sistema di reforming sono la reazione (2.8) detta reazione di shift (o reazione di Water Gas Shift o WGS) e la (2.9) denominata “Boudouard reaction” o “reazione di disproporzionazione di CO” che, con la (2.2) è la principale responsabile della formazione di nero fumo.



Fatta eccezione per la reazione di ossidazione del metano (o di altri idrocarburi eventualmente alimentati) le altre reazioni coinvolte nel processo di reforming non risultano mai del tutto complete in una delle due possibili direzioni di avanzamento ma tendono a raggiungere un equilibrio tra prodotti e reagenti dipendente dalla temperatura alla quale esse avvengono.

Essendo reazioni che avvengono in fase omogenea gassosa si può esprimere tale equilibrio attraverso la costante di equilibrio  $K_p$  che, nel caso delle reazioni di steam reforming e di shift, ha la seguente forma analitica:

$$K_{p,(2.6)} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} = \frac{x_{CO} \cdot x_{H_2}^3}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} \cdot p_{TOT}^2 = f(T) \quad (2.10)$$

$$K_{p,(2.8)} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{x_{CO} \cdot x_{H_2O}} = f(T) \quad (2.11)$$

A rigore, non avendo a che fare nella realtà con gas ideali, per il calcolo della costante di equilibrio andrebbero usate le fugacità al posto delle pressioni parziali, soprattutto quando le pressioni totali superano gli 1.0 MPa.

Tuttavia l'utilizzo delle pressioni parziali porta a calcoli sufficientemente accurati nella maggior parte delle situazioni.

La dipendenza delle costanti di equilibrio dalla temperatura può essere dalla generica equazione (2.12):

$$\log K_p = A + \frac{B}{T} + C \cdot \log T + D \cdot T + E \cdot T^2 \quad (2.12)$$

Con “T” si indica la temperatura in Kelvin mentre le costanti da A ad E variano da reazione a reazione, per quelle principalmente coinvolte nei processi SMR si può far riferimento alla tab. 2.1.

Tabella 2.1. Valori dei coefficienti necessari per il calcolo delle costanti di equilibrio di alcune reazioni coinvolte nei processi SMR, [8]. Il segno meno che precede la (2.9) è dovuto al fatto che i valori tabulati si riferiscono alla reazione inversa.

	REAZIONE			
	(2.6)	(2.8)	(2.2)	-(2.9)
	SMR	WGS	CH <sub>4</sub> decomp.	Boudouard
A	-18,98177	-8,00098	-21,61666	2,220419
B	-9520,569	2456,62	-2875,5	-8709,775
C	10,91012	1,984098	9,505546	2,4951
D	-3,19556°-03	-3,329441°-04	-3,694027°-03	-6,399432°-04
E	3,631894°-07	5,63315°-08	5,233708°-07	5,280003°-08

Con i valori tabulati nella precedente tabella è possibile ricavare l'andamento delle costanti di equilibrio per le reazioni di SMR e WGS in funzione della temperatura.

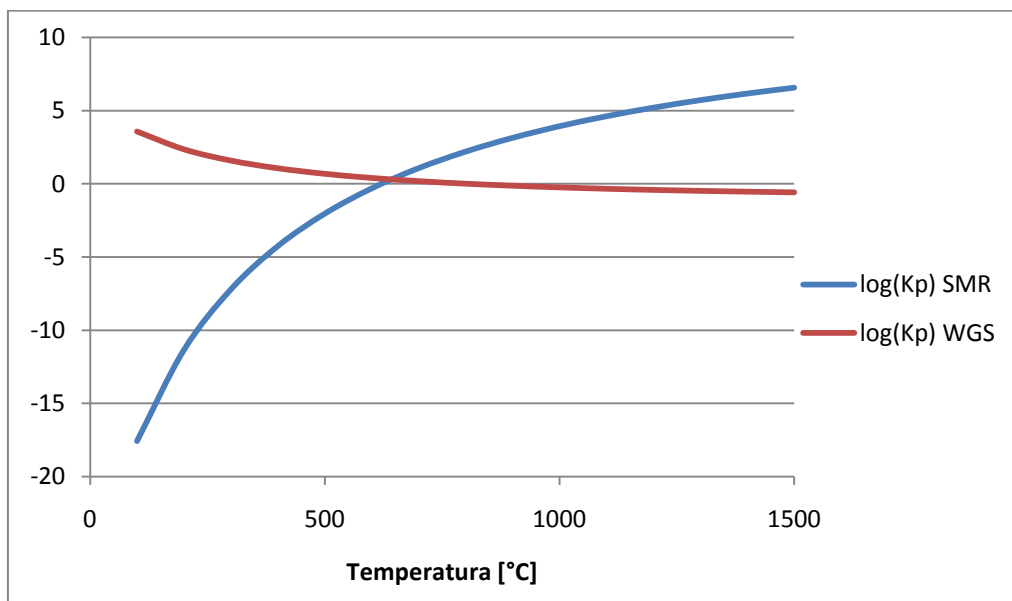


Figura 2.2. Andamento delle costanti di equilibrio per le reazioni di SMR (2.6) e WGS (2.8) in funzione della temperatura, [8].

È facile notare come la reazione di steam reforming del metano sia favorita alle alte temperature a causa della sua natura fortemente endotermica mentre l'equilibrio della reazione di shift, debolmente esotermica, sia maggiormente spostato verso i prodotti quando le temperature sono basse.

Dalle equazioni (2.10) e (2.11) si evince come la pressione totale influenzi l'equilibrio della reazione di steam reforming mentre non abbia influenza su quello della reazione di shift: in particolare l'avanzamento della reazione di

reforming è sfavorito alle alte pressioni in quanto avviene con un aumento del numero di moli.

## 2.1.3 Processo FTR, Fired Tubular Steam Reforming

### 2.1.3.1 Layout di impianto

Negli impianti in cui viene prodotto idrogeno (o syngas in generale) impiegando il processo FTR il calore necessario alla reazione endotermica di steam reforming viene fornito riscaldando esternamente i tubi all'interno dei quali viene alimentata la corrente di gas naturale opportunamente trattato e vapor d'acqua.

Uno schema di un impianto FTR con reattore di WGS ad alta temperatura e successiva sezione di purificazione è riportato in fig. 2.3.

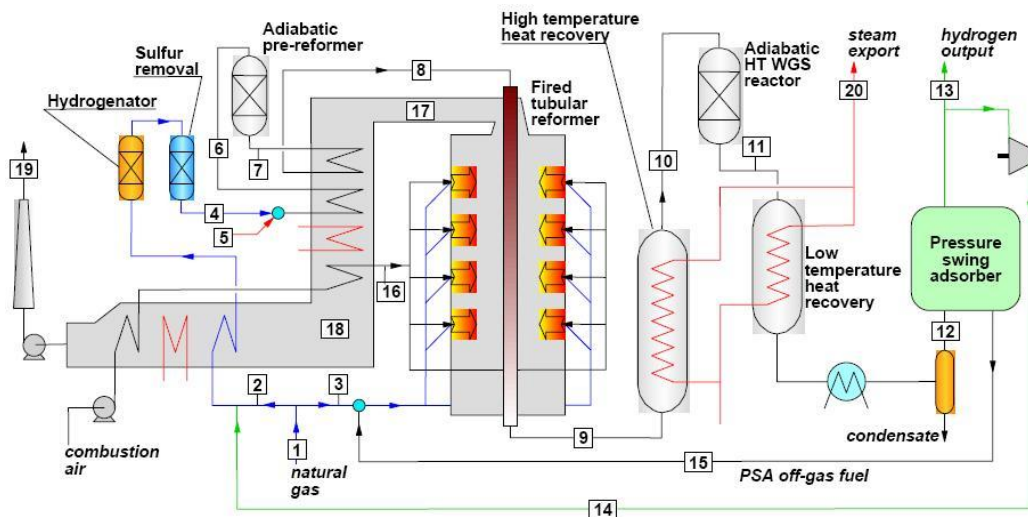


Figura 2.3. Schema di un impianto di media taglia (2,26 kg/s al punto 2) per la produzione di idrogeno ad elevata purezza a partire da gas naturale basato su un sistema di reforming tubolare a fiamma diretta, [9].

Il gas naturale alimentato (1) viene suddiviso in due portate: quella principale (2) viene preriscaldata, depurata dai composti di zolfo (4), miscelata con la portata di vapore (5) necessaria alle operazioni di reforming, inviata ad un reattore di pre-reforming adiabatico e successivamente al reattore di reforming vero e proprio.

In appositi bruciatori avviene l'ossidazione della portata secondaria di gas naturale (3) alla quale viene aggiunta la portata di "off-gas" (15) proveniente dalla sezione di PSA contenente una frazione molare di idrogeno e di metano pari al 25 % e al 10 % circa rispettivamente.

Il syngas in uscita dal reattore di reforming ha una temperatura di 890 °C e viene raffreddato fino a 330 °C (10) producendo vapore di media pressione.

A valle di questo raffreddamento si esegue un'operazione di WGS ad alta temperatura in un reattore adiabatico per convertire ulteriormente il monossido di carbonio presente in (10) con una frazione molare del 9 % circa. Non è necessario aggiungere altro vapore in quanto il syngas ne contiene circa il 37 % in termini molari.

L'esotermicità della reazione di shift porta il syngas in (11) a 401 °C rendendo disponibile ulteriore calore sensibile da recuperare producendo vapore di media pressione: complessivamente la portata di vapore (20) risulta essere pari a 4,45 kg/s, caratterizzata da una temperatura di 300 °C e una pressione di 40 bar.

A valle di un ulteriore raffreddamento viene fatta condensare l'acqua contenuta nel syngas che in (12) contiene il 75 % di idrogeno, il 17,5 % di anidride carbonica, il 2,7 % di CO e il 3,5 % di metano non convertito.

Per la produzione di idrogeno ad elevata purezza occorre utilizzare una sezione di purificazione a letti fissi adsorbenti con rigenerazione di tipo PSA: a valle dell'adsorbimento la corrente di idrogeno ha una purezza del 99,95 % e un contenuto residuo di metano pari allo 0,05 %.

La portata (13), pari a 0,75 kg/s, viene inviata all'utilizzo di idrogeno a valle del processo di sintesi mentre 0,0061 kg/s di idrogeno ad elevata purezza (14) vengono miscelati alla corrente di gas naturale (2) per le operazioni di desolforazione.

### **2.1.3.2 Catalizzatori impiegati nel reattore FTR, avvelenamento dei catalizzatori e processi di desolforazione**

Nonostante le alte temperature operative, per favorire le cinetiche chimiche delle reazioni coinvolte nel processo di steam reforming (ed in particolare la (2.6)), nel reattore FTR vengono impiegati dei catalizzatori a base di nichel.

Tali catalizzatori assumono in genere la forma di elementi cilindrici più o meno elaborati, come mostra la fig. 2.4.

I più semplici vengono detti "Raschig rings" e sono dei cilindri aventi lunghezza e diametro esterno tipicamente pari a 16 mm con cavità coassiale di diametro variabile dai 6 agli 8 mm.

Tuttavia se i flussi termici sono molto elevati ed è necessario incrementare la superficie di contatto tra la corrente gassosa e il catalizzatore si può ricorrere a dimensioni dei singoli elementi minori o ad una differente forma (ad esempio introducendo dei raggi nella cavità interna o forando ulteriormente il Raschig ring). Catalizzatori di dimensioni minori determinano una diminuzione del grado di vuoto all'interno dei tubi del reformer e dunque maggiori perdite di carico.



Figura 2.4. Alcune tipologie di elementi impiegati in colonne a riempimento o in reattori FTR: in basso a sinistra è possibile individuare il più semplice (Raschig ring) e al centro la tipica configurazione con raggi interni.

È possibile distinguere due metodologie di produzione del catalizzatore: la prima prevede la co-precipitazione del supporto e della componente attiva mentre la seconda comporta la deposizione del nichel su un supporto creato precedentemente.

Tale supporto può essere costituito da ossido di alluminio,  $Al_2O_3$ , di cui viene in genere preferita la fase  $\alpha$  oppure ossidi misti di magnesio e alluminio caratterizzati da una struttura cristallina cubica (i cosiddetti “spinel-type”) come ad esempio  $MgAl_2O_4$ .

In supporti di quest’ultimo tipo si assiste ad un decadimento della resistenza a rottura imputabile all’idratazione degli ossidi di magnesio a bassa temperatura (circa  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) e al passaggio da fase  $\gamma$  a fase  $\alpha$  degli ossidi di alluminio oltre i  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . In alcuni casi si stabilizza il supporto con un agglomerante idraulico costituito da ossidi di calcio e alluminio.

Sia nel supporto che nella fase attiva del catalizzatore occorre che la concentrazione in peso di biossido di silicio,  $SiO_2$ , sia minore dello 0,3 %: in presenza di vapore ad alta temperatura risulta essere volatile e, se trasportato dal syngas, può determinare problemi di intasamento degli scambiatori di calore a valle del reformer.

La fase attiva del catalizzatore è composta inizialmente da ossido di nichel,  $NiO$ , che viene ridotto quando il sistema viene scaldato e si forma idrogeno a causa delle reazioni di reforming.

Alcuni catalizzatori richiedono un particolare metodo di riduzione per il quale è richiesta un opportuno rapporto tra le pressioni parziali di vapor d’acqua e idrogeno, come mostrato in fig. 2.5.

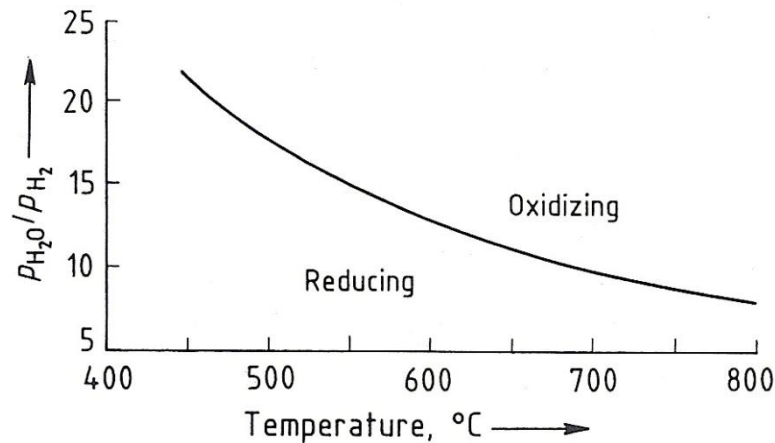


Figura 2.5. Condizioni di riduzione/ossidazione per l'ossido di nichel, NiO, al variare della temperatura e del rapporto tra le pressioni parziali di vapore e idrogeno, [8].

L'attività del catalizzatore è pesantemente limitata dall'eventuale presenza, nella corrente di gas naturale alimentata, di composti contenenti zolfo, arsenico, rame, vanadio, piombo e cloro.

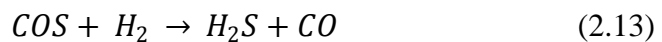
Tali elementi agiscono da veleni nei confronti della componente attiva del catalizzatore anche a concentrazioni estremamente ridotte.

In genere il gas naturale presenta al suo interno composti di zolfo quali  $H_2S$ , COS, tiofene e mercaptani (il primo è un composto eterociclico aromatico formato da 4 atomi di carbonio e uno di zolfo,  $C_4H_4S$ , legati in una struttura ad anello penta-atomico, i mercaptani sono invece composti organici simili agli alcoli in cui però al posto dell'atomo di ossigeno si trova un atomo di zolfo) come mostrato in fig. 2.1.

Alle più basse temperature di lavoro del reformer (dai 550 ai 650 °C) occorre limitare le concentrazioni di zolfo nel gas naturale a valori inferiori a 1 ppm (in [9] viene riportato un valore soglia di 10 parti per miliardo) effettuando un'opportuna rimozione dei composti contenenti zolfo.

In genere tale operazione viene suddivisa in due passaggi: in un primo reattore i composti come COS, tiofene e mercaptani vengono convertiti in  $H_2S$  che successivamente viene adsorbito in letti costituiti da ossido di zinco.

Nel caso di COS la reazione è la seguente:



Le operazioni di idrogenazione sono necessarie in quanto i letti adsorbenti a base di zinco non sono in grado di catturare efficacemente composti solforati diversi da  $H_2S$  alle normali temperature di funzionamento.

Il reattore in cui si effettua l'idrogenazione opera a temperatura comprese tra i 350 e i 380 °C e impiega catalizzatori a base di cobalto e molibdeno o nichel e molibdeno; affinché le reazioni raggiungano un grado di avanzamento soddisfacente occorre garantire una pressione parziale di idrogeno non inferiore a 0,7 bar (o una concentrazione superiore al 2 %).

Particolare attenzione va posta riguardo all'eventuale presenza di olefine nel gas naturale alimentato in quanto le reazioni che determinano la loro idrogenazione sono altamente esotermiche e possono causare variazioni non desiderate della temperatura operativa del reattore.

Nel successivo letto adsorbente l'acido solfidrico reagisce con l'ossido di zinco secondo la seguente reazione:



Alle tipiche temperature operative (tra 350 e 400 °C) l'equilibrio risulta quasi completamente raggiunto e poiché i valori di  $K_p$  sono compresi tra  $10^5$  e  $10^6$  si ottiene un effettivo abbattimento dei composti solforati.

Lo zolfo viene adsorbito mediante un processo di tipo chimico e crea forti legami con lo zinco la cui rigenerazione risulta per questo motivo energeticamente dispendiosa. Si preferisce quindi non rigenerare il letto adsorbente una volta saturo ma semplicemente sostituirlo con altro ossido di zinco.

Questa sostituzione risulta economicamente accettabile solo se il gas naturale da depurare ha un contenuto limitato di zolfo: in caso contrario occorre prevedere dei sistemi di lavaggio di gas acidi o dei letti a base di ossidi di ferro (rigenerabili ma operanti a temperature minori) a monte dell'adsorbimento con ossido di zinco.

Un sistema innovativo, pensato in particolare per gas naturale con contenuti di zolfo molto bassi, prevede un solo reattore in cui al catalizzatore impiegato per le reazioni di idrogenazione viene combinato l'ossido di zinco: in questo modo si possono raggiungere livelli di zolfo residui inferiori agli  $0,2 \text{ mg/m}^3$  (0,14 ppm).

### **2.1.3.3 Il pre-reforming adiabatico e il reattore di reforming**

Pur essendo la componente principale, il metano non è l'unico idrocarburo presente nel gas naturale: a seconda della zona di estrazione può infatti contenere frazioni più o meno significative di paraffine più pesanti e olefine.

Questi composti organici mostrano una più spiccata tendenza a formare nero fumo ed è quindi opportuno dotare l'impianto di un reattore di pre-reforming in cui avviene, oltre alla generica reazione (2.5) e alla reazione di shift, la reazione inversa rispetto alla (2.6) che prende il nome di reazione di metanazione:



In riferimento allo schema riportato in fig. 2.3 all'uscita del pre-reformer non sono più presenti idrocarburi costituiti da 2 o più atomi di carbonio: in questo

modo si hanno meno problemi relativi alla formazione di nero fumo nel reformer vero e proprio.

Negli impianti di tipo FTR il reattore in cui avviene la reazione di reforming è costituito da un forno in cui vengono alloggiati i tubi all'interno dei quali avvengono le reazioni e i bruciatori alimentati con la portata di gas naturale necessaria a fornire alla portata in uscita dal pre-reformer calore sensibile per raggiungere le temperature a cui si vuole effettuare il reforming e calore necessario per sostenere la complessiva endotermicità delle reazioni di reforming.

La configurazione di questi bruciatori varia al variare della tipologia di forno di reforming come mostrato in fig. 2.6.

Mentre nella soluzione “a parete” i tubi vengono riscaldati quasi esclusivamente per effetto radiativo in quanto vedono le fiamme, nel caso “top-fired” il contributo radiativo è prevalente nel tratto iniziale mentre nelle zone centrali e terminali dei tubi il calore viene trasferito dai gas combusti in modo convettivo.

Un'ulteriore differenza riguarda la possibilità di alloggiare più file parallele di tubi nel caso dei forni “top-fired” mentre può esserne prevista solo una nei forni “a parete”: in questi casi vengono previste più unità di tubi e bruciatori in parallelo.

In entrambe le situazioni i gas combusti vengono poi raffreddati fino a circa 200 °C sfruttando il calore sensibile per preriscaldare i reagenti e produrre vapore di media o alta pressione.

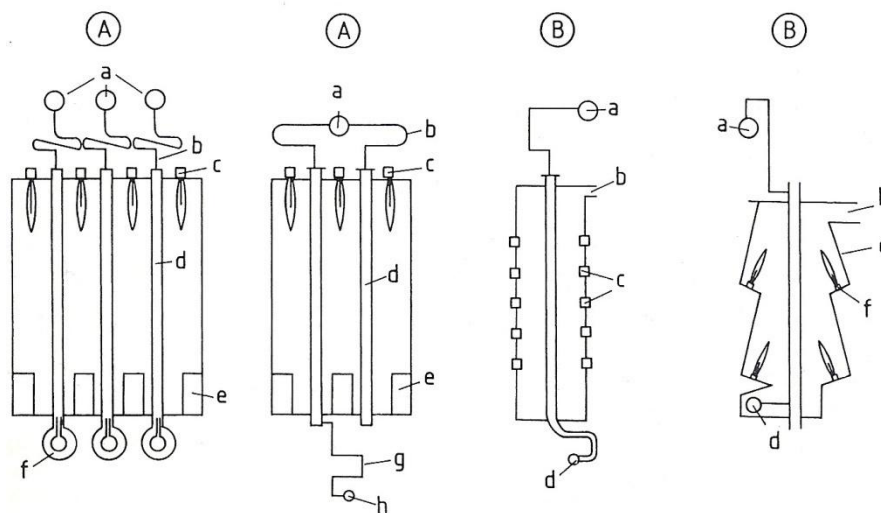


Figura 2.6. Tipologie di forno impiegate per i reattori di steam reforming di tipo FTR, [8]. “A” : soluzione “top-fired”: a) condotti di alimentazione, b) g) “Pigtail”, c) bruciatori, d) tubi in cui avviene il reforming, e) collettore dei gas combusti, f) h) collettori di uscita in materiale refrattario. “B” : soluzione “a parete”: a) collettore di alimentazione, b) condotto di uscita dei gas combusti, c) f) bruciatori, d) collettore di uscita, e) parete a terrazza.



In entrambe le configurazioni il forno di reforming è costituito da diversi strati di materiale refrattario ed isolante e da uno strato esterno in materiale metallico. Le pareti interne devono resistere a temperature superiori ai 1200 °C mentre lo strato metallico esterno arriva a circa 75 °C.

La geometria e la disposizione dei bruciatori, la lunghezza e il diametro della fiamma, lo spazio tra i tubi di una fila e tra file di tubi diverse e la distanza delle fiamme dalle superfici esterne dei tubi determina il grado di omogeneità del calore trasferito ai reagenti.

Tali dati geometrici vengono utilizzati a monte del dimensionamento del reattore di reforming: attraverso opportuni software di calcolo è possibile ricavare i profili relativi alle temperature locali di fiamma, gas combusti, superfici dei tubi, reagenti e catalizzatore oltre che il profilo del flusso termico locale lungo lo sviluppo dei tubi.

Un esempio di tali risultati è riportato in fig. 2.7.

Stimando i coefficienti di scambio termico e le irregolarità del flusso termico determinate dalle interferenze provocate dai tubi vicini è possibile dimensionare lo spessore dei tubi in cui viene alloggiato il catalizzatore e in cui avvengono le reazioni di reforming.

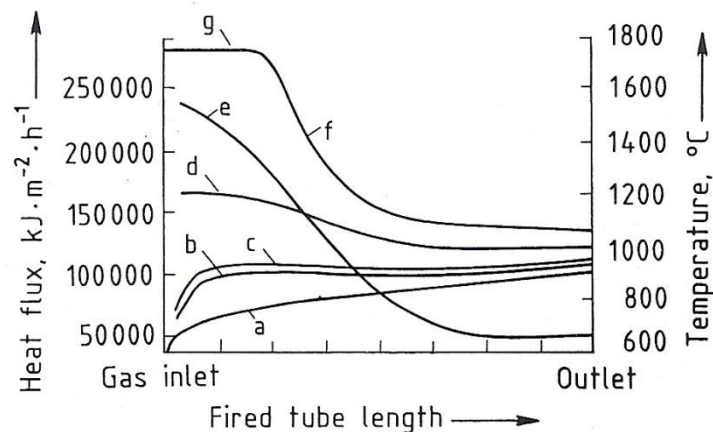


Figura 2.7. Profili approssimati di temperatura e flussi termici in un reattore FTR, [8].  
Temperature: a) reagenti/syngas (media della sezione), b) superficie interna del tubo, c) superficie esterna del tubo, d) parete interna del forno, f) gas combusti, g) fiamma.  
Flussi termici: e) flusso termico locale.

I tubi hanno in genere diametri interni variabili dai 75 ai 125 mm, spessori di 10 – 20 mm e una lunghezza riscaldata di 9 – 15 metri; il supporto fisso dei tubi viene alloggiato all'esterno della fornace e vincola il tubo solo ad una delle estremità in modo da consentirne in esercizio le dilatazioni senza originare tensioni dannose.

Per lo stesso motivo i condotti di alimentazione e di uscita possono essere equipaggiati con un opportuno condotto che prende il nome di “Pigtail”

progettato per consentire, deformandosi, le dilatazioni termiche dei condotti di alimentazione. Questi “Pigtail” sono in genere realizzati in Incoloy 800 H.

Il dimensionamento dello spessore dei tubi viene inoltre effettuato considerando gli sforzi derivanti dalle pressioni interne e in modo che, alle temperature di funzionamento, la vita utile sia un intorno di 100000 ore, 11 anni circa.

I materiali impiegati devono tollerare temperature vicine ai 1050 °C sulla superficie esterna: si utilizzano quindi acciai austenitici alto legati o superleghe di nichel con l’aggiunta di niobio e titanio (in percentuali minori del 2 % e 1 % rispettivamente) per promuovere la formazione di precipitati e dunque limitare lo scorrimento tra i grani cristallini ad alta temperatura.

Per ottenere tubi della lunghezza desiderata vengono saldate tra loro sezioni lunghe circa 3 metri ottenute per colata centrifuga; una pratica comunemente impiegata consiste nella lavorazione della superficie interna per rimuovere lo strato poroso (in genere spesso dai 2 ai 3 mm), derivante dal processo di colata centrifuga, in quanto la sua presenza può favorire l’insorgere di pericolosi fenomeni di corrosione.

Il controllo delle temperature del materiale che costituisce i tubi dipende, oltre che dall’uniformità del flusso termico, da un opportuno sistema di distribuzione e da una medesima perdita di carico a cavallo di ogni tubo.

Se il sistema di distribuzione è progettato correttamente (operazione tutt’altro che banale considerando che il numero dei tubi di reforming può superare il centinaio) e le perdite di carico sono le stesse per ogni tubo si avrà la medesima portata di reagenti in ognuno dei tubi del reattore.

Un grado di vuoto minore in un tubo, ad esempio, determina perdite di carico maggiori e dunque una minore portata elaborata: se il calore fornito dall’esterno non varia, una parte di esso non sosterrà la reazione di reforming (in quanto deve essere convertita una portata di reagenti minore) e porterà il materiale del tubo a surriscaldarsi con il rischio di rotture catastrofiche per il forno.

Per controllare il più possibile l’omogeneità del grado di vuoto tra i tubi si effettuano due operazioni preliminari: si pesa il catalizzatore prima di alloggiarlo nel tubo e si misura la perdita di carico a cavallo del tubo prima di avviare l’impianto. Valori tipici di perdite di carico rientrano nel range 0,15 – 0,5 MPa.

#### **2.1.3.4 Condizioni operative e problematica del nero fumo**

Come già visto pressioni elevate influenzano negativamente l’avanzamento della reazione di steam reforming; tuttavia i reattori di reforming operano in genere ad alta pressione (tipicamente 3 MPa o superiori) per due ragioni:

- Se occorre trattare ingenti portate massiche e le pressioni sono basse si avranno alti volumi specifici, grandi portate volumetriche e dunque la necessità di utilizzare impianti di dimensioni notevoli.
- Molto spesso i processi a valle richiedono syngas in pressione come nel caso della sintesi di ammoniaca effettuata tipicamente a 20 MPa: risulta

energeticamente meno dispendioso comprimere il gas naturale e l'acqua allo stato liquido piuttosto che l'intera corrente di syngas.

Come mostrato nei grafici di fig. 2.8 ad una pressione di 30 bar e con l'impiego di vapor d'acqua in quantità stechiometrica (si veda la reazione (2.6)) occorre che la reazione avvenga a temperature superiori ai 1400 K, non tollerabili dai materiali metallici utilizzati per i tubi di reforming.

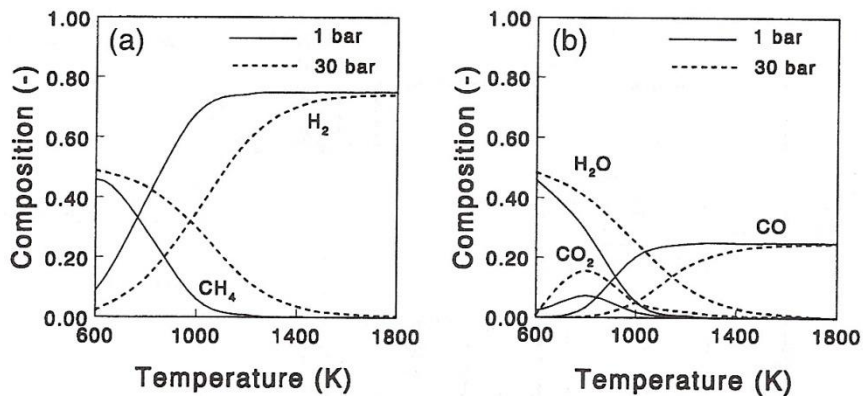


Figura 2.8. Effetti della temperatura e di due pressioni operative sulla composizione di equilibrio del syngas ottenuto tramite FTR da metano, [10].

Per ridurre il più possibile la frazione di metano non convertita si agisce incrementando il rapporto S/C rispetto allo stechiometrico in modo che il metano risulti il reagente in difetto.

In fig. 2.9 viene evidenziato l'effetto dell'impiego di rapporti S/C superiori ad 1 per due livelli di pressione sulla quantità di metano convertita.

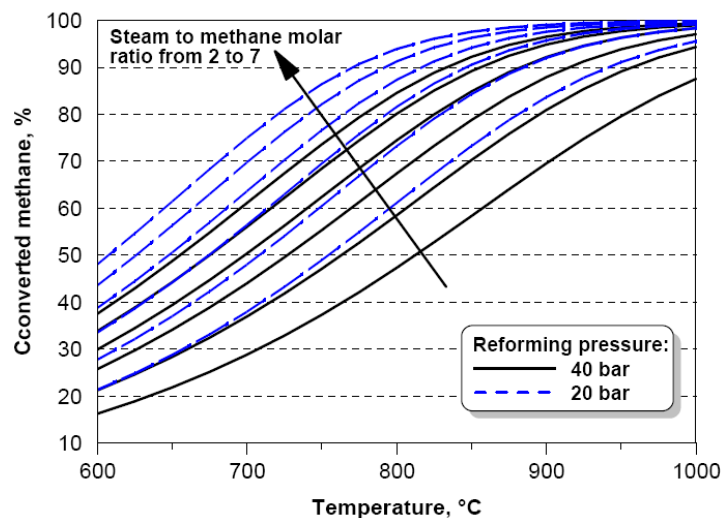
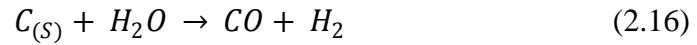


Figura 2.9. Frazioni molari di metano convertito nel processo di steam reforming (valutato all'equilibrio) in funzione di pressione, temperatura e rapporto S/C, [9].

L'acqua in eccesso contribuisce inoltre alla riduzione della formazione di nero fumo in quanto favorisce la seguente reazione:



Il problema della formazione di nero fumo è particolarmente critico per i processi FTR in quanto le particelle di carbonio dapprima si depositano sulla superficie del catalizzatore impedendo ai reagenti di raggiungere i siti attivi e successivamente possono formare degli agglomerati filamentosi che occludono gli interstizi facendo dunque diminuire il grado di vuoto all'interno del tubo di reforming.

Si ha quindi un duplice effetto negativo: le reazioni proseguono in modo più lento non essendo disponibili tutti i siti attivi del catalizzatore e nei tubi passa meno portata in quanto aumentano le perdite di carico. La conseguenza più rilevante è il progressivo surriscaldamento del tubo.

Il fenomeno ha inoltre la caratteristica di auto esaltarsi in quanto essendo la reazione (2.2) endotermica (insieme alla (2.9) è la principale reazione di formazione del nero fumo) risulta progressivamente favorita al crescere delle temperature.

La costante di reazione per la reazione (2.2) può essere scritta come segue, approssimando con le pressioni parziali le fugacità delle specie gassose e considerando pari a 1 la fugacità del carbonio solido:

$$K_{p,(2.2)} = \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \quad (2.17)$$

Che, in condizioni di equilibrio può essere anche scritta come:

$$K_{eq,(2.2)} = \left. \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} \right|_{All'equilibrio} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{R \cdot T}\right) \quad (2.18)$$

La costante di equilibrio è diagrammata in fig. 2.10: per un determinato valore di temperatura, se  $K_p$  risulta minore di  $K_{eq}$  il sistema reagente si sposta verso l'equilibrio formando nero fumo.

Si può notare che ad un certo punto la curva di equilibrio della (2.2) viene interrotta e procede quasi verticalmente in quanto nel sistema reagente intervengono altre reazioni che, a basse temperature, determinano una velocità di rimozione del nero fumo formatosi maggiore della velocità di deposizione.

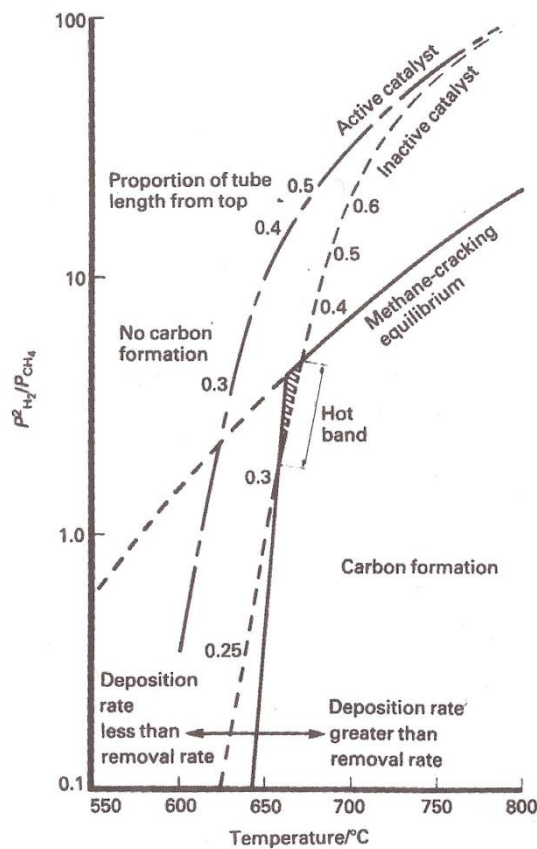


Figura 2.10. Condizioni di equilibrio per la reazione di decomposizione del metano, (2.2), in funzione della temperatura del sistema reagente.

In assenza di catalizzatori le reazioni endotermiche non assorbirebbero con opportuna rapidità il calore fornito dall'esterno, la temperatura del sistema aumenterebbe con il rischio di entrare nella zona in cui la velocità di deposizione del carbonio solido è maggiore della velocità di rimozione.

Per questo motivo i reagenti non vengono mai preriscaldati oltre i 550 – 600 °C; inoltre dal grafico in fig. 2.10 si intuisce come un catalizzatore non attivo porti il sistema ad attraversare la cosiddetta “Hot band” (il triangolo tratteggiato in figura) in cui si innescano i fenomeni di formazione di nero fumo che, come già visto, si auto esaltano.

### 2.1.3.5 Il processo di water gas shift

Per spostare il rapporto tra idrogeno e monossido di carbonio contenuti nel syngas in uscita dal reattore di reforming verso valori più elevati si fa avvenire in condizioni opportune la reazione di water gas shift, (2.8).

Tale reazione non risulta essere influenzata dalla pressione (per valori inferiori a 6 MPa) e per temperature comprese tra i 950 °C e i 1000 °C l'equilibrio viene raggiunto rapidamente in assenza di catalizzatori.

Tuttavia, trattandosi di una reazione esotermica, la conversione dei reagenti risulta nettamente sfavorita ad alte temperature (si veda l'andamento di  $K_p$  riportato in fig. 2.2): occorre dunque impiegare opportuni catalizzatori per garantire cinetiche rapide.

Esistono due tipologie di catalizzatori per il processo di WGS, i primi sono ossidi misti di ferro e cromo operanti a temperature comprese tra 380 – 450 °C mentre i secondi operano a temperature più basse, 180 – 250 °C, e sono costituiti da rame, zinco e allumina.

Nonostante dal punto di vista termodinamico sia preferibile far avvenire la reazione di shift a bassa temperatura, utilizzando quindi i catalizzatori a base di rame, in genere il processo viene suddiviso in due reattori, il primo ad alta temperatura, "HT – shift", e il secondo a bassa temperatura, "LT – shift".

Il problema risiede nell'esotermicità della reazione: il syngas in uscita dal reformer contiene un'elevata frazione molare di CO e quindi la reazione di shift procederà velocemente provocando (supposto il reattore adiabatico) un brusco incremento di temperatura che danneggerebbe i catalizzatori a base di rame e zinco.

Il catalizzatore impiegato ad alta temperatura oltre ad essere resistente alla presenza di composti contenenti zolfo è anche in grado di trattenerli sulla sua superficie senza particolari problemi di disattivazione o occlusione dei siti attivi: in questo modo non si rischia di avvelenare il catalizzatore utilizzato nel reattore di shift a bassa temperatura che non tollera contenuti di zolfo o cloro nel syngas superiori alle 0,1 ppm.

A valle di un primo reattore adiabatico operante ad alta temperatura si ha quindi un raffreddamento del syngas e un successivo reattore LT – shift anch'esso adiabatico.

La conversione del syngas può essere visualizzata nel seguente grafico, in cui è riportata la percentuale di CO nel syngas in funzione della temperatura.

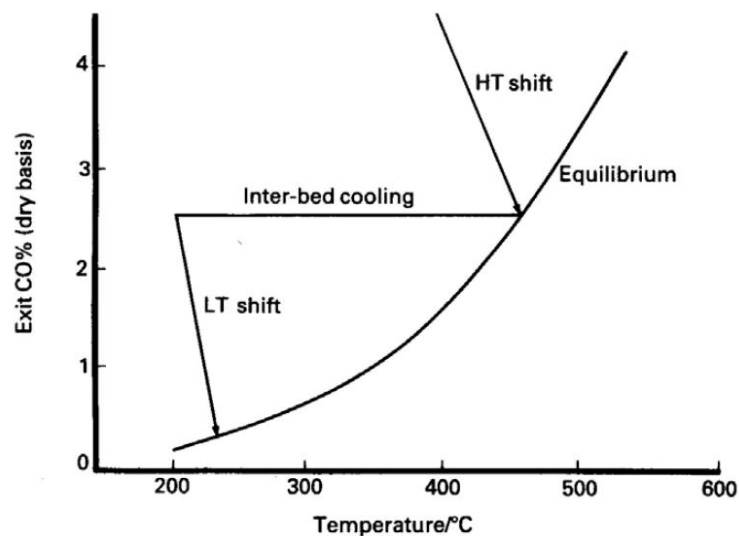


Figura 2.11. Andamento della reazione di shift nei due reattori adiabatici con raffreddamento.

### 2.1.4 Il processo ATR, Auto – Thermal Reforming

Una variante della soluzione FTR è rappresentata dal reforming auto termico in cui la miscela reagente contiene, oltre al gas naturale e all'acqua, anche ossigeno ad elevata purezza o aria.

In questo modo una parte del combustibile viene ossidata e fornisce il calore necessario a portare la miscela reagente ad alta temperatura e a sostenere le reazioni di reforming.

L'impiego di ossigeno ad elevata purezza come ossidante è preferibile per due motivi diversi: poiché l'azoto presente nell'aria agisce come un inerte dal punto di vista delle reazioni di reforming la spesa energetica, e quindi il consumo di combustibile primario, che si compie per riscaldarlo risulta del tutto inutile; inoltre se si intende produrre idrogeno puro occorrerebbe rimuovere con operazioni molto difficoltose l'azoto dal syngas.

Ottenere una corrente di ossigeno ha gli svantaggi legati all'impiego di un'ASU già accennati in precedenza.

Una rappresentazione schematica di un reattore ATR è riportata in fig. 2.12.

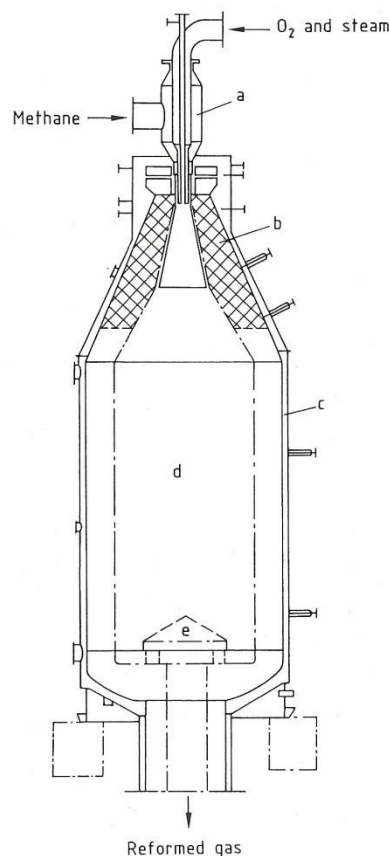


Figura 2.12. Rappresentazione schematica di un reattore ATR, [8]. a) bruciatore, b) materiale refrattario, c) refrigerante, d) catalizzatore, e) griglia di supporto.

Il principale vantaggio del reforming auto termico è insito nella possibilità di far avvenire le reazioni ad una temperatura maggiore rispetto al caso dell’FTR: le temperature massime non sono più vincolate dalla resistenza dei materiali metallici visto che il reattore ATR può essere raffreddato.

Il limite viene in questo caso posto dalla temperatura alla quale il catalizzatore (dello stesso tipo impiegato nei tubi del reformer FTR) sinterizza, tipicamente tra i 1000 °C e i 1200 °C.

Operando a queste temperature è possibile utilizzare un minor rapporto S/C pur ottenendo una elevata conversione del metano (o in generale del gas naturale) in ingresso.

In genere si utilizza un rapporto S/C variabile tra 1 e 2 e un rapporto tra ossigeno e metano di circa 0,6.

È possibile utilizzare un reattore a valle di un processo FTR in cui le temperature vengono mantenute più basse (800 – 850 °C): in questo modo viene convertita la frazione di gas naturale ancora presente nel syngas in uscita dal reforming tubolare. Inoltre si può pensare di impiegare aria come agente ossidante in quanto i reagenti si trovano già ad una temperatura elevata e le quantità di metano residuo da convertire sono basse.

Se il syngas è destinato ad un processo di sintesi dell’ammoniaca è conveniente che contenga una frazione molare di azoto non trascurabile; come già detto in precedenza se lo scopo è l’ottenimento di idrogeno ad elevata purezza la presenza di azoto nel syngas determina problemi di depurazione dell’idrogeno.

### **2.1.5 Il processo HESR, Heat Exchange Steam Reforming**

Nei sistemi HESR il calore necessario a sostenere le reazioni di reforming viene fornito al sistema reagente attraverso uno scambiatore di calore dalla corrente di syngas ad alta temperatura.

Nonostante sia un sistema teoricamente applicabile a tutti gli impianti in cui viene prodotto idrogeno da gas naturale, si preferisce progettare sistemi HESR per impianti di piccola – media taglia (al di sotto dei 10000 Nm<sup>3</sup> / h di idrogeno prodotti).

Le principali modalità con cui tale processo viene integrato a sistemi FTR o ATR sono mostrate in fig. 2.13.



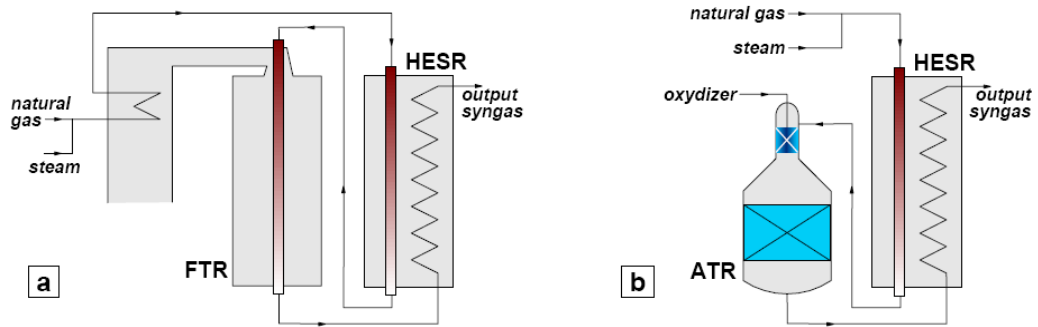


Figura 2.13. Integrazione del processo HESR a sistemi FTR (a) e ATR (b), [9].

Nel caso (a), l'HESR ricopre il ruolo di un pre-reformer non adiabatico in quanto sottrae potenza termica alla corrente di syngas in uscita dal reattore FTR; la configurazione (b) mostra invece la già citata possibilità di utilizzare il reattore ATR a valle di un reforming svolto a temperature minori rispetto ai parametri operativi tipici di un FTR.

Quest'ultimo sistema può presentarsi in due differenti layout, come mostrato in fig. 2.14.

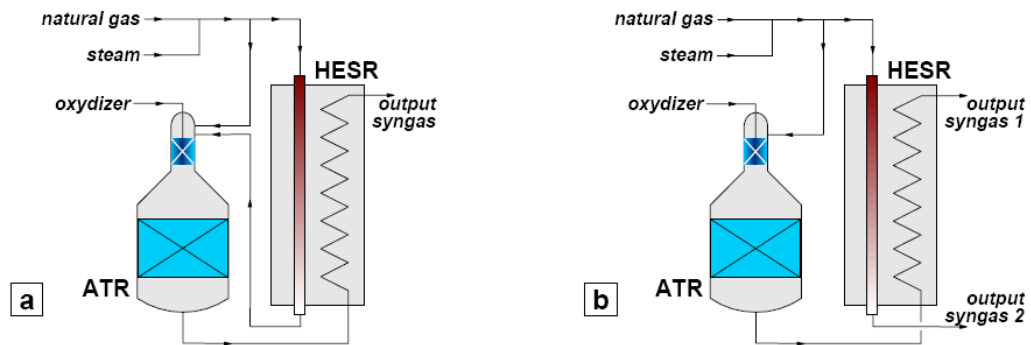


Figura 2.14. Possibili configurazioni del sistema HESR abbinato ad un reattore ATR: due flussi in ingresso e un flusso in uscita (a) o due flussi in ingresso e due in uscita (b).

Nel caso in cui si hanno due flussi in uscita è possibile processare due flussi in ingresso con differenti rapporti S/C e quindi ottenere due correnti di syngas caratterizzate da una diversa composizione.

## 2.2 La cattura pre-combustione da processi SMR tradizionali

### 2.2.1 Sistemi ad assorbimento chimico

La pressione parziale della CO<sub>2</sub> contenuta nel syngas a valle dei processi di WGS risulta essere relativamente bassa per due ragioni:

- Il processo di steam reforming non può avvenire a pressioni troppo elevate in quanto risulterebbe termodinamicamente sfavorito o occorrerebbe incrementare le temperature al di sopra dei limiti supportabili dai materiali impiegati.
- L'elevato rapporto H/C che caratterizza il gas naturale fa sì che la concentrazione di CO<sub>2</sub> nel syngas risulti relativamente bassa, se ad esempio confrontata con il valore ottenuto in un processo di gassificazione del carbone.

Occorre quindi pensare ad un sistema di rimozione dell'anidride carbonica basato su solventi di tipo chimico che presentano un elevato fattore di carico (esprimibile come il rapporto tra le moli di specie assorbita e la quantità di solvente utilizzata) anche in corrispondenza di limitate pressioni parziali del gas da assorbire.

Come mostrato nella seguente tabella il solvente impiegato varia a seconda del tipo di processo di assorbimento, a sua volta influenzato dalla tipologia e dalla quantità di specie presenti nella corrente gassosa che si intende purificare.

Tabella 2.2. Nomi commerciali e solventi impiegati in alcuni sistemi di assorbimento chimico, [8].

Nome del processo	Solvente in soluzione acquosa
MEA	2,5 <i>n</i> mono-etanol ammine
UCAR	5 <i>n</i> mono-etanol ammine
DEA	2 <i>n</i> di-etanol ammine
SNEA - DEA	3 <i>n</i> di-etanol ammine
DIPA	2 <i>n</i> di-iso-propanol ammine
MDEA	2 <i>n</i> metil-di-etanol ammine
DGA	6 <i>n</i> di-glicol ammine
Flexorb	Ammine con stabilizzanti
Hot Potassium Carbonate	Carbonato di potassio con inibitori della corrosione
Catacarb	

L'inconveniente riguarda la fase di rigenerazione che risulta energeticamente dispendiosa in quanto occorre rompere i legami che il gas rimosso forma con la

soluzione assorbente: nel caso di assorbimento chimico la colonna di stripping del solvente saturo deve in genere essere equipaggiata con un ribollitore alimentato da un'opportuna portata di vapore (tipicamente spillata dal gruppo di bassa pressione della turbina a vapore se presente).

In tabella 2.3 sono riportate le spese energetiche necessarie per la rigenerazione di alcuni dei sorbenti indicati precedentemente.

Tabella 2.3. Energia necessaria per la completa rigenerazione di alcuni solventi impiegati in processi di cattura della CO<sub>2</sub>, [10].

Nome del processo	Energia necessaria per la rigenerazione
	MJ / kmol CO <sub>2</sub>
MEA	210
MEA con inibitori della corrosione	93 - 140
Carbonato di potassio con additivi	62 - 107
MDEA con additivi	40 - 60

Oltre all'elevata richiesta energetica specifica per la rigenerazione, le mono-etanol ammine tendono a formare dei composti corrosivi quando si decompongono e occorre per questo limitarne la concentrazione in soluzione a valori inferiori al 20 % in peso.

Aggiungendo particolari additivi che contrastano la decomposizione delle ammine le concentrazioni possono essere più elevate (25 – 35 % al massimo) ma si hanno in ogni caso portate molto rilevanti inviate allo stripper.

Le soluzioni basate sul carbonato di potassio, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, richiedono meno energia per la rigenerazione in quanto i legami che l'anidride carbonica forma con il sorbente risultano energeticamente più deboli rispetto al caso delle mono-etanol ammine.

Occorre impiegare anche in questo caso opportuni additivi in grado di favorire lo scambio di massa e prevenire fenomeni corrosivi.

Attualmente viene preferito l'uso delle metil-di-etanol ammine (processi MDEA) in quanto, oltre alla minor energia richiesta per la rigenerazione, hanno il vantaggio di non formare composti corrosivi, risultano più resistenti alla degradazione e possono essere quindi impiegate in soluzione fino al 50 % in peso.

Il layout tipico di una sezione di purificazione che impiega soluzioni MDEA è riportato in fig. 2.15.

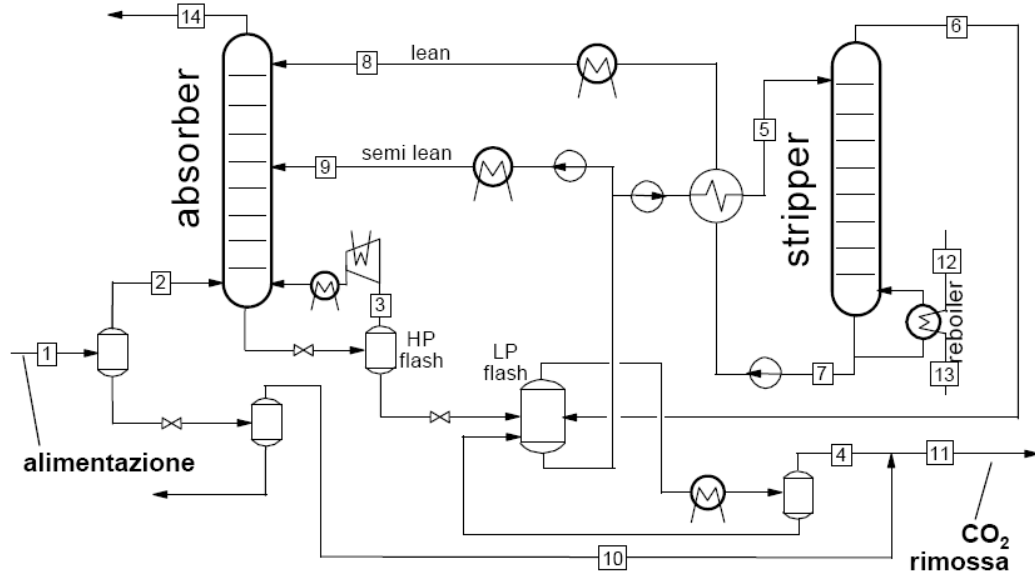


Figura 2.15. Sezione di rimozione della CO<sub>2</sub> mediante processo MDEA, [6].

L'impianto rappresentato è del tipo a due stadi in quanto il solvente che nell'assorbitore si arricchisce di CO<sub>2</sub> viene rigenerato in modo misto: in un primo flash viene liberato l'idrogeno assorbito che viene quindi ricircolato a seguito di una compressione e in un secondo flash (che porta il solvente ad una pressione di 1,1 bar) si libera una consistente quantità di anidride carbonica. La soluzione a media concentrazione risultante dal flash principale viene suddivisa in due portate, la prima (9) è rimandata all'assorbitore mentre la (5) è inviata allo stripper dove viene rigenerata da una corrente di vapore prodotta dall'ebollizione della soluzione stessa.

Il calore necessario al ribollitore viene fornito dalla condensazione di vapore di bassa pressione prelevato dalla turbina a vapore del ciclo di potenza.

Le portate di solvente parzialmente e totalmente rigenerato vengono inoltre raffreddate prima di tornare nell'assorbitore in quanto il processo di assorbimento, essendo nel complesso debolmente esotermico, risulta favorito alle basse temperature.

Sistemi di questo tipo possono arrivare ad efficienze di rimozione della CO<sub>2</sub> pari al 97 % e, se abbinati ad un processo di WGS a due stadi (HT e LT), ad una percentuale dell'anidride carbonica catturata (a livello di impianto di produzione elettrica) superiore al 91 %.

## 2.2.2 Sistemi PSA, Pressure Swing Adsorption

Il livello di purezza che caratterizza la corrente di idrogeno a valle di un processo di assorbimento con ammine può non essere sufficientemente alta per impieghi particolari, come ad esempio una cella a combustibile a membrana polimerica.

Per ottenere idrogeno ad elevatissima purezza (fino a valori del 99,999 %) occorre prevedere a valle del processo di assorbimento chimico una sezione di adsorbimento.

Nei processi di adsorbimento impiegati a livello commerciale vengono utilizzati materiali come zeoliti, allumina, gel di silice o carboni attivi in grado di rimuovere selettivamente da una corrente gassosa una o più specie indesiderate. Se l'adsorbimento è di tipo fisico, la fase adsorbita si presenta come un velo costituito da pochi strati molecolari legati alla superficie del solido adsorbente tramite forze elettrostatiche deboli (tipicamente forze di Van Der Waals); se invece il contaminante instaura dei legami chimici con il solido l'adsorbimento viene definito chimico.

Nel caso dell'adsorbimento chimico tali legami risultano generalmente molto energetici e la rigenerazione risulta difficoltosa, come nel caso già visto dei letti costituiti da ossido di zinco impiegati nella purificazione del gas naturale.

I processi di adsorbimento di tipo fisico sono per questo motivo la soluzione commercialmente impiegata per la raffinazione di idrogeno ad elevatissima purezza.

Come mostrato in fig. 2.16 il fattore di carico del materiale adsorbente è influenzato dalla temperatura della corrente gassosa elaborata e dalla pressione parziale della specie che viene adsorbita selettivamente.

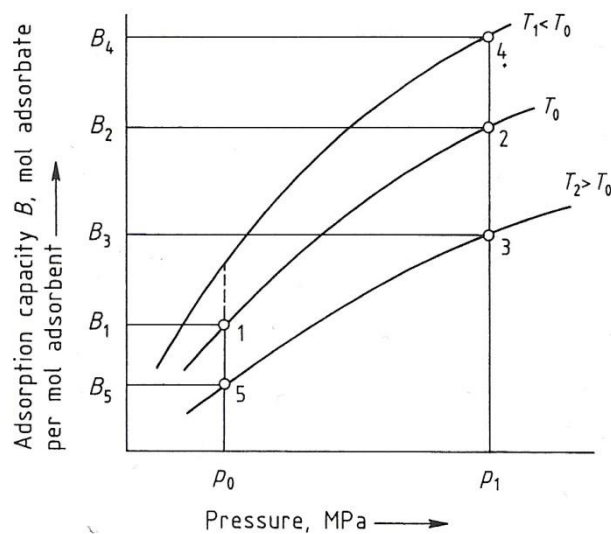


Figura 2.16. Capacità di adsorbimento in funzione di pressione e temperatura, [8].

Poiché la reazione di adsorbimento è debolmente esotermica e procede con una riduzione del numero di moli in fase gassosa sarà favorita alle basse temperature e alle alte pressioni: in queste condizioni infatti (si confrontino il punto 4 e il punto 5 di fig. 2.16) il fattore di carico, che fornisce un'indicazione riguardo alla capacità di adsorbimento, risulta molto elevato.

Dei materiali adsorbenti comunemente impiegati sia i carboni attivi che il gel di silice tendono a saturarsi con il vapor d'acqua che va quindi preventivamente rimosso dalla corrente di idrogeno da purificare onde evitare un eccessivamente rapido intasamento del letto adsorbente.

Per tale motivo il syngas viene in genere raffreddato fino a 5 °C separando l'acqua per condensazione.

Al contrario della fase di adsorbimento favorita alle alte pressioni, se si tratta di un sistema di tipo fisico, la rigenerazione può essere effettuata facendo diminuire la pressione del letto saturo di contaminante.

Tale processo di adsorbimento e rigenerazione può essere pensato, nella sua configurazione più semplice, come discontinuo ed effettuato impiegando due reattori di cui uno in fase di adsorbimento e l'altro in fase di rigenerazione.

Tuttavia il sistema a due letti spreca una notevole quantità di idrogeno ad elevata purezza per le fasi di lavaggio e pressurizzazione che viene poi rilasciato durante la fase di depressurizzazione nella corrente di spurgo.

I sistemi a due letti hanno un'efficienza di separazione (definita come il rapporto tra la portata molare di idrogeno "utile" in uscita e la portata molare di idrogeno alimentato) vicina al 70 %.

È possibile incrementare tale valore utilizzando più letti adsorbenti e più livelli di pressione: un esempio è riportato in fig. 2.17.

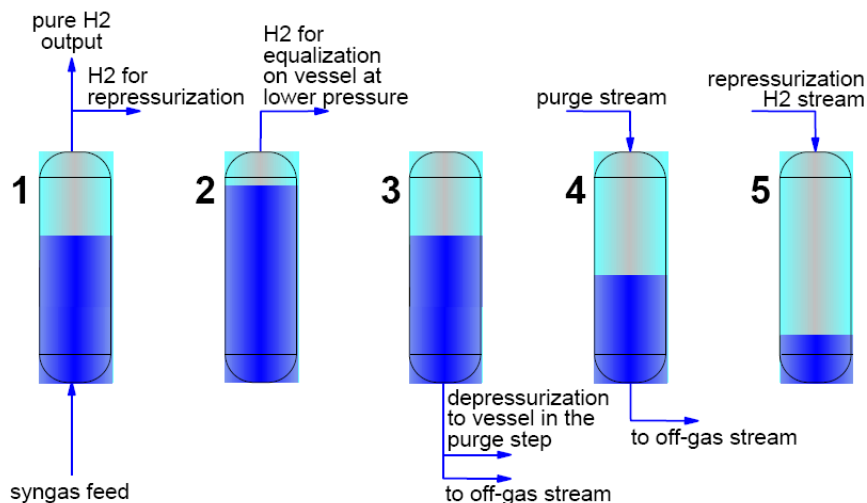


Figura 2.17. Sistema PSA per la produzione di idrogeno ad elevatissima purezza a più livelli di pressione, [6].

Sinteticamente il processo si suddivide nelle seguenti fasi:

- Il reattore (1) opera l'adsorbimento della specie contaminante ad alta pressione ma tale fase non prosegue fino alla saturazione di tutto il letto.
- Si effettua una prima depressurizzazione (2) che porta il letto ad una pressione intermedia tra quella di adsorbimento e quella di lavaggio; in questo modo viene rilasciato tutto l'idrogeno eventualmente adsorbito e

una parte dei contaminanti che sono tuttavia immediatamente ri-catturati nella zona del letto non ancora saturata. L'idrogeno puro a pressione intermedia viene usato per la parziale ri-pressurizzazione dei letti rigenerati.

- Il letto viene a questo punto portato alla pressione minima del processo PSA (3); durante tale fase viene rilasciato idrogeno impiegato nelle operazioni di lavaggio e parte delle impurità scaricate con l'"off-gas".
- Per ottenere una completa rigenerazione del letto occorre abbassare il più possibile la pressione parziale del contaminante in fase gassosa: in questo modo il la fase adsorbita viene rilasciata per raggiungere l'equilibrio tra le concentrazioni in fase gas e sull'interfaccia dei solidi. L'operazione prende il nome di "lavaggio" (4) e viene eseguita con una portata di gas opportuno, come ad esempio vapore.
- A seguito del lavaggio il letto rigenerato viene ri-pressurizzato sfruttando le portate di idrogeno puro provenienti dalle fasi di tipo (2) e (3) a pressioni di volta in volta maggiori. Solamente le ultime fasi di ri-pressurizzazione vengono svolte impiegando l'idrogeno puro rilasciato durante la fase (1).

Uno schema relativo ad un sistema a 10 letti, 2 in fase di adsorbimento e 8 in fase di rigenerazione, è riportato in fig. 2.18. Ciascuna delle fasi di un processo PSA di questo tipo dura in genere 40 secondi e le efficienze di separazione si assestano su valori compresi tra 80 % e 92 %.

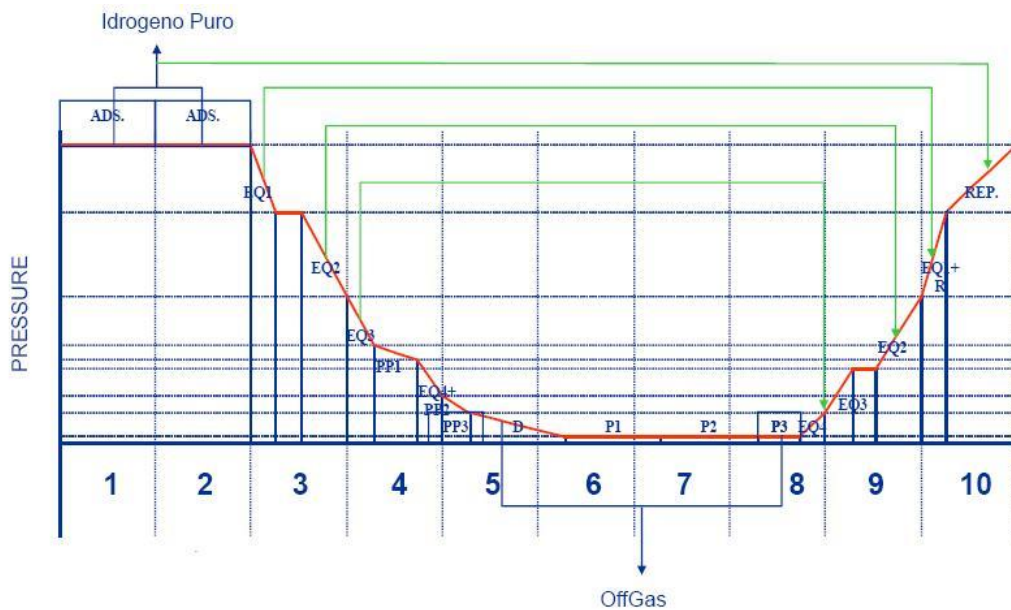


Figura 2.18. Livelli di pressione per un sistema PSA a 10 letti, [6].

## **2.3 Processi di Steam Reforming innovativi**

Come sottolineato nei precedenti paragrafi la problematica principale del processo di steam reforming è rappresentata dalla necessità di far avvenire le reazioni a temperature elevate per garantire, in particolare alle alte pressioni, soddisfacenti livelli di conversione del gas naturale.

Lo studio di sistemi innovativi è in particolare volto alla ricerca di soluzioni in grado di garantire i medesimi livelli di conversione dei reagenti attualmente raggiungibili con i sistemi commerciali (se non superarli) pur operando a livelli di temperatura nettamente inferiori.

Nel successivo paragrafo è riportato un accenno ai reattori membranati mentre in seguito si analizzerà nel dettaglio il processo di Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming.

### **2.3.1 Reattori membranati per la produzione di idrogeno**

Il principio su cui si basano i reattori membranati è la rimozione selettiva di uno o più prodotti dalla zona di reazione.

Secondo il principio di Le Chatelier tale rimozione comporta uno spostamento dell'equilibrio delle reazioni verso un maggior consumo dei reagenti: in particolare, nel caso dei processi di steam reforming, rimuovere selettivamente l'idrogeno formatosi comporterebbe un avanzamento delle reazioni di reforming e di WGS e un'elevata conversione del gas naturale anche a basse temperature e/o con rapporti S/C di poco superiori allo stechiometrico (un'analisi più approfondita di questo tema è riportata nel paragrafo relativo alle basi teoriche dei processi SE – SMR).

Per effettuare tale rimozione selettiva occorre, nel caso in esame, utilizzare delle membrane per la separazione di gas: i due principali prodotti del processo di steam reforming e WGS sono idrogeno e anidride carbonica ma, poiché membrane per la separazione diretta della CO<sub>2</sub> sono attualmente al di fuori dalle capacità tecnologiche, occorre prevedere l'impiego di membrane in grado di separare selettivamente idrogeno.

#### **2.3.1.1 Membrane per la separazione di idrogeno: tipologie e principi di funzionamento.**

Con il termine “membrana” ci si riferisce ad un separatore selettivo di gas in cui la forza motrice del passaggio del gas che si intende separare attraverso la membrana stessa è la differente pressione parziale tra il lato di alimentazione e il lato di estrazione.

Le membrane idonee alla separazione di idrogeno possono essere divise in tre categorie: porose, elettrolitiche a conduzione mista, dense.



Il mezzo filtrante di una membrana porosa viene scelto affinché consenta la diffusione e il passaggio delle molecole di idrogeno tra alimentazione e estrazione: in genere per questi setti porosi vengono usati materiali come allumina, grafite o silicati.

Attualmente le membrane porose vengono ulteriormente classificate in base alla dimensione media dei pori e prendono il nome di “mesoporose” se quest’ultima risulta compresa tra 2 e 50 nm mentre si parla di membrane “microporose” per dimensioni inferiori.

Per le due tipologie di membrana il meccanismo di filtrazione è differente in quanto cambia il regime fluidodinamico che si instaura ma è tuttavia possibile descrivere il flusso di permeato con la seguente relazione:

$$\phi = \frac{Pe}{t} \cdot (p_f - p_p) \quad (2.19)$$

Con “Pe” si indica la permeabilità della membrana all’idrogeno, “t” è lo spessore e “p<sub>f</sub>” e “p<sub>p</sub>” si riferiscono alle pressioni parziali di idrogeno sul lato di alimentazione e permeato rispettivamente.

Essendo il flusso linearmente proporzionale alla differenza di pressione sono sufficienti differenze di pressioni parziali dell’ordine dei 5 – 10 bar per raggiungere valori considerevoli di flusso anche in presenza di limitate permeabilità.

Per ottenere basse pressioni parziali sul lato del permeato si può impiegare una diluizione con una corrente gassosa che prende il nome di “sweep gas”.

Nonostante diverse sperimentazioni abbiano messo in evidenza rilevanti problemi di stabilità e riduzione della permeanza in presenza di vapore a partire da 400 °C, le membrane porose possono raggiungere temperature operative elevate, potenzialmente superiori ai 700 °C.

Il limite principale di tale tecnologia risiede nello scarso livello di selettività: i risultati riportati in [12] mostrano capacità di separare idrogeno e anidride carbonica in rapporto di 8 a 1 e idrogeno e iso – C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> in rapporto di 12 a 1.

Il costo di fabbricazione di queste membrane è inoltre molto alto a causa delle tecniche di lavorazione necessarie per la creazione di porosità dell’ordine dei nanometri.

Le membrane elettrolitiche a conduzione mista sono caratterizzate dalla possibilità di trasferire contemporaneamente ioni ed elettroni all’interno del reticolo cristallino, secondo un principio di funzionamento analogo a quello delle membrane per la separazione di ossigeno.

Il mezzo filtrante è costituito da materiali ceramico – metallici (detti “cermets”) derivanti dalla combinazione di metalli permeabili all’idrogeno con ossidi ceramici conduttori di protoni (quali ossidi di nichel, zirconia stabilizzata con ossido di ittrio legata a palladio o tallio).

Il meccanismo di trasporto lega il flusso alle pressioni parziali secondo la seguente relazione:

$$\phi = \frac{Pe}{t} \cdot \ln \frac{p_f}{p_p} \quad (2.20)$$

Studi riportati in [13] mostrano valori ottenibili di flusso comparabili con i risultati delle membrane metalliche sotto le differenze di pressione normalmente riscontrabili nei processi di separazione.

Tale caratteristica, unitamente alla resistenza in un ampio campo di temperature operative (da 550 °C a 900 °C), rende le membrane elettrolitiche molto promettenti.

Tuttavia, essendo la loro fase di sviluppo solo agli inizi, esistono notevoli ostacoli alla loro diffusione rappresentati in particolare dalla complessità del processo di fabbricazione e dalla scarsa stabilità della matrice in ambienti ricchi di gas acidi quali CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

Nonostante non si possa definire commerciale, il livello di sviluppo delle membrane dense è superiore a quello delle altre due tipologie sopra citate.

Esistono diverse tipologie costruttive di membrane metalliche dense, tuttavia la più sperimentata e affidabile è costituita da uno strato più o meno sottile a base palladio nel quale il passaggio dell'idrogeno avviene attraverso una serie di processi elencati brevemente in seguito:

- Diffusione delle molecole di idrogeno verso il mezzo filtrante e adsorbimento sulla sua superficie.
- Suddivisione della molecola nei singoli ioni e loro incorporazione nella matrice metallica.
- Diffusione dei protoni H<sup>+</sup> attraverso il reticolo cristallino e degli elettroni nelle bande elettroniche.
- Ricombinazione di protoni e elettroni sulla superficie della membrana lato permeato.
- Desorbimento della molecola di idrogeno e sua diffusione dalla superficie della membrana verso il lato del permeato.

L'espressione del flusso è riportata nella relazione sottostante:

$$\phi = \frac{P_e}{t} \cdot (p_f^N - p_p^N) \quad (2.21)$$

In questo caso l'esponente "N" assume valori differenti al variare del regime che regola il trasporto delle specie chimiche: vale 0,5 quando il trasporto è governato dalla diffusione dei protoni all'interno del reticolo mentre può assumere valori diversi per membrane più sottili in cui lo stadio più lento coincide con una diversa fase.

Viene scelto il palladio come costituente del mezzo filtrante poiché risulta facilmente permeabile dall'idrogeno e ha ottime capacità di catalizzare la dissociazione e la successiva ricombinazione delle molecole. Poiché se utilizzato puro presenta problemi di infragilimento a già a temperature inferiori a 290 °C viene in genere combinato con argento (presente in lega dal 20 % al 30 % in peso) o rame (40 % circa in peso) che conferisce alla membrana una certa tollerabilità alla presenza di zolfo.

Essendo il palladio estremamente costoso si stanno studiando membrane composite in cui film sottili di palladio (aventi spessori dell'ordine dei decimi di micron) svolgono la funzione di catalizzatori e vengono fatti aderire ad uno strato filtrante di un materiale differente (solitamente i metalli del quinto gruppo, vanadio, tantalio o niobio) caratterizzato da alta permeabilità all'idrogeno.

La temperatura operativa di tali membrane è limitata inferiormente dalla necessità di garantire elevate cinetiche di reazione per le fasi di dissociazione e ricombinazione mentre presenta un limite superiore in quanto alle alte temperature possono insorgere problemi di interdiffusione tra le molecole della membrana e quelle del supporto oltre che stress termici differenziali.

Tali problematiche delimitano in genere la finestra operativa tra i 400 °C e i 500 °C, rendendo questo tipo di membrane particolarmente adatto alla realizzazione dei reattori di shift.

Data la natura del meccanismo di diffusione che caratterizza queste membrane, la loro selettività (rapporto tra la permeabilità dell'idrogeno e quella delle altre molecole) è teoricamente infinita e nella pratica vengono registrati valori superiori a 1000 in quanto sono inevitabili minimi trafilamenti dovuti a fratture presenti sia nel reticolo della membrana che nelle connessioni con il supporto.

### 2.3.1.2 Reattore di reforming a membrana

Per limitare la quantità di componenti presenti nell'impianto di produzione è possibile pensare ad un'integrazione tra il reattore di steam reforming e le membrane ad alta temperatura: in questo modo in un unico reattore si assisterebbe alla produzione e alla separazione dell'idrogeno.

Si avrebbe inoltre una maggiore conversione dei reagenti grazie ai vantaggi termodinamici insiti nel principio di Le Châtelier.

Una schematizzazione di tale integrazione è riportata in fig. 2.19:

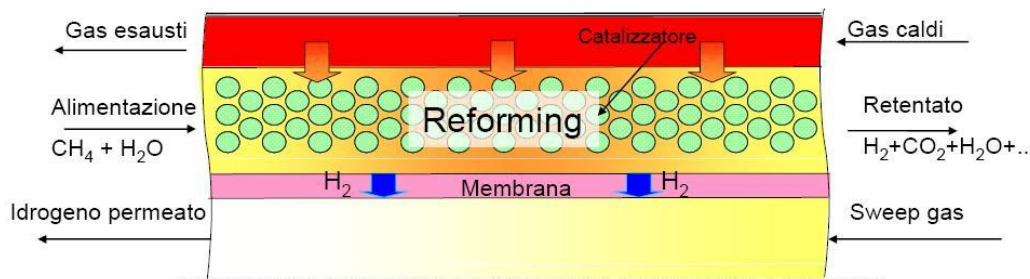


Figura 2.19. Schematizzazione di un reattore di reforming membranato, [6].

Il reattore viene alimentato con una corrente di gas naturale e vapore precedentemente trattati in un pre-reformer e da una corrente di gas inerte (lato

permeato) che, facendo diminuire il valore di pressione parziale di idrogeno nel lato di estrazione, ne favorisce il flusso attraverso la membrana.

È inoltre rappresentato un flusso di gas caldi che ha il compito di fornire il calore necessario a sostenere le reazioni di reforming.

Poiché non tutto l'idrogeno viene separato se ne trova una porzione più o meno significativa nella miscela di prodotti di reazione che prende il nome di "retentato"; tale flusso presenta inoltre una elevata concentrazione di anidride carbonica: la rimozione di idrogeno dalla zona di reazione favorisce l'avanzamento della reazione di WGS e quindi la conversione a CO<sub>2</sub> della quasi totalità del monossido di carbonio formatosi con la reazione di steam reforming. Un'elevata concentrazione di anidride carbonica nel retentato consente di semplificare le operazioni necessarie per la sua cattura.

Caratteristiche ideali della membrana devono essere un'elevata permeanza per ridurre la superficie della membrana stessa e una quanto più possibile elevata resistenza meccanica per resistere alle differenze di pressione.

Un alto livello di selettività può non essere richiesto anche se maggiore è la selettività e maggiore risulta essere l'efficienza di cattura della CO<sub>2</sub>.

Un problema più serio è rappresentato dall'eventuale permeazione dello sweep gas nel flusso del retentato in quanto (soprattutto nel caso in cui venisse usato azoto) porterebbe ad una diluizione dell'anidride carbonica che andrebbe poi separata con le ovvie problematiche del caso.

Una possibile configurazione del reattore di reforming a membrana è rappresentata nella figura sottostante:

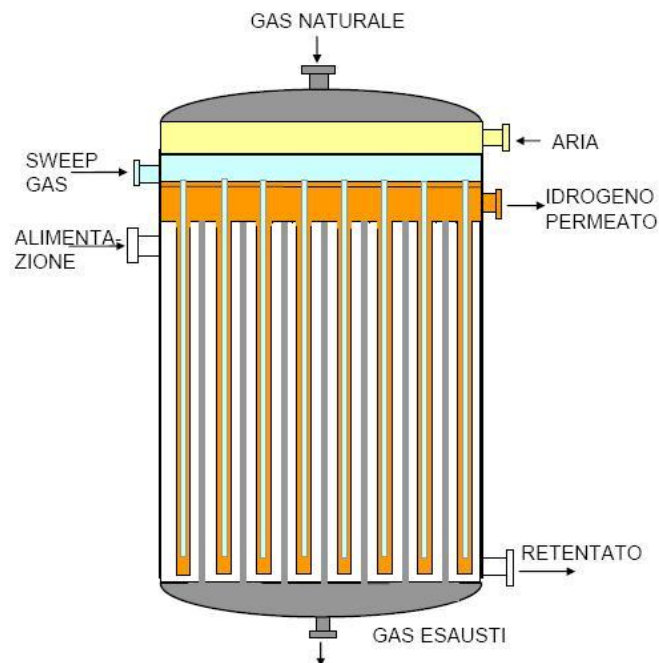


Figura 2.20. Possibile configurazione di un reattore di reforming a membrana, tipo shell & tube, [6].

In un reattore di questo tipo le reazioni di reforming e di WGS avvengono all'interno dello shell, una parte dei tubi è dedicata alla raccolta dell'idrogeno separato mentre i rimanenti al riscaldamento della miscela reagente grazie alla combustione di gas naturale con aria.

La necessità di impiegare due diverse tipologie di tubi porta ad una notevole complicazione della struttura; inoltre il processo di fabbricazione delle membrane metalliche non è ad oggi sufficientemente avanzato per riuscire a produrre membrane di lunghezza superiore ai 1000 mm, con la conseguente necessità di moltiplicare il numero di tubi e i problemi legati alla tenuta delle giunzioni.

### 2.3.1.3 Reattore di WGS a membrana

Le membrane possono essere utilizzate nei processi di reforming nella sezione di shift con un vantaggio dal punto di vista della minor complessità costruttiva: essendo la reazione di WGS esotermica non risulta necessario fornire potenza termica per sostenerla e quindi dotare il reattore di una serie aggiuntiva di tubi. Inoltre le temperature operative risultano comprese tra i 350 e i 450 °C, benché questo risulti essere un vantaggio dal punto di vista dei materiali impiegabili le membrane presentano una minore permeabilità e occorre utilizzare una maggior superficie di permeazione.

Una possibile configurazione è rappresentata in fig. 2.21:

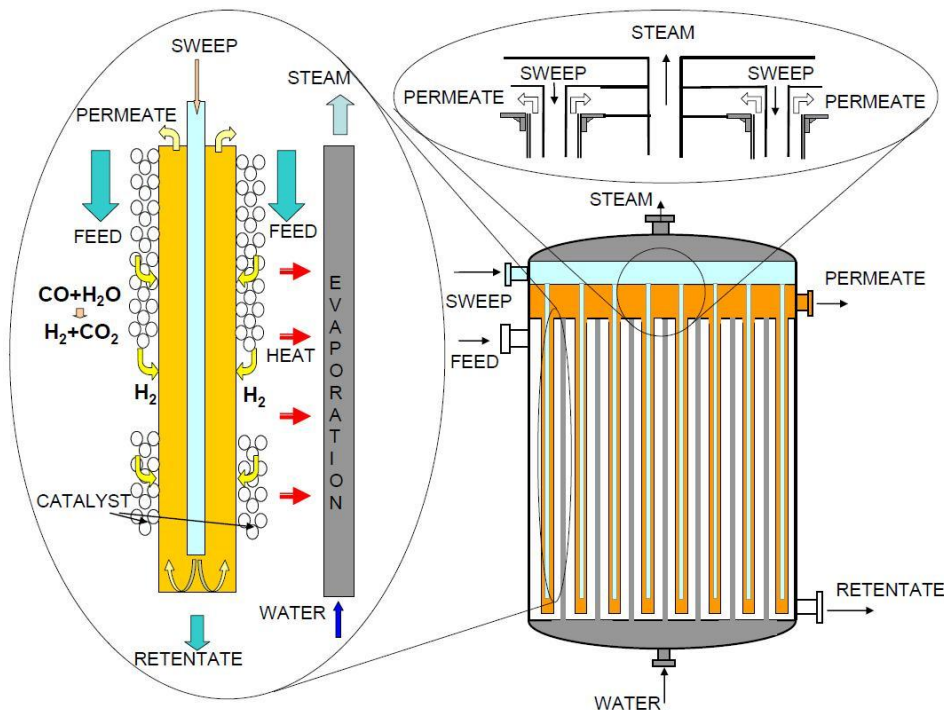


Figura 2.21. Possibile configurazione di un reattore di WGS membranato, [6].

Le semplificazioni reattoristiche vengono però pagate dal punto di vista dell'efficienza di cattura della CO<sub>2</sub>, limitata superiormente a valori prossimi al 75 %, a causa dell'impiego a monte di un reattore di reforming tradizionale.

### 2.3.1.4 Integrazione impiantistica

In [15] viene riportato un esempio di integrazione di un reattore di reforming membranato (del tipo mostrato in fig. 2.20) in un impianto di produzione di energia elettrica, il cui layout è schematizzato in fig. 2.22:

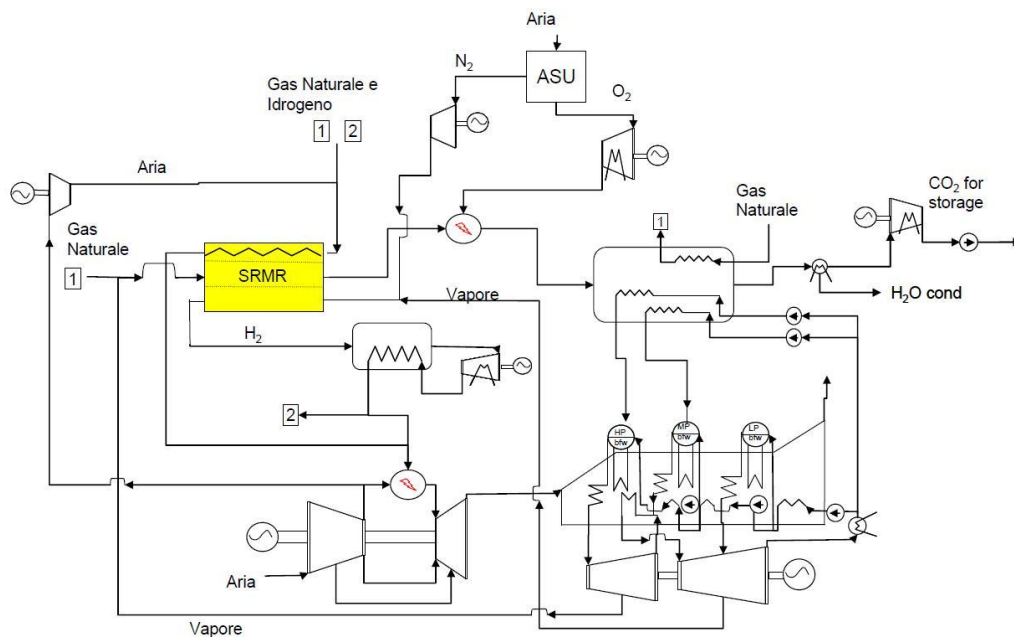


Figura 2.22. Possibile layout di un ciclo combinato con integrazione di reattore di reforming membranato, [15].

Il flusso di gas naturale viene prelevato dalla rete ad una pressione di 40 bar, subisce un preriscaldamento e una miscelazione con vapore prima di essere introdotto nel reattore di reforming membranato (SRMR, acronimo di Steam Reforming Membrane Reactor) che sfrutta membrane metalliche per separare l'idrogeno ed opera ad una temperatura di 600 °C.

La potenza termica necessaria a sostenere le reazioni di reforming viene fornita dalla combustione in aria di una corrente di gas naturale e/o idrogeno.

Grazie alla separazione dell'idrogeno prodotto nel SRMR si hanno valori di conversione del gas naturale prossimi al 100 %, per questo motivo il flusso di retentato è costituito principalmente da vapore e CO<sub>2</sub> ma contiene tracce di metano non convertito, CO e idrogeno non permeato: per sfruttare al meglio il potere calorifico del flusso di retentato si procede ad una combustione in ossigeno ad elevata purezza (tipicamente 95 % su base molare, prodotto in una Air Separation Unit) al fine di preservare la purezza dell'anidride carbonica residua (a valle del raffreddamento dei gas combusti tale livello è del 98,5 % a

causa della presenza dell'eccesso di ossigeno di combustione, di vapor d'acqua non separato e di azoto e argon presenti nel flusso di comburente in uscita dall'ASU).

Per incrementare la permeanza della membrana, e dunque ridurre la superficie necessaria, il flusso di sweep gas è costituito sia dall'azoto prodotto dall'ASU sia da vapore addizionale estratto dalla turbina. La pressione del lato permeato viene mantenuta intorno ai 6 bar, risulta dunque necessario utilizzare un compressore interrefrigerato per elevare la pressione del flusso permeato in modo da consentirne l'iniezione nel combustore della turbina a gas.

Al fine di ridurre le emissioni di ossidi di azoto viene effettuata un'ulteriore diluizione del flusso di idrogeno e sweep gas impiegando i fumi di combustione che forniscono calore al reformer.

Tali fumi vengono quindi rilasciati al camino e un aumento della percentuale di gas naturale utilizzato nel combustore del reformer avrà come conseguenza positiva l'aumento del rendimento di impianto a fronte di maggiori emissioni di CO<sub>2</sub> complessive.

Impiegando al combustore del reformer un flusso di gas naturale e idrogeno in rapporto massico di 2 a 1 si ottiene un livello di cattura dell'anidride carbonica pari all'85 % e un rendimento elettrico netto pari al 49,7 %, inferiore di sette punti percentuali rispetto al relativo ciclo combinato senza sequestro.

### **2.3.1.5 Principali limitazioni**

Nonostante le semplificazioni impiantistiche che l'impiego dei reattori membranati introdurrebbe nei processi di steam reforming esistono significative limitazioni al loro utilizzo commerciale, in particolare:

- Unitamente ai lunghi e laboriosi processi di fabbricazione, l'impiego del palladio nelle membrane ad oggi più studiate le rende estremamente costose.
- La vita utile è attualmente stimata in un intorno di 3 anni: i significativi costi legati alla sostituzione andrebbero ad incidere sul costo dell'elettricità prodotta in maniera molto più marcata rispetto ai sistemi di cattura pre – combustione meno innovativi.
- Il palladio risulta essere molto sensibile alla presenza di impurità nel gas naturale, in particolare se costituite da composti solforati: occorre prevedere l'impiego di una sezione di controllo e purificazione al fine di evitare il danneggiamento delle membrane.
- Nonostante le membrane riescano a lavorare molto bene ai carichi parziali esse risultano notevolmente sensibili ai cicli termici, vincolando i transitori dell'impianto a durate significativamente lunghe (ad esempio per gli avviamenti e le fermate non si deve scendere al di sotto delle 12 ore).

### **2.3.2 Il processo SE – SMR : Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming.**

Con la dicitura “Sorption Enhanced” vengono denominati tutti quei processi chimici in cui si sfrutta l’assorbimento o l’adsorbimento di uno o più prodotti di reazione in modo che la loro rimozione dalla fase gassosa favorisca il procedere della reazione e consenta di ottenere una maggiore conversione dei reagenti.

Nel caso particolare dei processi di reforming si possono sfruttare dei solidi per rimuovere selettivamente dalla zona di reazione l’anidride carbonica formatasi con la reazione di WGS: in questo modo le reazioni di reforming risultano favorite anche a temperature non elevate e nello stesso reattore è possibile far avvenire le reazioni di shift e ottenere in un unico passaggio una corrente di idrogeno caratterizzata dalla presenza di minime concentrazioni di impurità.

Se lo scopo del processo di reforming è la produzione di idrogeno con purezze comprese tra il 95 % e il 98 % (su base secca molare), il processo SE – SMR consente una notevole semplificazione impiantistica in quanto non risultano più necessari i reattori di shift e le sezioni di purificazione; inoltre, durante la rigenerazione dei sorbenti, è possibile ottenere un flusso di anidride carbonica ad elevata purezza che può dunque essere compresso, liquefatto e inviato ai depositi di stoccaggio senza ulteriori interventi di separazione.

#### **2.3.2.1 Cenni storici**

L’idea di effettuare un adsorbimento dell’anidride carbonica contestualmente alle operazioni di reforming non é nuova: la prima descrizione dell’aggiunta di un accettore per la CO<sub>2</sub> in un processo di steam reforming di idrocarburi fu pubblicata nel 1868 da Tessie du Motay e Marechal e riportata in [16].

Nel 1933 Williams depositò un brevetto, [17], relativo ad un processo in cui metano e vapore d’acqua vengono fatti reagire in presenza di catalizzatori e carbonato di calcio per produrre idrogeno a pressioni comprese tra 1 e 50 atm e temperature variabili dai 300 ai 550 °C: in questo brevetto viene discusso un processo di tipo continuo in cui il sorbente saturo viene rigenerato e re immesso nel reattore di reforming; tuttavia la pubblicazione presenta scarsi dati relativi alle performance del sistema descritto.

In un brevetto statunitense del 1963 depositato da Gorin e Retallick, [18] viene descritto un processo basato su un reattore a letto fluidizzato in cui vengono mescolati il catalizzatore e il sorbente (anche in questo caso ossido di calcio).

La peculiarità del reattore descritto riguarda la presenza di due differenti zone: nella zona di reforming la temperatura viene mantenuta a 760 °C e la pressione a 12,7 atm; le particelle del catalizzatore hanno dimensioni (comprese tra i 6,4 e i 12,7 mm) e impacchettamento tali da costituire un letto fisso in cui le particelle di sorbente (di dimensioni comprese tra gli 0,074 e i 2,4 mm) circolano tra gli interstizi e vengono trascinate dal flusso di gas verso la zona di rigenerazione mantenuta ad una temperatura compresa tra i 925 °C e i 1100 °C.



Un processo simile viene descritto da Brun – Tsekhovoi e altri autori nel 1988, [19]: come sorbente viene impiegato ossido di calcio proveniente da dolomite continuamente rigenerata, il reattore studiato é un letto fluidizzato avente diametro pari a 0,1 m in cui le particelle di sorbente hanno dimensioni maggiori rispetto a quelle del catalizzatore (1,3 mm e 0,25 mm rispettivamente) per facilitare la separazione dei due solidi.

I test sono stati svolti ad una pressione di 20 atm e ad una temperatura di reforming pari a 600 °C; come risultato viene riportata una percentuale di idrogeno pari al 98 % (su base secca) nella corrente di syngas in uscita dal reformer.

Recentemente i processi sorption – enhanced basati sull'impiego di sorbenti a base di ossidi di calcio sono stati studiati da un gruppo di ricerca dalla Louisiana State University i cui risultati sono reperibili in diverse pubblicazioni.

Ad esempio Han e Harrison, in [20], hanno studiato in reattori a letto fisso l'impiego di CaO (ottenuta mediante calcinazione di dolomite) per rimuovere l'anidride carbonica dalla zona di reazione e superare in questo modo il limite termodinamico relativo alla conversione dei reagenti a bassa temperatura.

In altri studi, come ad esempio in [21], si indaga su come l'aggiunta di sorbenti per la CO<sub>2</sub> a catalizzatori di tipo commerciale renda sufficientemente rapide le reazioni di steam reforming e di WGS già a temperature inferiori ai 550 °C.

Hfton e altri hanno indagato su materiali che sfruttano fenomeni di adsorbimento fisico piuttosto che chimico per la cattura dell'anidride carbonica, in [26]: uno di questi sorbenti prende il nome di Hydrotalcite mentre il processo studiato risponde all'acronimo SERP, Sorption Enhanced Reaction Process.

Le reazioni di reforming avvengono in reattori a letto fisso contenenti catalizzatore e sorbente; a causa della natura debolmente energetica dei legami che la CO<sub>2</sub> crea con l'hydrotalcite, una volta che il letto raggiunge le condizioni di saturazione viene rigenerato operando una depressurizzazione del letto, in modo analogo a quanto viene effettuato nei processi PSA.

### **2.3.2.2 Basi teoriche**

Se si considera un sistema di reforming tradizionale, le principali reazioni che si osservano sono la reazione di steam reforming (2.6) e la reazione di WGS (2.8) le cui costanti di equilibrio mostrano un andamento opposto al variare della temperatura.

In particolare la reazione di reforming, e dunque la conversione del metano, risulta pesantemente sfavorita alle basse temperature, con le problematiche già evidenziate in precedenza.

Una prima analisi riguardante l'opportunità di rimuovere la CO<sub>2</sub> dalla fase di reazione per incrementare il livello di conversione del metano può essere svolta ricavando dall'equazione (2.11) l'espressione della frazione molare di CO e successivamente sostituendola nell'equazione (2.10) per ricavare la frazione molare di idrogeno.

$$x_{CO} = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{K_{WGS} \cdot x_{H_2O}} \quad (2.22)$$

$$x_{H_2} = \frac{(K_{SMR} \cdot K_{WGS})^{0,25}}{P_{TOT}^{0,5}} \cdot \frac{x_{CH_4}^{0,25} \cdot x_{H_2O}^{0,5}}{x_{CO_2}^{0,25}} \quad (2.23)$$

Dalla (2.23) si nota come, a pari valori di pressione e temperatura operative, si possa incrementare la frazione molare di idrogeno riducendo la frazione molare di CO<sub>2</sub>.

Il modello di calcolo proposto in [26] consente di correlare l'avanzamento delle reazioni al livello di rimozione dell'anidride carbonica dalla fase di reazione. Introducendo i seguenti parametri adimensionali:

$$\alpha = \frac{mol_{H_2O}}{mol_{CH_4}} \Big|_{FEED} \quad (2.24)$$

$$\beta = \frac{mol_{CO} |_{Prodotte \text{ dallo SMR}}}{(mol_{CH_4} + mol_{H_2O})_{FEED}} \quad (2.25)$$

$$\delta = \frac{mol_{CO} |_{Consumate \text{ dalla WGS}}}{(mol_{CH_4} + mol_{H_2O})_{FEED}} \quad (2.26)$$

$$f = \frac{mol_{CO_2} |_{Adsorbite}}{mol_{CO_2} |_{Prodotte \text{ dalla WGS}}} \quad (2.25)$$

È possibile impiegare tali coefficienti per esprimere l'andamento delle concentrazioni in fase gassosa delle specie chimiche implicate nelle reazioni e le relative costanti di equilibrio:

$$x_{H_2} = \frac{3 \cdot \beta + \delta}{1 + 2 \cdot \beta - f \cdot \delta} \quad (2.26)$$

$$x_{CH_4} = \frac{1 - \beta \cdot (1 + \alpha)}{(1 + \alpha) \cdot (1 + 2 \cdot \beta - f \cdot \delta)} \quad (2.27)$$

$$x_{H_2O} = \frac{\alpha - (\beta + \delta) \cdot (1 + \alpha)}{(1 + \alpha) \cdot (1 + 2 \cdot \beta - f \cdot \delta)} \quad (2.28)$$

$$x_{CO} = \frac{\beta - \delta}{(1+2\cdot\beta-f\cdot\delta)} \quad (2.29)$$

$$x_{CO_2} = \frac{\delta\cdot(1-f)}{(1+2\cdot\beta-f\cdot\delta)} \quad (2.30)$$

$$K_{SMR} = \frac{P_{TOT}^2 \cdot (\beta - \delta) \cdot (3\cdot\beta + \delta)^3 \cdot (1 + \alpha)^2}{(1+2\cdot\beta-f\cdot\delta)^2 \cdot [1 - \beta \cdot (1 + \alpha)] \cdot [\alpha - (1 + \alpha) \cdot (\beta + \delta)]} \quad (2.26)$$

$$K_{WGS} = \frac{(1-f) \cdot (3\cdot\beta + \delta) \cdot (1 + \alpha)}{(\beta - \delta) \cdot [\alpha - (\beta + \delta) \cdot (1 + \alpha)]} \quad (2.27)$$

Una volta assegnato un set di condizioni operative (pressione, temperatura e rapporto S/C) si possono risolvere le equazioni (2.26) e (2.27) per ricavare i valori di  $\beta$  e  $\delta$  al variare della frazione di  $CO_2$  adsorbita.

Sostituendo tali risultati nelle equazioni dalla (2.26) alla (2.30) si risale alle frazioni molari dei componenti.

In fig. 2.23 e 2.24 è possibile osservare i risultati di un'analisi riguardante la conversione di metano in un reattore operante con un rapporto S/C pari a 6 e condizioni di pressione e temperatura pari a 4,458 bar e 450 °C rispettivamente.

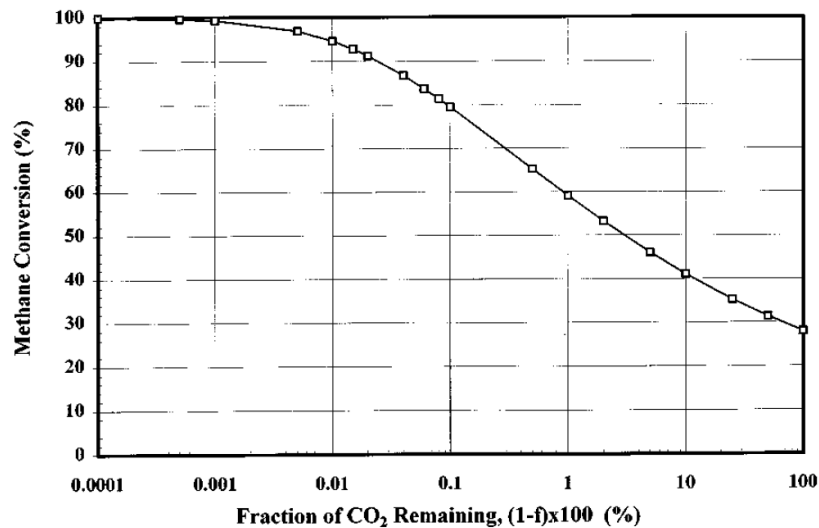


Figura 2.23. Livello di conversione del metano in funzione della frazione di anidride carbonica adsorbita, [26].

La conversione del metano può quindi essere molto alta nonostante le reazioni di reforming avvengano in pressione e ad una temperatura moderata.

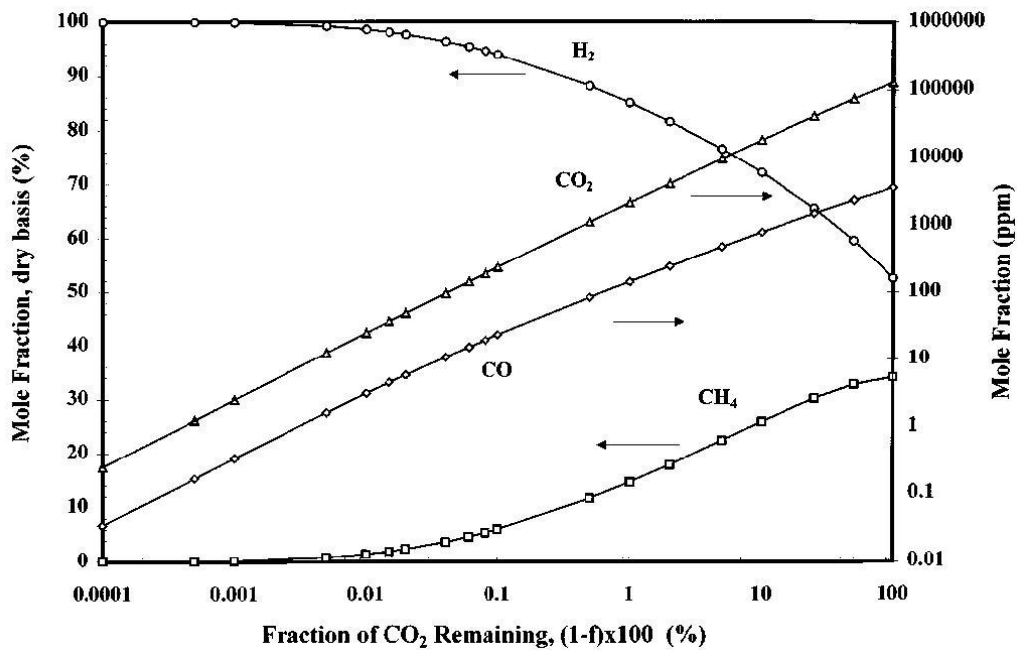


Figura 2.24. Composizione dei prodotti di reazione (su base secca) al variare della frazione di CO<sub>2</sub> adsorbita, [26].

Riuscendo a rimuovere il 99,9 % dell’anidride carbonica, rimozione termodinamicamente possibile alla temperatura di 450 °C considerata, è possibile produrre un gas di sintesi estremamente ricco di idrogeno (il 95 % circa su base secca) e con limitatissime percentuali di ossidi di carbonio.

### 2.3.2.3 Sorbenti impiegabili

Il compito principale dei sorbenti da utilizzare nei processi SE – SMR è l’adsorbimento selettivo dell’anidride carbonica presente in fase gassosa nella zona di reazione.

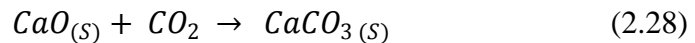
Le caratteristiche del processo rendono tuttavia necessario impiegare altri criteri per la scelta del sorbente, in particolare:

- Le cinetiche di adsorbimento devono essere elevate anche in un range di temperature moderate (550 °C – 700 °C).
- La differenza tra le temperature di reforming e di rigenerazione deve essere il più possibile contenuta per prevenire shock termici e garantire un risparmio di energia.
- Il sorbente deve essere dotato di elevata stabilità: la sua capacità di adsorbimento non deve subire decadimenti significativi in un’ottica di utilizzo multi – ciclo.
- La capacità di adsorbimento deve essere alta per limitare la quantità di materiale con cui alimentare il reattore.
- La reperibilità del sorbente deve essere il più possibile elevata per limitare i costi.

Come si evince dalle analisi di dettaglio dei sorbenti principalmente studiati, ad oggi non ne esiste uno in grado di soddisfare tutti i criteri precedentemente elencati.

### 2.3.2.3.1 Sorbenti naturali

Un sorbente naturale impiegabile per la cattura selettiva dell'anidride carbonica è l'ossido di calcio ( CaO ), a cui la CO<sub>2</sub> può legarsi formando il carbonato corrispondente secondo la seguente reazione:



L'ossido di calcio può essere ricavato da molti precursori presenti in natura sotto forma di carbonati: i più studiati, in quanto idonei ad operare ad alta temperatura e disponibili a basso costo, sono il carbonato di calcio (calcare o limestone), CaCO<sub>3</sub>, la dolomite, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e l'huntite CaMg<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

Le ricerche svolte su questi precursori mostrano come la carbonatazione avvenga preferibilmente sulla superficie esterna della particella di ossido di calcio poiché la porosità e la permeabilità superficiale risultano molto basse: la conseguenza più evidente è la velocità estremamente ridotta con cui le molecole di anidride carbonica possono raggiungere il CaO non reagito presente all'interno delle particelle di sorbente.

Si assiste quindi ad una netta variazione delle cinetiche di adsorbimento, molto rapide nei primi stadi e molto lente oltre un certo livello di conversione corrispondente all'occlusione delle porosità esterne.

Il principale problema associato ai sorbenti a base di calcio riguarda il decadimento delle loro prestazioni a seguito di ripetuti cicli di carbonatazione e rigenerazione.

Idealmente, le porosità create durante la calcinazione e il rilascio dell'anidride carbonica sono sufficienti a garantire una completa carbonatazione quando la reazione di calcinazione viene invertita; tuttavia le alte temperature a cui occorre effettuare la rigenerazione causano, all'aumentare del numero dei cicli, l'insorgere di processi di sinterizzazione che modificano la struttura morfologica del sorbente.

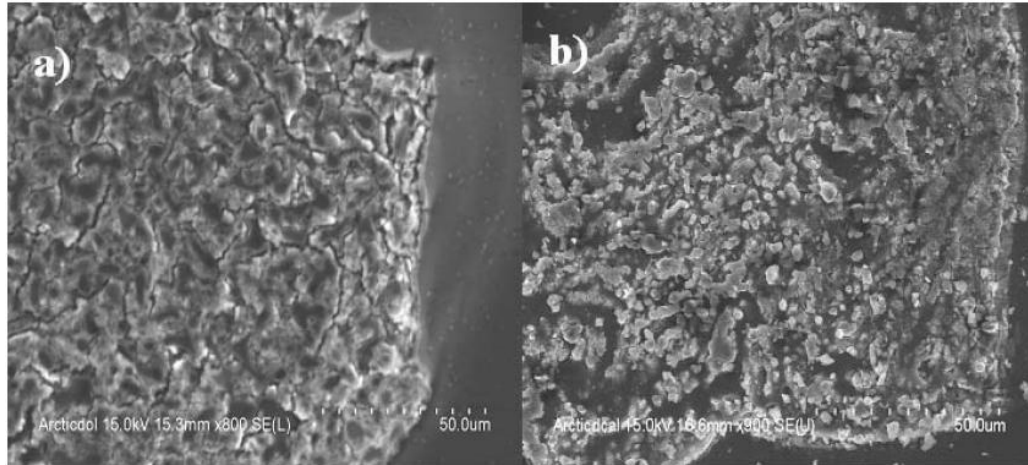


Figura 2.25. Effetti della calcinazione ad alta temperatura sul medesimo campione di dolomite dopo a) 100 cicli e b) 1 ciclo, [5].

In fig. 2.25 sono riportate due immagini ottenute con un microscopio elettronico a scansione ed è evidente come la sinterizzazione del campione di dolomite sottoposto a cento cicli di carbonatazione e rigenerazione abbia eliminato la maggior parte delle porosità che risultano invece ben visibili a seguito di un solo ciclo di calcinazione.

Le analisi multi – ciclo evidenziano infatti una progressiva riduzione dell’attività del sorbente all’aumentare del numero di cicli di carbonatazione – calcinazione; tale perdita può essere espressa da una correlazione proposta da Abanades e Adanez in [28]:

$$X_{max,N} = f_m^N \cdot (1 - f_w) + f_w \quad (2.29)$$

Dove  $X_{max,N}$  è la massima frazione di CaO convertibile in carbonato di calcio all’N – esimo ciclo mentre  $f_m$  e  $f_w$  sono parametri di regressione per i quali sono stimati valori di 0,77 e 0,17 rispettivamente.

Più recentemente Grasa e Abanades riportano in [47] una correlazione più precisa ricavata dall’analisi di simulazioni multi – ciclo che raggiungono le 500 operazioni di calcinazione e carbonatazione:

$$X_{max,N} = \frac{1}{\frac{1}{1-X_r} + kN} + X_r \quad (2.30)$$

In cui “N” indica il numero di cicli considerati mentre i parametri “k” e “ $X_r$ ” sono rispettivamente pari a 0,52 e 0,075.

L’andamento della massima frazione di ossido di calcio convertibile può essere visualizzata nel seguente grafico in funzione del numero di cicli.

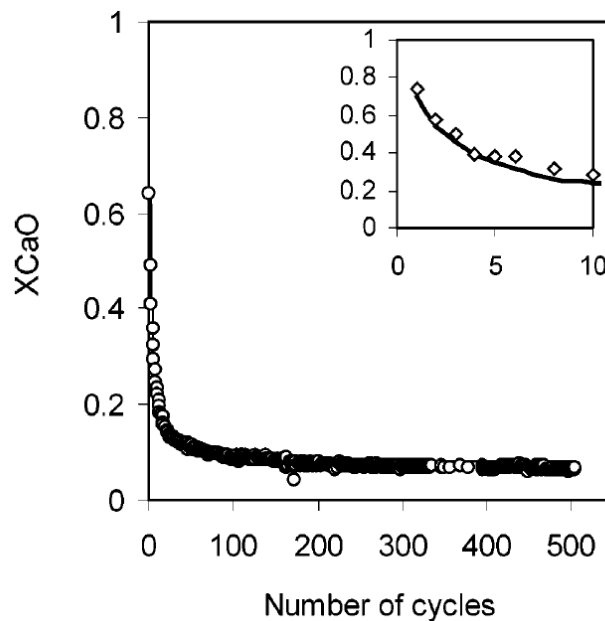


Figura 2.26. Massima conversione di CaO in CaCO<sub>3</sub> in funzione del numero di cicli di carbonatazione – calcinazione, [47].

Anche a seguito di un numero molto alto di cicli, il 17 % del CaO è ancora convertibile in carbonato; conoscere tale valore è fondamentale nella simulazione degli impianti e deve quindi essere verificato con prove sperimentali che includano un elevato numero di cicli (il valore dei parametri di regressione contenuti nella correlazione (2.29) è stato ottenuto da dati sperimentali che ne comprendono al massimo 70).

Riguardo al decadimento delle prestazioni in operazioni multi – ciclo si sono osservati dei vantaggi nell'uso di dolomite e huntite come precursori dell'ossido di calcio: in questi due minerali la prima calcinazione determina una completa conversione a  $CaO \cdot MgO$  mentre il calcare viene convertito a solo CaO.

Le condizioni di carbonatazione sono tali da convertire in carbonato solamente la porzione di CaO, formando dolomite o huntite semi – calcinata,  $CaCO_3 \cdot MgO$ .

Le porosità create dalla decomposizione del carbonato di magnesio sono in grado di migliorare il comportamento multi – ciclo.

Questa caratteristica è evidente se si rappresentano gli andamenti normalizzati della capacità di adsorbimento in funzione del numero di cicli per questi tre precursori.

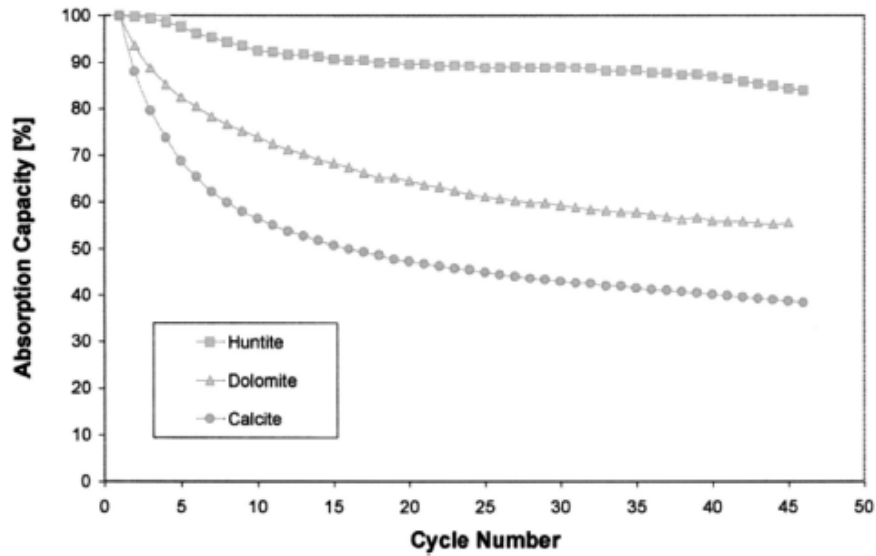


Figura 2.27. Prestazioni multi – ciclo normalizzate per differenti precursori di CaO, [27].

Lo svantaggio risiede tuttavia nella maggior quantità di spesa energetica da affrontare per portare ad alta temperatura la componente inattiva di ossido di magnesio durante la rigenerazione. Il parametro più importante da considerare risulta infatti essere la massa di anidride carbonica adsorbita per kg di solido utilizzato.

Per questo motivo si preferisce non considerare l’huntite come possibile precursore di sorbenti da impiegare nei processi SE – SMR.

Un problema che può interessare i precursori naturali dell’ossido di calcio è la presenza nei minerali composti contenenti zolfo, tipicamente  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{MgSO}_4$ , e nell’atmosfera riducente del reattore di reforming lo zolfo può essere trasferito dal sorbente al catalizzatore pregiudicandone il corretto funzionamento dei siti attivi.

Per limitare questo effetto negativo è opportuno operare un pre – trattamento del precursore scelto prima di effettuarne la calcinazione.

Questo trattamento preliminare viene in genere effettuato ad alta temperatura dapprima in un’atmosfera contenente idrogeno e azoto e in seguito in un’atmosfera costituita da azoto e vapor d’acqua.

Il grafico riportato in fig. 2.28 confronta l’andamento temporale della concentrazione di idrogeno nei prodotti di un reattore di reforming a letto fisso in cui viene impiegata dolomite di tipo Rockwell, contenente lo 0,01 % di zolfo in massa, calcinata con o senza pre – trattamento.



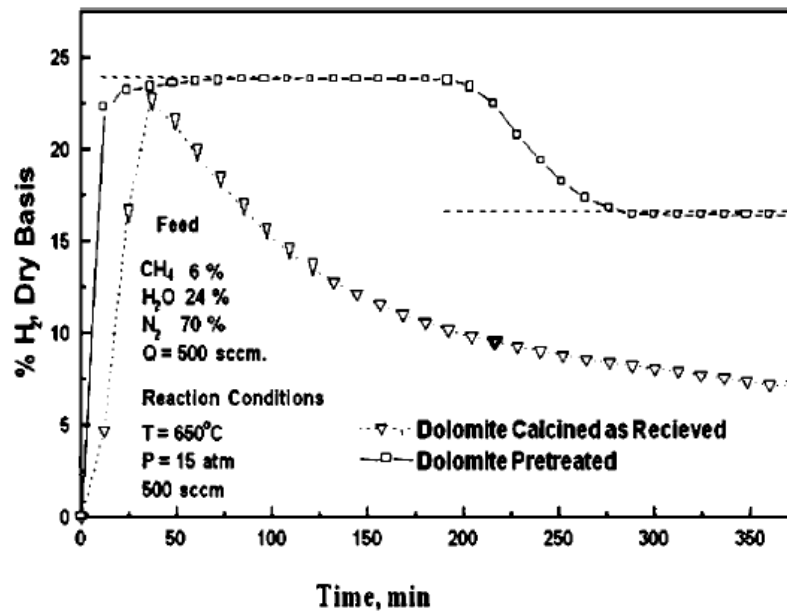


Figura 2.28. Influenza del pre – trattamento della dolomite sulla qualità del syngas prodotto, [27].

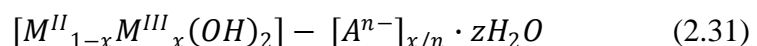
La portata di gas in alimentazione è costituita per il 70 % da azoto e quindi la concentrazione di equilibrio di idrogeno è il 24,5 % su base secca; senza il pre – trattamento della dolomite si ha un picco iniziale che raggiunge il 23 % e successivamente un rapido decadimento, fino a valori inferiori alla condizione di equilibrio in assenza di sorbente (17 % circa), sintomatico dell’avvelenamento del catalizzatore.

Se la dolomite viene invece sottoposta al pre – trattamento le concentrazioni di idrogeno in uscita raggiungono i valori di equilibrio.

Per migliorare il comportamento multi – ciclo dei sorbenti a base di calcio sono stati effettuati alcuni studi relativi all’aggiunta di minime quantità di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaCl che hanno tuttavia portato a conclusioni non sempre concordi, come riportato in [27].

In altri studi, anch’essi analizzati in [27], è stato invece messo in evidenza come un trattamento di idratazione tra la calcinazione e l’impiego del sorbente nel reformer sia in grado di migliorare le caratteristiche di reattività e ritardi la degradazione del sorbente grazie alla presenza di eutettici nel sistema ternario CaO – Ca(OH)<sub>2</sub> – CaCO<sub>3</sub>; l’aggiunta di un componente in grado di raffreddare i solidi in uscita dal calcinatore e di provvedere a questa parziale idratazione determina una complicazione impiantistica tutt’altro che irrilevante.

Un altro sorbente naturale impiegabile nei processi SE – SMR è l’Hydrotalcite (HTC), un membro della famiglia degli idrossidi a doppio layer caratterizzati dalla formula generale:



In cui  $M^{II}$  ed  $M^{III}$  sono rispettivamente cationi bi e tri – valenti mentre  $A^{n-}$  è un anione collocato tra due layer di cationi.

Nel caso dell'Hydrotalcite naturale il catione bivalente è magnesio mentre il catione trivalente è alluminio; l'anione è triossido di carbonio e la formula chimica è riportata nell'equazione (2.32) mentre nella figura sottostante è rappresentata la struttura dell'HTC.

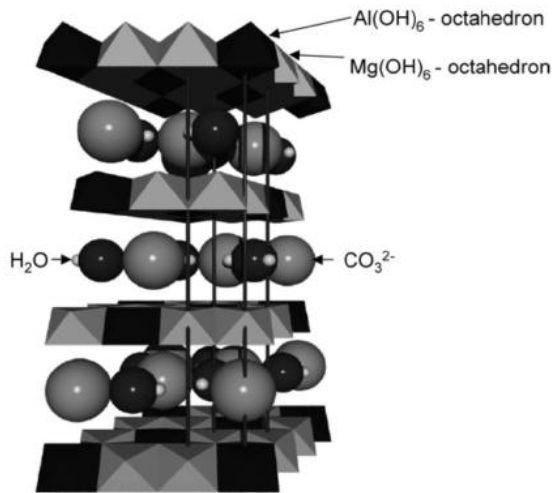
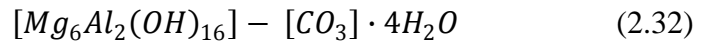


Figura 2.29. Struttura dell'Hydrotalcite naturale, [33].

Se scaldata oltre i 250 °C l'Hydrotalcite inizia a rilasciare le molecole d'acqua e a decomporsi termicamente: ciò che si ottiene è un materiale caratterizzato da un'elevata area superficiale e dalla presenza di siti basici a cui le molecole di  $CO_2$  possono legarsi in accordo con la teoria di Lewis.

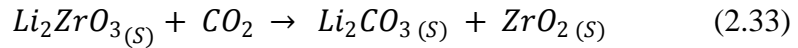
Il meccanismo di adsorbimento predominante è di tipo fisico, è dunque possibile operare la cattura a temperature minori rispetto all'ossido di calcio (tipicamente intorno ai 400 °C) e effettuare la rigenerazione mediante metodi PSA.

L'HTC risulta essere molto stabile in tali condizioni operative e le sue capacità di adsorbimento non si degradano in modo significativo durante prove multi – ciclo.

Tuttavia tale capacità è estremamente bassa (0,029 grammi di  $CO_2$  per grammi di sorbente, così come riportato in [34]) e pregiudica il possibile impiego dell'Hydrotalcite su scala industriale.

### 2.3.2.3.2 Sorbenti sintetici

Un promettente sorbente di tipo sintetico adatto a catturare anidride carbonica in un intervallo di temperature compreso tra 450 °C e 550 °C è un ossido misto di litio e zirconio, in grado di adsorbire la CO<sub>2</sub> secondo la seguente reazione:



Per la sintesi di tale sorbente viene utilizzato un metodo di co-precipitazione in fase liquida a bassa temperatura descritto da Yi e Eriksen: il nitrato di litio (LiNO<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O con il 78 % di LiNO<sub>3</sub>) e l'ossinitrato di zirconio idrato (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) sono utilizzati come precursori.

Tali nitrati vengono disciolti, in misura opportuna per ottenere un rapporto molare tra litio e zirconio pari a 2, in acqua distillata; le due soluzioni acquose vengono poi unite e miscelate in continuazione per alcune ore a temperatura ambiente.

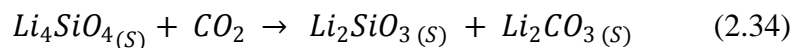
La precipitazione del carbonato misto avviene a seguito dell'aggiunta di una soluzione acquosa di ammoniacale al 25 %.

A valle della precipitazione si eseguono operazioni di filtraggio, essiccazione e calcinazione.

Analisi multi – ciclo hanno messo in evidenza come la capacità di adsorbimento non mostri significativi decadimenti.

Il problema principale di questo sorbente riguarda le basse velocità di reazione che dipendono dal processo produttivo e risultano in ogni caso non competitive con quelle relative all'ossido di calcio.

In altri studi vengono analizzati dei silicati di litio, come ad esempio l'ortosilicato di litio:



Sostituendo l'ossido di silicio all'ossido di zirconio si ottiene una riduzione di circa il 23 % del peso del sorbente.

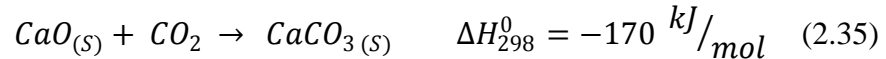
Caratteristiche che ne limitano l'applicabilità in processi SE – SMR sono la scarsa velocità di adsorbimento e il costo di produzione elevato, come evidenziato in [5] e in [27].

Per poter competere con i costi molto bassi dei sorbenti naturali, i sorbenti sintetici dovrebbero mostrare capacità di adsorbimento invariate dopo circa 10000 cicli e ad oggi sono reperibili dati sperimentali relativi a poco più di 100 cicli.

Recentemente, la compagnia statunitense Cabot Superior MicroPowders ha dichiarato di poter sintetizzare calcare e dolomite le cui caratteristiche non si degradano in operazioni multi – ciclo; sfortunatamente esistono scarsissimi dati sperimentali pubblicati a riguardo.

#### 2.3.2.4 Simulazione del processo SE – SMR applicato a metano puro

In questo tipo di analisi si utilizzerà come sorbente l'ossido di calcio, ricavato per calcinazione del calcare e quindi privo di ossido di magnesio; nel sistema reagente, compatibilmente con le condizioni di temperatura a cui si fa avvenire il reforming, l'ossido di calcio adsorbirà chimicamente l'anidride carbonica prodotta dalla reazione di WGS dando origine al carbonato corrispondente, secondo la seguente reazione:



Una reazione indesiderata, favorita alle basse temperature e a pressioni elevate, porta alla formazione dell'idrossido di calcio:



La (2.36) ha un duplice effetto negativo sul processo di reforming con cattura: la frazione di ossido di calcio che viene convertita in idrossido non è in grado di adsorbire la  $CO_2$  e vi è inoltre un consumo di vapore che penalizza l'avanzamento delle reazioni di reforming in quanto il sistema complessivo si comporta come se i reagenti venissero alimentati con rapporti S / C minori.

In questo paragrafo verranno analizzati i risultati di una serie di calcoli all'equilibrio chimico condotti utilizzando il software di calcolo GS, del processo SE – SMR.

Il sistema reagente è costituito da metano, vapore in misura variabile in modo da considerare differenti rapporti S/C e da un ampio eccesso di ossido di calcio affinché esso sia sempre in grado di reagire con la  $CO_2$  o, nel caso in cui si verifichi la formazione di idrossido di calcio, con il vapore.

Pensando ai possibili impieghi del syngas prodotto sono stati scelti e analizzati tre differenti livelli di pressione di reforming: 25 bar per l'utilizzo del syngas come combustibile di una turbina a gas industriale, 5 bar per la possibile integrazione del reformer con un ciclo ibrido basato su cella a combustibile ad alta temperatura e infine 1 atmosfera nel caso in cui la sezione di potenza sia costituita dalla sola SOFC.

Per ogni livello di pressione viene svolta una duplice analisi di sensibilità effettuando delle variazioni relative alla temperatura di reforming e al rapporto steam to carbon.

Dalla composizione del syngas è possibile ricavare dei parametri di performance del processo di reforming, in particolare la percentuale di metano non convertito e la CCR, o Carbon Capture Ratio, definita come il rapporto tra le moli di  $CO_2$  catturate e le moli di carbonio introdotte.

L'espressione analitica dei suddetti parametri è la seguente:

$$Unconverted CH_4 = \frac{M_{CH_4, Syngas}}{M_{CH_4, Input}} \cdot 100 \% \quad (2.37)$$

$$CCR = \frac{M_{CaCO_3, in uscita dal reformer}}{M_{CH_4, Input}} \cdot 100 \% \quad (2.38)$$

Con “M” viene indicata la portata molare, mentre l'espressione relativamente semplice dell'equazione (2.38) è imputabile alla sola presenza di metano nel flusso di idrocarburi in ingresso: convertendo completamente una mole di metano si ottiene, da reazione di reforming e WGS complete, una mole di CO<sub>2</sub> e quindi, nel caso di una cattura completa, una mole di carbonato di calcio.

L'andamento di questi parametri in funzione di temperatura e rapporto steam to carbon è riportato nei seguenti grafici, ottenuti per i tre suddetti valori di pressione operativa:

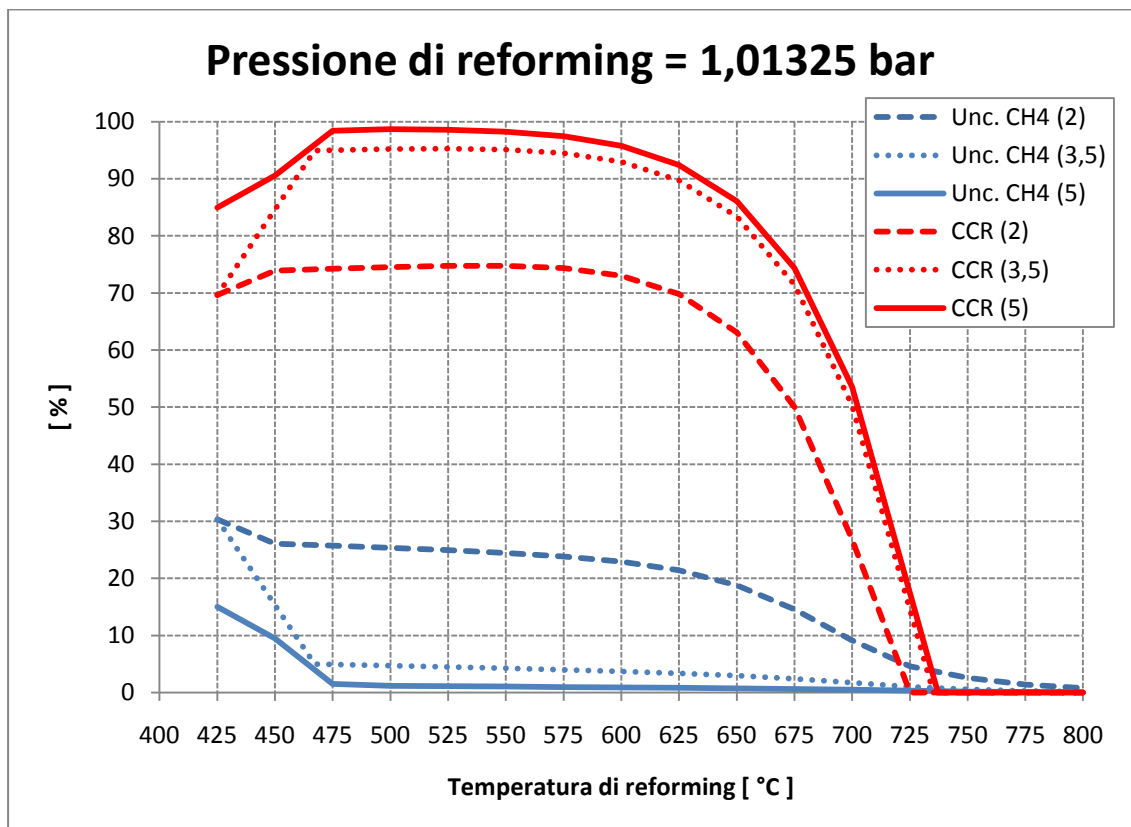


Figura 2.30. Andamento della frazione di metano non convertito e del CCR in funzione di temperature a rapporto S / C (il cui valore in termini molari è indicato tra parentesi nella legenda). Pressione di reforming = 1,01325 bar.

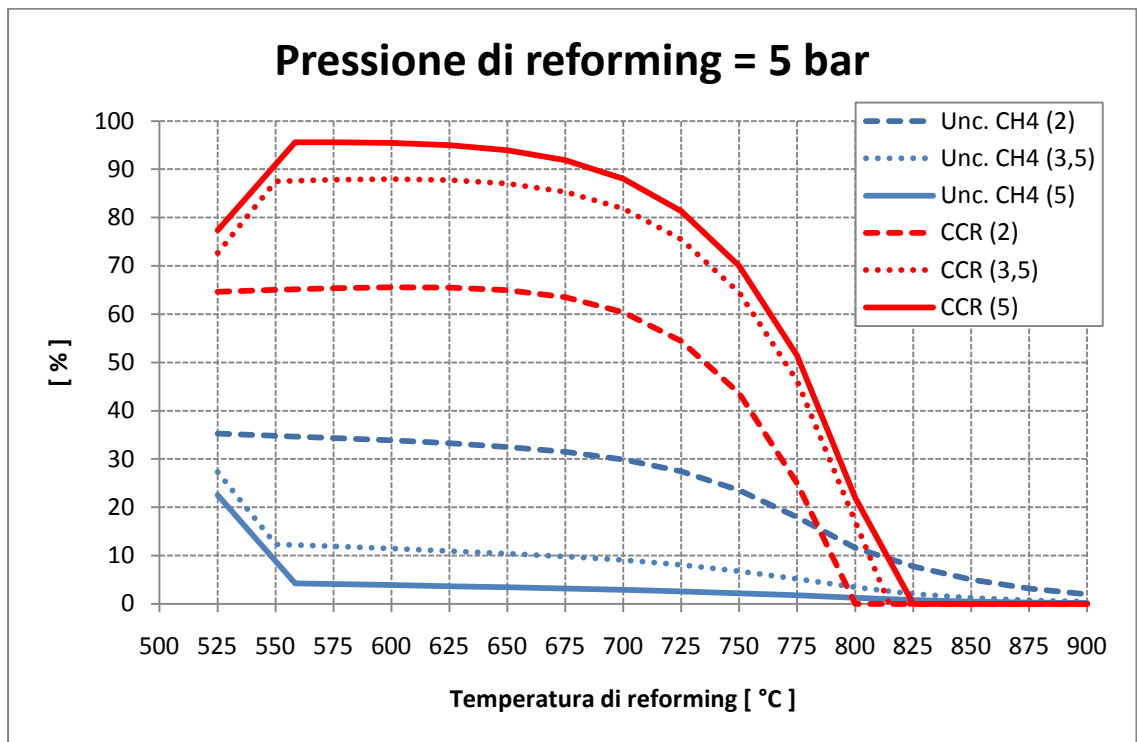


Figura 2.31. Analisi condotta con reattore di reforming a 5 bar.

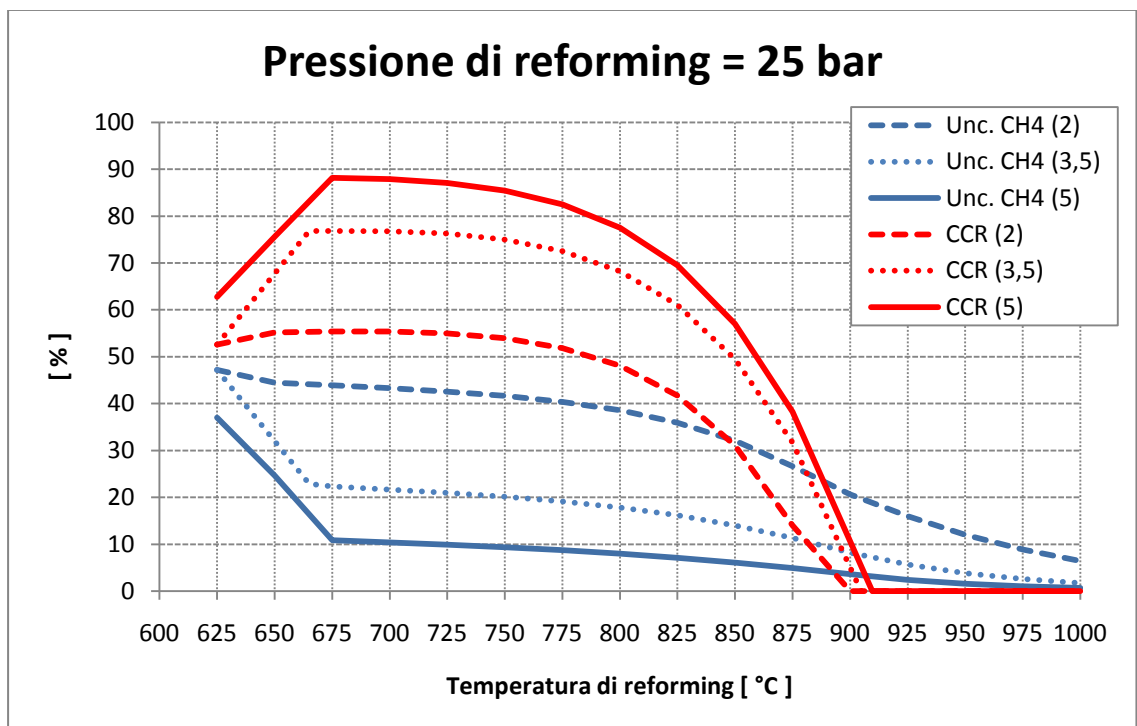


Figura 2.32. Analisi condotta con reattore di reforming a 25 bar.

Nei tre successivi grafici viene invece riportata la composizione su base secca del syngas ottenuto utilizzando un rapporto S / C costante e pari a 5 (in termini molari) al variare della pressione e della temperatura.

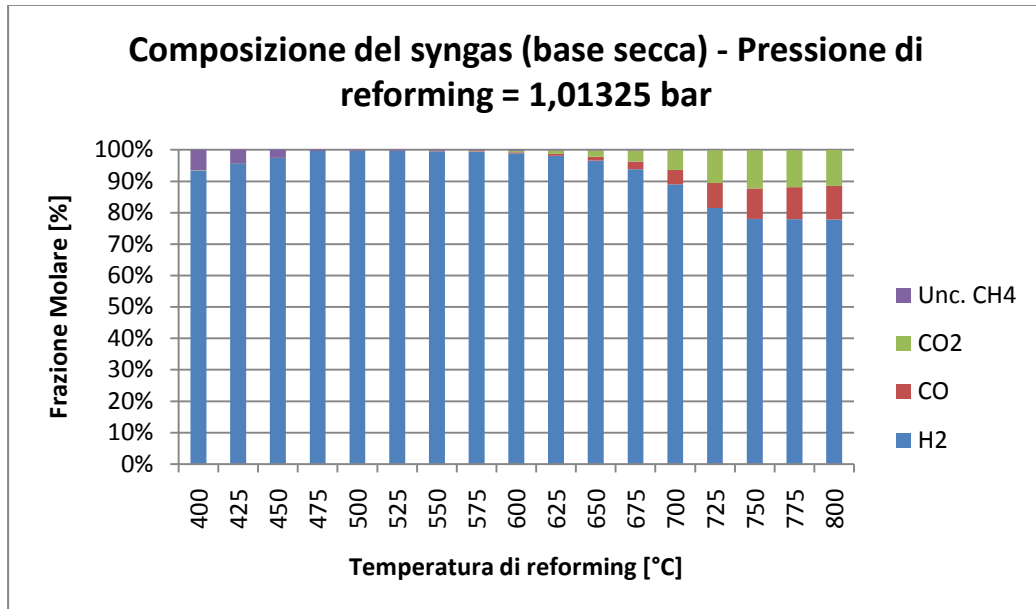


Figura 2.33. Composizione molare del syngas, reforming atmosferico e rapporto S / C pari a 5.

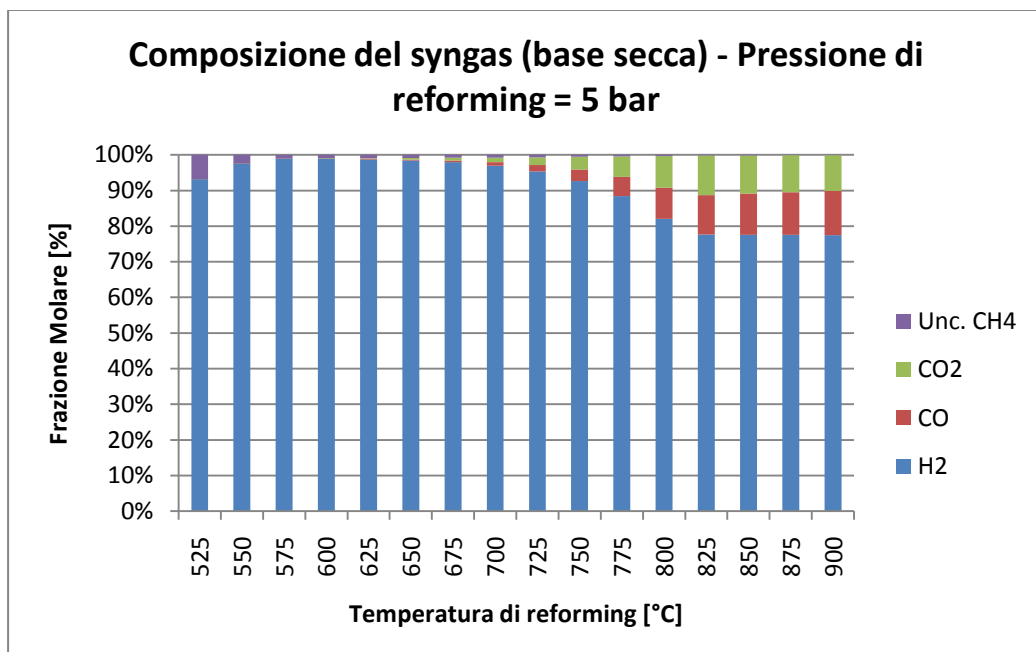


Figura 2.34. Analisi condotta con reattore di reforming a 5 bar, S / C = 5.

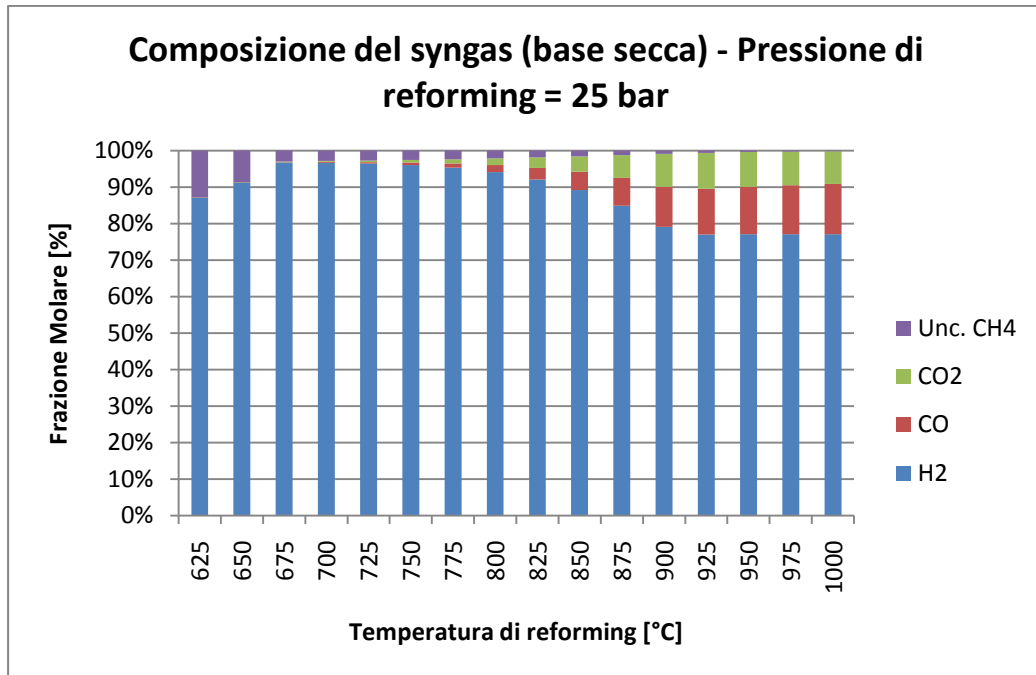


Figura 2.35. Analisi condotta con reattore di reforming a 25 bar, S / C = 5.

I tre casi mostrano andamenti simili:

- Sia il livello di conversione del metano che il CCR risultano modesti quando le temperature sono basse in quanto, soprattutto al crescere della pressione operativa, si ha la formazione indesiderata di idrossido di calcio. La minima temperatura per cui non si forma più  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  è ben visibile da un brusco aumento della conversione di metano e della percentuale di cattura.
- Nel range delle temperature intermedie appaiono evidenti i vantaggi derivanti dall'adsorbimento dell'anidride carbonica: si ottiene un'elevata conversione del metano (comunque influenzata dalla pressione) nonostante le temperature non siano alte e il syngas prodotto è caratterizzato da un'elevata percentuale di idrogeno (tanto più elevata quanto più la pressione operativa è minore e dunque le reazioni di reforming favorite) e dal metano non convertito come impurità principale.
- Se la temperatura di reforming sale troppo si ha un effetto positivo dal punto di vista della conversione del metano in quanto la reazione di steam reforming è favorita alle alte temperature ma si assiste ad un crollo del CCR poiché a tali temperature non risulta più favorita la reazione di carbonatazione bensì l'inversa e quindi l'ossido di calcio si comporta come un inerte dal punto di vista del sistema reagente.



# **Capitolo 3. Integrazione del processo SE – SMR a differenti tipologie di impianti di produzione di energia elettrica.**

## **3.1 Codici di calcolo utilizzati**

Per la simulazione delle prestazioni dell'integrazione del processo SE – SMR a impianti di produzione di energia elettrica è stato utilizzato il software GS, acronimo di Gas – Steam Cycle Simulation Code, sviluppato dal Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano a partire dalla fine degli anni '80.

I calcoli relativi alla compressione del flusso di anidride carbonica catturata sono stati svolti impiegando il software commerciale Aspen Plus.

### **3.1.1 Il codice di calcolo GS**

Il codice, originariamente concepito per il calcolo di cicli termodinamici gas-vapore, è stato negli anni progressivamente esteso e potenziato per poter trattare sistemi complessi inclusivi di reattori chimici, unità trattamento gas, torri di saturazione, celle a combustibile, sezioni a vapore a più livelli di evaporazione con estrazione di acqua o vapore in più punti del ciclo, ecc. In tal modo il codice è diventato sufficientemente potente e flessibile per poter trattare in pratica qualsiasi impianto per la generazione di potenza da combustibili fossili.

#### **3.1.1.1 Componenti del sistema**

Il sistema da calcolare viene definito modularmente specificando tipo, caratteristiche e interconnessioni dei componenti.

Il numero totale dei componenti e dei flussi è limitato solo dalla memoria del computer e dal tempo di calcolo, che risulta tuttavia piuttosto ridotto con moderni PC, anche per sistemi molto complessi, che, nell'ampia esperienza acquisita, possono essere schematizzati con non più di 50–70 componenti e non più di 200–250 flussi.

I parametri di input, la modellizzazione e i risultati del calcolo dei vari componenti sono adeguati al tipo di componente, al fine di rendere disponibili i dati necessari per valutare le condizioni termodinamiche dei flussi entranti e uscenti.

Alcuni componenti, come il miscelatore e lo scambiatore di calore, sono in grado di variare la composizione chimica dei flussi uscenti in base ad un calcolo di equilibrio chimico (valutato con una procedura di minimizzazione

dell'energia libera di Gibbs). Il combustore opera invece nell'ipotesi di completa ossidazione del combustibile.

Nel modello di calcolo della turbina “zero-D” l'espansione é definita nel piano termodinamico ipotizzando una geometria e condizioni cinematiche molto semplificate. Nel modello “1-D” l'espansione nel piano termodinamico é calcolata sulla base di un progetto mono-dimensionale stadio per stadio che ricostruisce i dati di base (corde, passi, altezze di pala, diametri, ecc.) relativi alla geometria della macchina e ai triangoli delle velocità al diametro medio. In ambedue i casi viene comunque calcolato il fabbisogno di aria (o altro fluido) per il raffreddamento delle pale e gli effetti del suo miscelamento nel flusso principale, secondo un modello dettagliato che tiene conto dei parametri dimensionali provenienti dal calcolo citato, delle caratteristiche di scambio termico secondo diversi meccanismi (convezione, film, impingement), dei diversi livelli di tecnologia di raffreddamento utilizzati, delle perdite di carico del refrigerante e altro.

I componenti ciclo a vapore a recupero e ciclo a vapore convenzionale sono rappresentativi di una pluralità di componenti elementari. Per esempio, il ciclo a vapore a recupero include la caldaia a recupero (che può avere fino a tre livelli di evaporazione oltre al surriscaldamento), la turbina a vapore, il condensatore, le pompe di alimento, numerosi punti di possibile prelievo o introduzione di acqua/vapore. Il calcolo di tutta la sezione a vapore nell'ambito di un unico componente complesso, piuttosto che in una moltitudine di componenti semplici (quelli sopra elencati), comporta una serie di sostanziali vantaggi:

- semplifica radicalmente la definizione dell'input, per il quale sarebbe altrimenti necessario specificare la successione delle sezioni della caldaia (economizzatori, evaporatori, surriscaldatori, etc.) come una complessa serie di scambiatori di calore in serie e/o in parallelo, un dettaglio che per essere definito richiede a sua volta di effettuare una serie di bilanci termici.
- consente di calcolare la sezione a vapore con algoritmi ad hoc che, tenendo conto della specificità del ciclo a vapore, sono molto più efficienti dell'algoritmo adottato per la convergenza del calcolo di tutto l'impianto.
- scorpora le iterazioni per il calcolo della sezione a vapore dalle iterazioni per il calcolo di tutto il sistema, con positivi effetti sulla stabilità del calcolo.

### **3.1.1.2 Caratteristiche distintive del codice**

I punti di forza del codice risiedono nella capacità di prevedere in modo notevolmente accurato le prestazioni dei componenti-chiave del sistema termodinamico, riducendo al minimo gli input necessari per stimare le prestazioni complessive.

Tra le caratteristiche più significative ricordiamo in particolare le seguenti:

- I rendimenti delle turbomacchine (compressore ed espansore della turbina a gas, turbina del ciclo a vapore) sono calcolati con correlazioni che incorporano l'effetto scala (variazione delle prestazioni con la dimensione della macchina) e quello dei principali parametri operativi (portate volumetriche elaborate, salto entalpico, numero di giri, etc.), calibrate caso per caso con numerosi confronti con macchine reali. Non è quindi necessario che l'utente faccia ipotesi relative a tali rendimenti, la cui importanza è fondamentale per l'ottenimento di previsioni accurate circa le prestazioni del ciclo. Correlazioni simili sono anche disponibili per componenti meno critici, ma comunque importanti, come le macchine elettriche (motori e generatori) e le pompe.
- Il calcolo dell'espansore della turbina a gas tiene conto degli effetti del raffreddamento necessario per mantenere temperature accettabili delle pale esposte ai gas caldi. Il calcolo delle portate di raffreddamento é effettuato con un sofisticato modello che tiene conto delle proprietà termofisiche dei fluidi (oltre all'aria prelevata dal compressore, é possibile simulare gli effetti del raffreddamento con vapore o con miscele generiche di gas), della tecnologia di raffreddamento, del profilo di temperature lungo l'espansione, etc., come già accennato.
- La sequenza delle sezioni del generatore di vapore a recupero é automaticamente definita in modo di massimizzare la generazione di vapore ad alta pressione e la potenza generabile dal ciclo a vapore; a tal fine il codice provvede, se opportuno, a disporre più sezioni in parallelo per fare in modo che il profilo di temperatura dell'acqua e del vapore sia il più possibile aderente al profilo di temperatura dei gas.
- Il codice opera con miscele di gas ideali e solidi ideali, con l'eccezione di acqua e vapore che, laddove presente come unica specie chimica, viene trattato con le equazioni di stato delle 'Steam Properties in S.I. Units'. Le proprietà termodinamiche dei gas sono calcolate con i coefficienti delle classiche tabelle JANAF. Questa schematizzazione è perfettamente adeguata a trattare i processi che avvengono nei cicli combinati, ma per alcuni processi presenti negli impianti con cattura della CO<sub>2</sub> è necessario ricorrere ad altri metodi di calcolo per taluni processi che coinvolgono fluidi differenti dai gas ideali. Casi tipici sono la compressione e la liquefazione della CO<sub>2</sub>, che avviene in campo supercritico o comunque ad elevate pressioni ridotte, e i sistemi di assorbimento chimico o fisico della CO<sub>2</sub> con soluzioni organiche o ammine. Per questi processi si ricorre a codici commerciali, come Aspen Plus.

### **3.1.1.3 Convergenza e risultati**

Una volta definito il sistema da calcolare e verificata la coerenza delle caratteristiche dei componenti e delle interconnessioni, il programma calcola sequenzialmente i bilanci di massa, energia e specie atomiche per tutti i componenti dell'impianto fino alla convergenza delle condizioni termodinamiche nei punti del ciclo.

Una volta raggiunta la convergenza é possibile effettuare una completa analisi entropica, valutando la distruzione di exergia e di lavoro reversibile che ha luogo in ciascun componente.

#### **3.1.1.4 Limiti e campo di applicazione**

Il programma GS è stato impiegato per le più svariate applicazioni di generazione di potenza (cicli combinati, cicli misti gas–vapore (STIG, HAT, etc.), centrali di gassificazione di carbone, residui di raffineria o reflui industriali, cicli con rimozione di CO<sub>2</sub>, impianti a letto fluido di prima e di seconda generazione, centrali convenzionali e USC a vapore, termovalorizzatori di RSU, sistemi con fuel cells, impianti ibridi fuel cell / turbine a gas, cicli per centrali nucleari, accumulando una notevole casistica sulla base della quale sono stati arricchiti e perfezionati i modelli di calcolo dei componenti.

Vi sono quindi ampi precedenti e referenze (come decine di lavori scientifici pubblicati in prestigiose sedi internazionali) per ritenere del tutto soddisfacenti l'affidabilità e l'accuratezza delle previsioni generate dal codice. E' però opportuno tenere presente quanto segue:

- Il codice non include alcun modello di cinetica chimica né di fenomeni di trasporto (di calore, di quantità di moto, di massa), per cui esso non può fornire alcuna informazione circa l'evoluzione nel tempo delle condizioni di funzionamento del sistema in esame, che si assume essere sempre in regime stazionario.
- Il codice non è in grado di trattare gas reali, come già anticipato, con l'eccezione dell'acqua in tutte le zone del diagramma di stato.
- I calcoli effettuati sono di tipo “on–design”, ossia si suppone che tutti i componenti siano stati specificatamente progettati per funzionare alle condizioni calcolate.
- Le correlazioni che esprimono l'effetto della scala e dei più importanti parametri di progetto sulle prestazioni delle turbomacchine sono state calibrate in modo di riprodurre le prestazioni delle turbine a gas e dei cicli combinati di media-grande taglia di ultima generazione. L'estensione a macchine non convenzionali e/o non commerciali è lecita ma soggetta ovviamente a maggiore incertezza. Similmente, l'applicazione a tipologie di macchine non progettate con criteri di elevato rendimento (ad esempio per motivi di contenimento di costi) può portare a una sovrastima delle prestazioni.
- E' possibile l'ottimizzazione di uno o più parametri di processo al fine di massimizzare il rendimento. Tuttavia, quando le variabili indipendenti sono numerose, il tempo di calcolo può diventare molto elevato e i risultati non del tutto affidabili.

### **3.1.1.5 Assunzioni e calibrazione**

Per svolgere un calcolo di qualsiasi impianto è necessario introdurre alcune assunzioni che caratterizzano le modalità operative dei componenti utilizzati. Ad esempio, in un ciclo combinato sono particolarmente importanti le assunzioni relative ai rendimenti delle turbomacchine (compressore e turbina della turbina a gas, turbina a vapore), alle differenze di temperatura sotto cui operano gli scambiatori di calore, alle perdite di pressione, alle perdite termiche e altro. Tali assunzioni servono a completare i dati di funzionamento propri dell'impianto e sono altrettanto determinanti per le prestazioni del ciclo. Le assunzioni in GS vengono inizialmente stabilite in due modi:

- Mediante modelli interni al codice di calcolo, talvolta anche piuttosto complessi: ad esempio per la linea di espansione della turbina a vapore è previsto un calcolo in sequenza degli stadi, con una previsione del rendimento del singolo stadio in funzione di alcuni parametri adimensionali; lo stesso avviene per la turbina a gas, ulteriormente complicata dal modello che prevede le quantità di aria da utilizzare per il raffreddamento delle pale, l'espansione non adiabatica e i necessari miscelamenti.
- Mediante set di dati standard che rappresentano i valori più frequentemente utilizzati negli impianti, come nel caso dei  $\Delta T$  che si incontrano nelle caldaie a recupero, o delle perdite di carico, o dei rendimenti di macchine meno critiche (pompe o motori elettrici).

L'utente può comunque intervenire per correggere i modelli utilizzati dal programma, con coefficienti di calibrazione delle correlazioni o inserendo direttamente certi valori piuttosto che quelli standard. Ciò viene fatto soprattutto quando si ha un riferimento ben preciso (ad esempio un impianto specifico già esistente) di cui si vogliono ricostruire al meglio le prestazioni: questa fase viene chiamata "calibrazione" ed è essenziale in fase di validazione dei risultati del calcolo. Se a seguito di un'adeguata calibrazione di un impianto, si riescono a ricostruire con esattezza le prestazioni, si ottengono due risultati: si è certi della validità dei calcoli effettuati e della metodologia, inoltre si rendono affidabili anche i calcoli relativi a configurazioni impiantistiche che introducono delle variazioni sulle condizioni operative di alcuni componenti, le cui prestazioni saranno automaticamente adeguate alle nuove condizioni.

### **3.1.2 Il codice di calcolo Aspen Plus**

Come già evidenziato non è possibile utilizzare il codice GS per il calcolo relativo alla fase di compressione e liquefazione della portata di anidride carbonica catturata.

Occorre quindi utilizzare un software commerciale, in questo caso Aspen Plus, che considera il comportamento reale dei gas utilizzando il modello di Peng – Robinson.

Grazie ai modelli di compressione e liquefazione costruiti con Aspen è possibile ricavare i valori di potenza elettrica richiesta per questa fase e dunque la penalizzazione del rendimento dell'impianto.

## **3.2 Ciclo ibrido**

La prima configurazione impiantistica analizzata prevede l'utilizzo del syngas prodotto con il processo SE – SMR in un ciclo di potenza di tipo ibrido basato su una cella a combustibile ad ossidi solidi operante ad alta temperatura, bruciatore degli esausti anodici e catodici, turbina a gas e caldaia a recupero.

### **3.2.1 Schema di impianto e principali assunzioni**

Lo schema di impianto relativo al ciclo ibrido è rappresentato in fig. 3.1.

La portata di gas naturale viene prelevata dalla rete di distribuzione, subisce una prima aggiunta di vapore nel saturatore e viene pre – riscaldata fino a raggiungere la temperatura di 400 °C in uno scambiatore che raffredda un'opportuna frazione dei gas combusti in uscita dalla turbina a gas.

A seguito di tale pre – riscaldamento il gas naturale entra nel reformer a letto fluido insieme alla portata di vapore necessaria per raggiungere il rapporto steam to carbon stabilito.

Si rimanda inoltre il lettore al parte del Capitolo 4, dove viene riportata una serie di paragrafi sulle basi teoriche relative al funzionamento dei reattori a letto solido fluidizzato e una procedura di calcolo per il loro dimensionamento.

L'insieme delle reazioni di reforming e di carbonatazione risulta debolmente esotermico e, considerando l'apporto termico dei solidi provenienti dal calcinatore, per ottenere la temperatura in uscita dal reformer, assunta pari a 600 °C, è necessario asportare della potenza termica producendo vapore di alta pressione inviato poi ai surriscaldatori dell'HRSG.

La temperatura operativa del reattore di reforming viene fissata in modo da massimizzare la conversione dei reagenti e la cattura dell'anidride carbonica, è opportuno ricordare che per temperature troppo elevate la reazione di carbonatazione risulta sfavorita mentre per temperature basse può formarsi idrossido di calcio che sottrae vapore alla reazione di reforming.

Per il processo di reforming si considera un catalizzatore commerciale della Süd – Chemie Group, [50], costituito da una fase attiva in Ni supportata su allumina in percentuali rispettivamente pari al 15 % e all'85 % in massa.

La portata di syngas prodotto subisce un miscelamento con parte degli esausti anodici ricircolati con un eiettore per raggiungere la temperatura di ingresso all'anodo fissata pari a 800 °C.

Un pre – riscaldamento analogo interessa la portata d'aria aspirata dal compressore della turbina a gas e inviata al catodo della cella a combustibile: in questo caso è opportuno sfruttare il raffreddamento dei gas combusti nonostante quest'operazione determini una riduzione della temperatura di ingresso in

turbina e dunque un decadimento del rendimento della stessa. Collocare tale scambiatore vicino ai moduli della cella a combustibile consente infatti di ottenere un sistema più compatto evitare l'impiego di condotti di piping particolarmente critici in quanto interessati da portate di gas ad altissima temperatura.

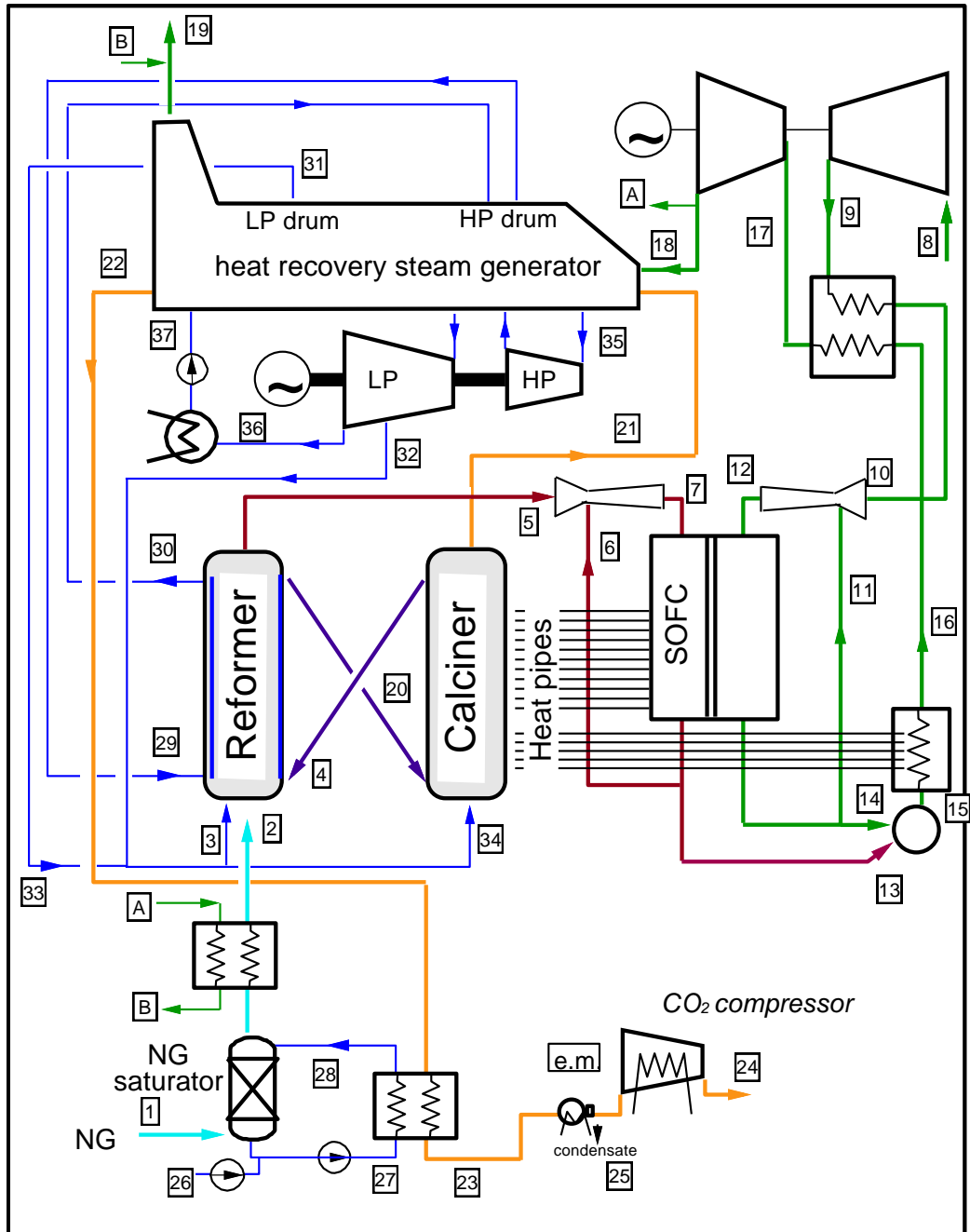


Figura 3.1. Ciclo ibrido con SE – SMR effettuato a 5 bar.

La cella a combustibile è caratterizzata da un fattore di utilizzo del combustibile pari all'80 % sul singolo passaggio, mentre considerando il ricircolo si arriva all'85 %: le specie combustibili presenti nella frazione di esausto anodico che non viene ricircolata è ossidata dalla portata in uscita dal catodo in un post – bruciatore.

La portata d'aria aspirata dal compressore della turbina a gas viene calcolata in modo da ottenere un valore non troppo elevato del fattore di utilizzo dell'ossigeno nella SOFC: fissando la frazione molare di ossigeno in ingresso al catodo al 15,5 % si ottiene un fattore di utilizzo dell'aria pari al 38,1 %, compatibile con i valori reperibili in letteratura.

Se si utilizzasse una portata maggiore il fattore di utilizzo dell'aria diminuirebbe ma si avrebbe una penalizzazione del potenziale della cella (e quindi del suo rendimento) in quanto occorrerebbe riscaldare una portata d'aria maggiore dalle condizioni di ingresso (i fissati 950 °C in uscita dall'eiettore) alla temperatura di funzionamento della SOFC.

Riducendo la portata aspirata dal compressore si otterrebbe un miglioramento del rendimento della cella a combustibile (il cui potenziale risulterebbe più elevato) ma si raggiungerebbero fattori di utilizzo dell'aria eccessivamente elevati con conseguente penalizzazione delle cinetiche.

Il raffreddamento della cella a combustibile, la cui temperatura operativa è fissata a 1100 °C, viene effettuato con un sistema di heat pipes che convogliano tale potenza termica al calcinatore per le operazioni di rigenerazione.

Gli heat pipes sono sistemi di scambio termico che sfruttano la continua transizione di fase del materiale in essi contenuto: la porzione “fredda” degli heat pipes sottrae calore al sistema a cui viene collegata facendo evaporare il liquido al suo interno. Il vapore raggiunge il lato “caldo” dell'heat pipes dove condensa cedendo potenza termica.

Nel caso in esame si considera possibile, secondo le informazioni rese note da [48], utilizzare sodio a bassa pressione che evapora sottraendo calore ai moduli della SOFC e alla portata di gas combusti in uscita dal post – combustore e successivamente condensa cedendo calore latente di transizione al calcinatore.

Per garantire una ragionevole differenza di temperatura ad entrambe le “estremità” degli heat pipes si assume che la temperatura del sodio in transizione di fase sia pari a 1000 °C, valore compreso nel range di temperature degli heat pipes a sodio, funzionanti tra i 600 °C e i 1200 °C, come reperibile in [48].

I gas combusti vengono raffreddati da altri heat pipes e la potenza termica asportata integra quella derivante dal raffreddamento della SOFC.

La temperatura in 16 deve essere il più bassa possibile compatibilmente con due aspetti: occorre garantire un  $\Delta T$  minimo nello scambiatore con il sistema di heat pipes e la temperatura di ingresso nell'HRSG deve essere sufficiente per ottenere in bassa pressione il vapore necessario per alimentare il reformer e il calcinatore. Il secondo di questi due fattori risulta il più restrittivo e la temperatura in uscita dallo scambiatore è stata posta pari a 1120 °C.



A seguito dell'espansione in turbina la portata di gas combustibili viene suddivisa in una frazione inviata allo scambiatore che pre – riscalda il gas naturale in uscita dal saturatore mentre la rimanente portata viene alimentata nella caldaia a recupero (a tre livelli di pressione con ri – surriscaldamento).

In parallelo all'HRSG viene raffreddata la portata di CO<sub>2</sub> e vapore proveniente dal calcinatore; a valle della caldaia a recupero tale flusso viene ulteriormente raffreddato nello scambiatore che riscalda l'acqua inviata al saturatore e in seguito inviato alla sezione di compressione, in cui si impiega un compressore interrefrigerato costituito da 4 stadi con rapporto di compressione costante, e liquefazione, i cui parametri più significativi sono riportati in tabella 3.1.

Tabella 3.1. Principali parametri operativi relativi alla sezione di compressione e liquefazione della CO<sub>2</sub>.

Pressione di uscita dall'ultimo compressore	90	bar
Pressione di uscita pompa	150	bar
Rendimento isentropico compressori	82	%
Rendimento elettro - meccanico compressori	94	%
Rendimento isentropico pompa	75	%
Rendimento elettro - meccanico pompa	90	%

La portata di solidi viene calcolata in modo da ottenere una conversione dell'ossido di calcio pari al 20 % su base molare, valore compatibile con quanto ottenuto nei test multi ciclo relativi ai sorbenti naturali.

Per i ricircoli di anodo e catodo, caratterizzati da temperature particolarmente alte, occorre impiegare due eiettori: si tratta di sistemi in cui il “pumping effect” viene ottenuto grazie alla caduta di pressione di una delle due portate da miscelare e non da parti in movimento (come ad esempio avviene nei compressori). Il funzionamento di tali eiettori e le modalità di calcolo ad essi relativi sono analizzati con maggiore dettaglio nel paragrafo 3.2.1.1.

Il calcinatore viene fluidizzato da una portata di vapore spillata a 5 bar (a meno delle perdite di carico) dalla turbina a vapore dell'HRSC. Oltre a fluidizzare le particelle solide, questa portata di vapore è necessaria per effettuare una diluizione della CO<sub>2</sub> rilasciata durante la calcinazione: infatti, fissata la temperatura di rigenerazione a 900 °C in quanto tale valore risulta compatibile con le condizioni di funzionamento degli heat pipes, bisogna imporre che la pressione parziale dell'anidride carbonica risulti non superiore alla pressione di equilibrio relativa alle reazioni di calcinazione – carbonatazione affinché la rigenerazione (si assume che sia completa) proceda nel verso desiderato.

Tale pressione di equilibrio è funzione della temperatura del sistema reagente, come evidenziato in [51], e ricavabile dalla seguente correlazione:

$$p_{CO_2,Eq} = 10^{7,079 - \frac{8308}{T}} \quad [atm] \quad (3.1)$$

In cui “T” è la temperatura assoluta a cui si trova il sistema reagente.

Come già accennato, parte della potenza termica necessaria per le operazioni di calcinazione del sorbente viene resa disponibile dal raffreddamento della SOFC il cui potenziale (e quindi il cui rendimento) viene ridotto, grazie all’innalzamento della densità di corrente, fino a quando non si ottiene il valore di potenza termica che, integrata con quella fornita dal raffreddamento dei gas combusti a valle del post – bruciatore, consente la completa rigenerazione del carbonato di calcio.

Il codice di calcolo GS fissa quindi un valore iniziale di potenziale di cella che subisce delle variazioni al procedere delle iterazioni, mentre non interviene sul valore di densità di corrente che, non viene calcolato.

Tale parametro è tuttavia estremamente rilevante per conoscere la superficie di cella necessaria: il paragrafo 3.2.1.2 contiene un modello di calcolo della superficie di cella.

### 3.2.1.1 Condizioni di funzionamento degli eiettori

Come già accennato, in un eiettore si ottiene il miscelamento di due correnti gassose senza dover ricorrere all’impiego di componenti dotati di parti in movimento (come ad esempio un compressore assiale).

La sezione di un comune eiettore è rappresentata in figura 3.2.

Il flusso “motore” entra nell’eiettore dal condotto “A” e incontra nell’ugello “2” una diminuzione della sezione di passaggio: in questa sezione la pressione statica diminuisce mentre la velocità aumenta.

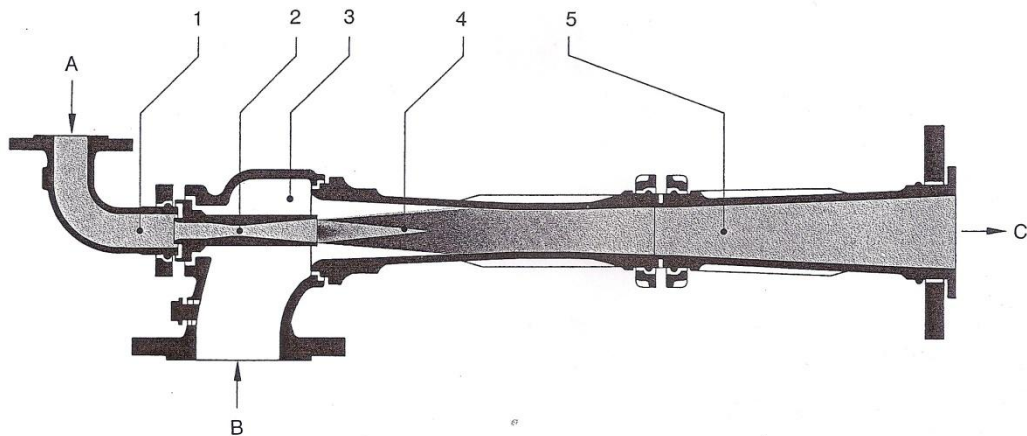


Figura 3.2. Sezione di un generico eiettore, [39].

In questa sezione (indicata con il numero “4”) il flusso entrante in “B” viene trascinato all’interno dell’eiettore e si miscela con il flusso motrice. La portata risultante incontra una sezione divergente (indicata in figura con “5”) in cui

perde velocità e riacquista pressione, fino a raggiungere la pressione di uscita “ $p_d$ ”.

Nel caso dell’impianto analizzato i flussi motori, dotati di pressioni maggiori, sono la portata di syngas in uscita dal reformer e la portata d’aria in uscita dal compressore della turbina a gas (lato anodico e catodico rispettivamente).

- Lato anodico

La pressione del syngas è un dato noto in quanto viene fissata la pressione di reforming e si conoscono le perdite di carico del sistema di cicloni a valle del reformer.

Il flusso trascinato, caratterizzato dalla pressione “ $p_s$ ” è invece costituito dalla portata di esausto anodico ricircolata in modo da garantire, a seguito del miscelamento, la temperatura di ingresso prestabilita.

Poiché la pressione in ingresso alla SOFC coincide con la pressione a valle dell’eiettore, fissate le perdite di carico relative alla cella pari al 2 % si può scrivere:

$$\frac{p_d}{p_s} = 1,02 \quad (3.2)$$

In [39] è riportato un grafico che consente di ricavare il valore di  $p_s$  è relativo ad un eiettore che opera con aria alla temperatura di riferimento di 20 °C. Per poterlo usare con il syngas occorre calcolare la portata relativa che si ha nella sezione di ingresso di ingresso del flusso trascinato e correggerla opportunamente:

$$\frac{1}{\mu_x} = \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_{tr}} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_x} \cdot K ; K = \sqrt{\frac{R_s \cdot T_s}{287 \frac{J}{kg \cdot K} \cdot 293 K}} \quad (3.4)$$

Utilizzando i valori di  $\frac{p_d}{p_s}$  e  $\frac{1}{\mu}$  si ricava la  $p_s$  e dunque le perdite di carico dovute all’eiettore.

Con “ $R_s$ ” viene indicata la costante dei gas relativa al syngas (o, più in generale alla miscela gassosa elaborata dall’eiettore) mentre con “ $T_s$ ” la sua temperatura in Kelvin.

- Lato catodico

Si procede in modo analogo, fissando questa volta la pressione  $p_s$  pari a quella ricavata per l’anodo. Ricavato il valori di  $\frac{1}{\mu}$ , dal grafico si risale al  $p_{tr}$ , ossia il valore di pressione che deve avere la portata proveniente dal compressore della turbina a gas. Note le perdite di carico introdotte dal filtro di aspirazione a monte del compressore (tale valore è poco minore dell’1 %) si ricava quindi in

valore del rapporto di compressione che caratterizza il compressore della turbina a gas.

### 3.2.1.2 Modello di calcolo per la superficie della cella a combustibile

Le condizioni di funzionamento di una generica cella a combustibile possono essere descritte univocamente dall'intensità di corrente prodotta e dalla differenza di potenziale.

La relazione che lega tra loro questi due parametri è nota come curva di funzionamento della cella a combustibile ed è influenzata dalle condizioni di funzionamento quali temperatura, pressione e composizione delle portate anodiche e catodiche in ingresso e in uscita.

Come descritto in precedenza, la differenza di potenziale delle SOFC presenti negli schemi di impianto analizzati viene fatta variare fino a quando la potenza termica asportata dalla cella è sufficiente (una volta sommata a quella estratta dal flusso dei gas combusti a valle del post bruciatore) per la completa rigenerazione del sorbente nel calcinatore.

A tale valore di differenza di potenziale corrisponde dunque una certa intensità di corrente e quindi, nota la potenza elettrica erogata dalla cella, una superficie della SOFC:

$$W_{EL,SOFC} = V \cdot i \cdot S_{SOFC} \quad (3.5)$$

Il modello di calcolo di tale superficie, sviluppato utilizzando il software Microsoft Excel, considerando la curva caratteristica di una SOFC Siemens Westinghouse di tipo AES (Air Electrode – Supported, diametro 1,56 cm e lunghezza attiva pari a 50 cm, è opportuno sottolineare che tale cella non viene utilizzata nelle simulazioni impiantistiche riportate in questo capitolo ma è stata scelta per lo sviluppo del modello riportato in questo paragrafo in quanto le sue condizioni di funzionamento, rispetto ai dati reperibili in [40], risultano il più simili a quelle della SOFC ipotizzata negli schemi di impianto), alimentata con una miscela di idrogeno e vapore (lato anodo) e aria (lato catodo) operante nelle seguenti condizioni:

Tabella 3.2. Principali parametri operativi della SOFC di riferimento, [40].

Temperatura di funzionamento	1000	°C
Pressione operativa	1,01325	bar
Utilizzazione del combustibile	85	%
Utilizzazione dell'aria	25	%

Le composizioni dei flussi anodici e catodici sono riportati in tabella 3.3.

Tabella 3.3. Composizione molare delle portate anodiche e catodiche relative alla SOFC di riferimento.

	Frazioni Molari, [%]					
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Ar
Ingresso Anodo	89,0	11,0				
Uscita Anodo	13,35	86,65				
Ingresso Catodo		1,034	20,733	77,282	0,03	0,92
Uscita Catodo		1,091	16,4	81,507	0,031	0,971

I punti di funzionamento forniti in [40] vengono interpolati utilizzando un polinomio di grado 3.

La funzione interpolante è la seguente (caratterizzata da un valore di  $R^2 = 0,9972$ ):

$$V = 1,036 \cdot 10^{-10} \cdot i^3 - 7,1595 \cdot 10^{-7} \cdot i^2 + 7,377 \cdot 10^{-5} \cdot i + 0,745 \quad (3.6)$$

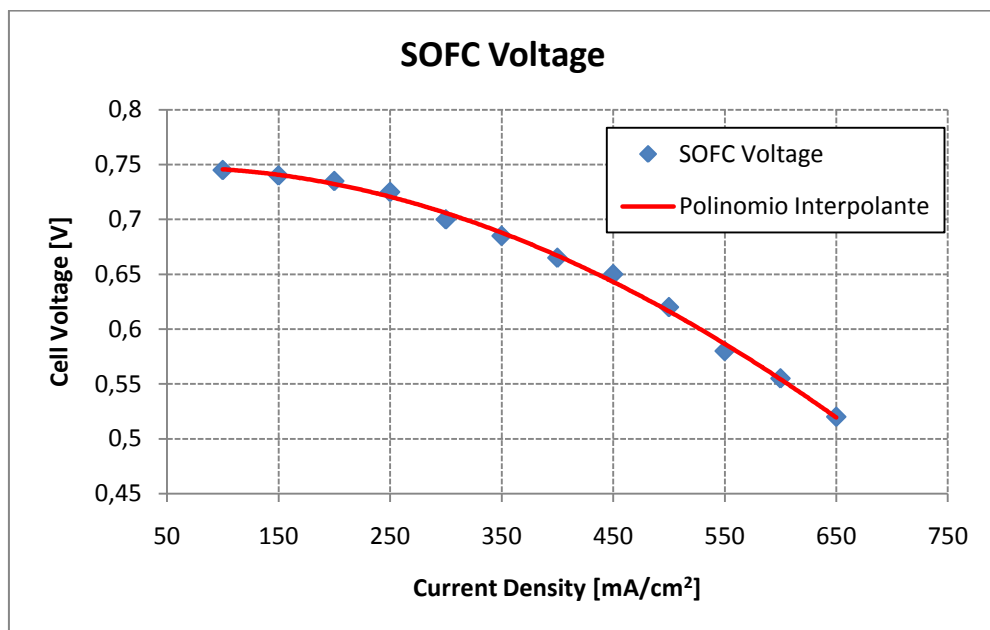


Figura 3.3. Punti di funzionamento della SOFC di riferimento, [40], e loro interpolazione.

Le celle a combustibile presenti negli impianti SE – SMR simulati operano tuttavia in condizioni differenti rispetto al caso appena descritto e occorre quindi correggere i coefficienti dell'equazione (3.2) utilizzando le seguenti correlazioni, riportate da [40]:

$$\Delta V_{Pressure} = 59 \cdot \log \frac{P}{P_{Rif}} \quad [mV] \quad (3.7)$$

$$\Delta V_{Temperature} = 0,001882 \cdot (T - T_{Rif}) \cdot i \quad [mV] \quad (3.8)$$

$$\Delta V_{Cathode} = 92 \cdot \log \frac{\bar{P}_{O_2}}{\bar{P}_{O_2,rif}} \quad [mV] \quad (3.9)$$

$$\Delta V_{Anode} = 172 \cdot \log \frac{\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{H_2O}}{\left( \bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{H_2O} \right)_{Rif}} \quad [mV] \quad (3.10)$$

Con “i” si viene indicata la densità di corrente in mA/cm<sup>2</sup>, con “P” la pressione totale in bar (a causa delle perdite di carico che interessano la cella si considera il valore medio tra ingresso e uscita), con “T” la temperatura di funzionamento e con “ $\bar{P}_n$ ” la pressione parziale media del componente n – esimo.

L’equazione corretta consente di ricavare, attraverso una procedura di calcolo iterativa, il valore di densità di corrente relativo alla differenza di potenziale che caratterizza la SOFC dell’impianto SE – SMR. Nota la potenza elettrica si ricava dunque la superficie di cella necessaria:

$$S_{SOFC} = \frac{W_{EL,SOFC}}{V \cdot i} \quad (3.11)$$

### 3.2.2 Analisi dei risultati ottenuti

Il file di output di GS consente di risalire alle condizioni termodinamiche e alle composizioni molari di ognuno dei flussi materiali definiti nel file di input; con riferimento alla figura 3.1, nella tabella 3.4 (pagine 113 e 114) vengono riportate le suddette informazioni.

Le informazioni circa i principali dati di input e risultati della simulazione dell’impianto di SE – SMR con ciclo ibrido e SOFC sono riportati nelle tabelle 3.5 e 3.6

Tabella 3.5. Principali assunzioni relative al ciclo SE – SMR a 5 bar.

ASSUNZIONI DI CALCOLO		
Portata di gas naturale in ingresso	10,00	kg/s
Composizione molare gas naturale	89,00	% CH <sub>4</sub>
	7,00	% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
	1,00	% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
	0,10	% C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
	2,00	% CO <sub>2</sub>
	0,90	% N <sub>2</sub>
Lower Heating Value	46,48	MJ/kg
Emissioni specifiche legate al gas naturale	2,65	kg CO <sub>2</sub> / kg GN
Potenza termica in ingresso come LHV	464,75	MW
REFORMER E CALCINATORE		
Steam to Carbon ratio	3,5	
Temperatura di reforming	600,00	°C
Pressione di reforming	5,00	bar
Temperatura di pre - riscaldamento GN	400,00	°C
Temperatura del vapore inviato al reformer	295,30	°C
Conversione CaO (molare)	20,00	%
Temperatura di rigenerazione	900,00	°C
Pressione di rigenerazione	5,00	°C
Minimo ΔT nel calcinatore	100,00	°C
FUEL CELL		
Pressione di funzionamento	3,35	bar
Temperatura operativa	1100,00	°C
Fattore di utilizzo del combustibile	85,00	%
Concentrazione molare O <sub>2</sub> ingresso catodo	15,5	%
Temperatura di ingresso anodo	800,00	°C
Temperatura di ingresso catodo	950,00	°C
Temperatura di uscita anodo e catodo	1100,00	°C
Perdite di carico SOFC	2,00	%
Efficienza conversione DC/AC	95,00	%
TURBINA A GAS		
Rapporto di compressione	4,26	
Rapporto di espansione	2,88	
Rendimento politropico	92,50	%
Rendimento organico	99,70	%

Tabella 3.5. (Continua) Principali assunzioni relative al ciclo SE – SMR a 5 bar.

HRSC		
Numero livelli caldaia a recupero	3 + RH	
Pressione dei singoli livelli	130,00	bar
	36,00	bar
	5,00	bar
$\Delta T$ Approach Point	25,00	$^{\circ}C$
$\Delta T$ Pinch Point	8,00	$^{\circ}C$
$\Delta T$ Sub Cooling	5,00	$^{\circ}C$
Perdite di carico nei surriscaldatori	8,00	%
Perdite di carico negli economizzatori	25,00	%
Perdite di carico lato gas	3,00	%
Perdite termiche caldaia a recupero	1,25	%

Tabella 3.6. Risultati relativi alla simulazione del ciclo SE – SMR a 5 bar.

RISULTATI - REFORMER E CALCINATORE		
Portata di vapore al reformer	26,19	kg/s
Portata di vapore al rigeneratore	30,64	kg/s
Potenza termica reformer (out)	13,74	MW
Potenza termica rigeneratore (in)	188,75	MW
Portata di solidi riciccolati	169,35	kg/s
Diametro reformer	7,98	m
Diametro rigeneratore	15,07	m
Conversione gas naturale	88,93	%
EIETTORI		
$\Delta p$ eiettore anodo	33,00	%
$\Delta p$ eiettore catodo	20,00	%
FUEL CELL		
Potenziale di cella	0,55	V
Corrente totale	3,63E+08	A
Densità di corrente	781,37	mA/cm <sup>2</sup>
Superficie	46506,48	m <sup>2</sup>
Potenza termica ceduta agli heat pipes	115,17	MW



Tabella 3.6. (Continua) Risultati relativi alla simulazione del ciclo SE – SMR a 5 bar.

TURBINA A GAS		
Portata d'aria in ingresso al compressore	245,77	kg/s
Portata di gas combustibili in ingresso turbina	268,24	kg/s
Turbine Inlet Temperature (TIT)	696,70	°C
Turbine Outlet Temperature (TOT)	506,70	°C
HRSC		
Vapore di alta pressione prodotto	36,10	kg/s
Vapore di media pressione prodotto	5,47	kg/s
Vapore di bassa pressione prodotto	5,62	kg/s
Temperatura di ingresso gas combustibili	508,36	°C
Temperatura di uscita gas combustibili	58,03	°C
Temperatura di ingresso CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	900,00	°C
Temperatura di uscita CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	140,50	°C
SEZIONE DI COMPRESSIONE CO <sub>2</sub>		
Portata di CO <sub>2</sub> catturata	23,63	kg/s
Lavoro specifico compressione CO <sub>2</sub>	227,58	kJ/kg
POTENZE ELETTRICHE E RENDIMENTI		
Potenza elettrica SOFC	200,59	MW
Potenza elettrica turbina a gas	25,76	MW
Potenza elettrica HRSC	43,10	MW
Potenza elettrica sezione di compressione	-5,38	MW
Potenza elettrica altri ausiliari	-0,04	MW
Potenza elettrica netta impianto	264,03	MW
Rendimento elettrico netto	56,81	%
Emissioni specifiche CO <sub>2</sub>	38,84	g/kWh
Carbon Capture Ratio	89,24	%

Per calcolare la percentuale di cattura si valutano le emissioni specifiche al chilogrammo di gas naturale in ingresso:

$$e_{CO_2} = (x_{CH_4} + 2x_{C_2H_6} + 3x_{C_3H_8} + 4x_{C_4H_{10}} + x_{CO_2}) \cdot \frac{MM_{CO_2}}{MM_{G.N.}} \quad (3.12)$$

Da utilizzare per il calcolo del Carbon Capture Ratio:

$$CCR = \frac{\dot{m}_{CO_2, catturata}}{\dot{m}_{G.N.} \cdot e_{CO_2}} \quad (3.13)$$

Mentre, per il calcolo della conversione del gas naturale si valuta il rapporto tra la portata molare di idrogeno in uscita dal reformer e la portata molare teorica relativa alla composizione del gas naturale e ricavabile utilizzando la (3.14):

$$\dot{M}_{H_2,Teorica} = \dot{M}_{GN} \cdot (4x_{CH_4} + 7x_{C_2H_6} + 10x_{C_3H_8} + 13x_{C_4H_{10}}) \quad (3.14)$$

### 3.2.3 Analisi di sensitività

Uno dei parametri che influenza in misura determinante le prestazioni del ciclo considerato, sia in termini di rendimento elettrico che di percentuale di cattura dell'anidride carbonica, è il rapporto steam to carbon con cui viene effettuato il reforming.

Attraverso l'analisi di sensitività effettuata si modifica tale rapporto considerando un range variabile da 3 a 4 (si ricorda che il caso di riferimento è relativo ad un S/C pari a 3,5).

Tali variazioni modificano la composizione del syngas prodotto, le modalità di funzionamento degli eiettori e quindi, a pari pressione di reforming, la pressione operativa della cella a combustibile che viene quindi ricalcolata in ogni caso.

Inoltre occorre valutare se la temperatura dei gas combusti (derivanti dalla combustione degli esausti anodico e catodico) in ingresso all'HRSG sia sufficiente per garantire la portata di vapore necessaria per le operazioni di reforming e rigenerazione. Si osserva che tale temperatura può essere minimizzata (compatibilmente con quanto richiesto dalla modalità di funzionamento delle heat pipes) per rapporti S/C pari a 3 e 3,25 mentre occorre innalzarla per valori maggiori.

I risultati più significativi dell'analisi di sensitività effettuata sono riportati nella tabella sottostante:

Tabella 3.7. Principali risultati analisi di sensitività del ciclo ibrido con SE – SMR a 5 bar.

	S/C Reformer				
	3	3,25	3,5	3,75	4
Conversione Gas Naturale, %	83,81	86,61	88,93	90,83	92,33
Potenza termica al calcinatore, MW	178,31	184,03	188,75	192,59	195,71
Diametro reattore di reforming, m	7,55	7,77	7,98	8,18	8,38
Diametro reattore di calcinazione, m	14,65	14,88	15,07	15,22	15,35
Pressione ingresso SOFC, bar	3,15	3,25	3,35	3,4	3,45
Potenziale SOFC, V	0,602	0,587	0,552	0,527	0,481
Potenza elettrica SOFC, MW	218,72	213,37	200,59	191,88	175,21
Corrente SOFC, A	3,63E+08	3,63E+08	3,63E+08	3,64E+08	3,64E+08
Densità di corrente, mA/cm <sup>2</sup>	707,65	729,39	781,37	813,54	873,87
Superficie SOFC, m <sup>2</sup>	51342,08	49835,11	46506,48	44754,86	41683,77

Tabella 3.7. (Continua) Principali risultati analisi di sensitività del ciclo ibrido con SE – SMR a 5 bar.

	S/C Reformer				
	3	3,25	3,5	3,75	4
Potenza elettrica turbina a gas, MW	19,81	21,99	25,76	27,69	32,75
Potenza elettrica ciclo a recupero, MW	41,34	40,69	43,1	44,51	48,44
Altri ausiliari, MW	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04	-0,04
CO <sub>2</sub> catturata, kg/s	22,33	23,045	23,634	24,113	24,5
Potenza elettrica compressione CO <sub>2</sub> , MW	-5,08	-5,24	-5,38	-5,49	-5,58
Potenza elettrica netta, MW	274,75	270,77	264,03	258,55	250,78
Rendimento netto impianto, %	59,12	58,26	56,81	55,63	53,96
CCR, %	84,32	87,02	89,24	91,05	92,51
Emissioni specifiche impianto, g/kWh	54,41	45,70	38,84	32,99	28,46

A pari temperatura di reforming, all'aumentare del rapporto S/C le reazioni di steam reforming e di WGS risultano favorite: si ottiene una più completa conversione del gas naturale in ingresso e si raggiungono quindi valori più elevati di cattura dell'anidride carbonica.

Questo risultato positivo si paga con una penalizzazione del rendimento elettrico netto dell'impianto: catturando una maggiore quantità di CO<sub>2</sub> occorre rigenerare una portata di solidi maggiore (si ipotizza di mantenere costante la conversione molare dell'ossido di calcio al 20 %) e quindi fornire più potenza termica al rigeneratore.

La SOFC dovrà ridurre il potenziale di funzionamento e di conseguenza diminuirà il suo rendimento e la potenza elettrica erogata.

Occorre inoltre estrarre una quantità maggiore di vapore dalla turbina poiché sia il reformer (per raggiungere il rapporto S/C desiderato) sia il calcinatore (per garantire la corretta diluizione del flusso di anidride carbonica rilasciata durante la rigenerazione) richiederanno portate maggiori di vapore.

L'andamento appena descritto è facilmente visualizzabile nel grafico riportato in figura 3.4.

Considerando costanti la velocità di ingresso dei reagenti nel reformer e il tempo di residenza dei solidi nel calcinatore (per i dettagli relativi al dimensionamento si rimanda al capitolo 4) si nota come i diametri dei suddetti reattori subiscano un incremento all'aumentare del rapporto S/C scelto.

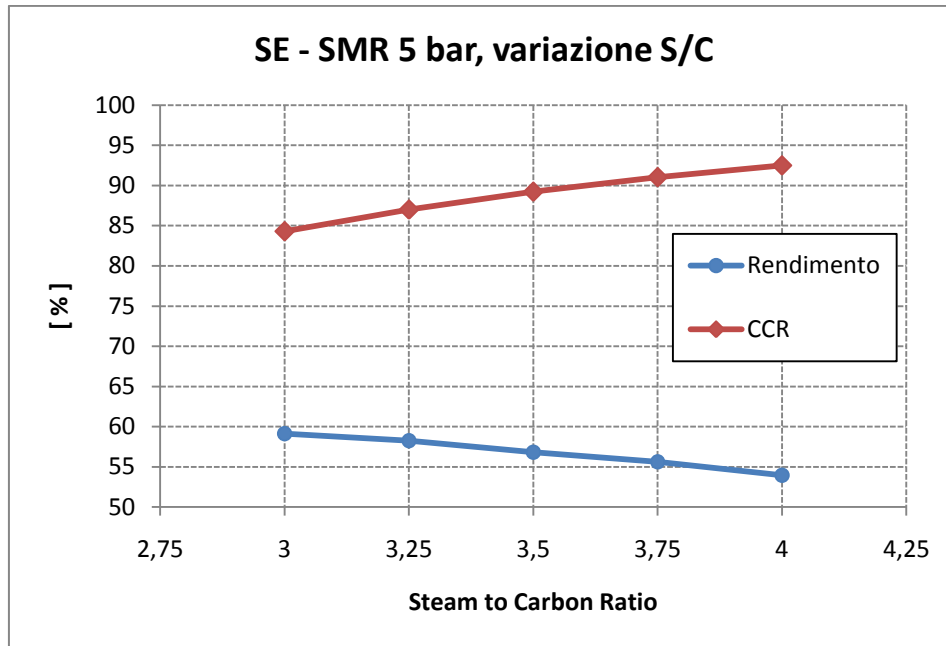


Figura 3.4. Ciclo SE – SMR 5 bar, andamento del rendimento elettrico netto e del Carbon Capture Ratio al variare del rapporto S/C.

Un altro parametro su cui è possibile condurre un'analisi di sensitività è la conversione dell'ossido di calcio: come già evidenziato tale proprietà del sorbente impiegato subisce generalmente un decadimento all'aumentare del numero di cicli di carbonatazione e rigenerazione per poi assestarsi su un valore asintotico.

Il modello di calcolo consente di variare la portata di solidi circolanti tra i reattori in modo da ottenere la percentuale di conversione desiderata.

Si osserva tuttavia che per valori superiori al 20 % il reformer non è in grado di operare in condizioni auto termiche ma risulta necessario fornire calore ad alta temperatura per garantire il raggiungimento della temperatura operativa scelta.

Considerando valori di conversione inferiori alla percentuale scelta per la simulazione si assisterà ad un incremento della portata di solidi circolante e quindi ad uno scadimento delle prestazioni dell'impianto (il calcinatore richiederebbe una potenza termica più elevata per la rigenerazione).

La soglia di conversione del 20 % risulta ottimistica se si considerano i risultati delle prove multi – ciclo effettuate in [47] ma può essere considerata come raggiungibile nel breve – medio termine grazie alle ricerche in corso sui sorbenti di tipo sintetico.

È infine importante sottolineare come, all'aumentare del rapporto S/C e al ridursi del potenziale di funzionamento della cella a combustibile, si assista ad un aumento della densità di corrente e ad una riduzione della superficie di cella.

### **3.3 Ciclo con SOFC atmosferica**

#### **3.3.1 Schema di impianto e principali assunzioni**

La seconda configurazione impiantistica studiata è una variante del ciclo ibrido appena discusso e prevede l'utilizzo di una cella a combustibile ad ossidi solidi operante ad una pressione poco più elevata rispetto a quella atmosferica. Lo schema di impianto è riportato in figura 3.5.

Il gas naturale prelevato dalla rete di distribuzione viene preriscaldato fino a raggiungere i 400 °C e inviato al reattore di reforming insieme alla portata di vapore necessaria al raggiungimento del rapporto S/C desiderato.

Poiché il reforming viene effettuato ad una pressione poco superiore a quella atmosferica (il syngas deve vincere le perdite di carico relative ai componenti dell'impianto interessati dal suo passaggio per arrivare in condizioni di pressione atmosferica in uscita dalla caldaia a recupero) è possibile ridurre sia la temperatura di uscita sia il rapporto steam to carbon senza penalizzare la conversione del gas naturale.

Per il caso di riferimento si è fissato pari a 3 il rapporto S/C e pari a 550 °C la temperatura di reforming.

A causa della bassa pressione del syngas non è possibile utilizzare un eiettore per pre – riscaldare la portata anodica: in uno scambiatore gli esausti anodici cedono calore al syngas prima di essere inviati al combustore.

Una volta fissata la pressione di ingresso della SOFC, calcolata per ottenere condizioni atmosferiche all'uscita della caldaia a recupero, la temperatura dell'aria in ingresso al catodo e la quantità minima di ossigeno in essa contenuta è possibile calcolare le perdite di carico introdotte dall'eiettore utilizzato e ricavare quindi il rapporto di compressione.

La portata di vapore inviata al rigeneratore è necessaria per fluidizzare il letto e contribuisce a ridurre la pressione parziale dell'anidride carbonica rilasciata durante la calcinazione, rendendo possibile ridurre di 25 °C la temperatura di rigenerazione (ora effettuata a 875 °C).

In questo caso la sezione di compressione utilizza un compressore a 5 stadi con rapporto di compressione costante tra gli stadi. I parametri più significativi relativi alla sezione di compressione dell'anidride carbonica sono riportati in tabella 3.1.

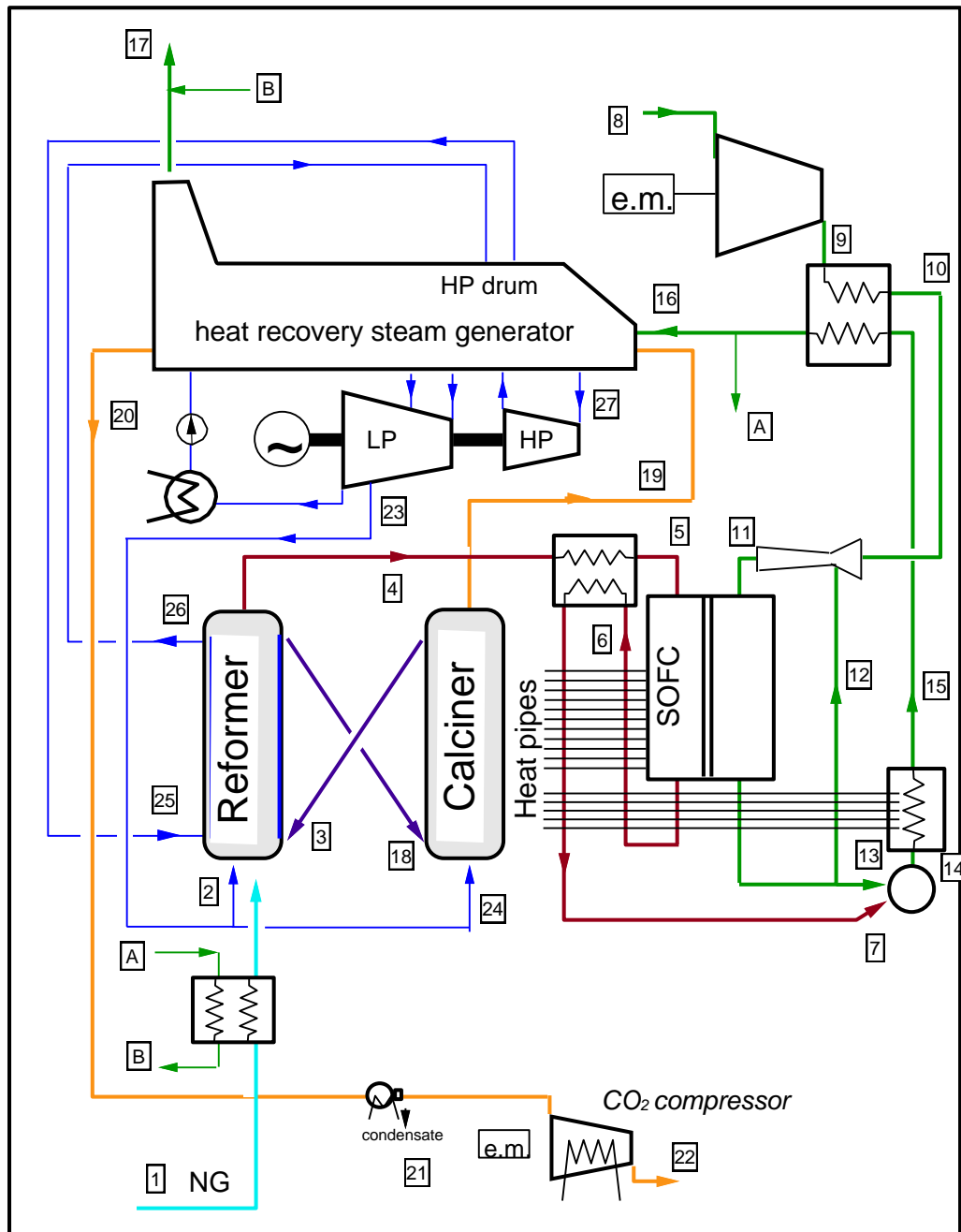


Figura 3.5. Ciclo con SE – SMR effettuato a 1,19 bar.

### 3.3.2 Analisi dei risultati ottenuti

Con riferimento alla figura 3.5, nella tabella 3.8 (pagine 115 e 116) sono riportate le condizioni termodinamiche e le composizioni molari dei flussi più significativi.

Le informazioni circa i principali dati di input e risultati della simulazione dell'impianto di SE – SMR con SOFC atmosferica sono invece riportati in tabella 3.9 e 3.10.

Tabella 3.9. Principali assunzioni relative al ciclo SE – SMR atmosferico.

ASSUNZIONI DI CALCOLO		
Portata di gas naturale in ingresso	10	kg/s
Composizione molare gas naturale	89	% CH <sub>4</sub>
	7	% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
	1	% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
	0,1	% C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
	2	% CO <sub>2</sub>
	0,9	% N <sub>2</sub>
Lower Heating Value	46,48	MJ/kg
Emissioni specifiche legate al gas naturale	2,65	kg CO <sub>2</sub> / kg GN
Potenza termica in ingresso come LHV	464,75	MW
REFORMER E CALCINATORE		
Steam to Carbon ratio	3	
Temperatura di reforming	550	°C
Pressione di reforming	1,19	bar
Temperatura di pre - riscaldamento GN	400	°C
Temperatura del vapore inviato al reformer	176,5	°C
Conversione CaO (molare)	20	%
Temperatura di rigenerazione	875	°C
Pressione di rigenerazione	1,19	°C
Minimo ΔT nel calcinatore	100	°C
FUEL CELL		
Pressione di funzionamento	1,16	bar
Temperatura operativa	1100	°C
Fattore di utilizzo del combustibile	85	%
Concentrazione molare O <sub>2</sub> ingresso al catodo	15,5	%
Temperatura di ingresso anodo	800	°C
Temperatura di ingresso catodo	950	°C
Temperatura di uscita anodo e catodo	1100	°C
Perdite di carico SOFC	2	%
Efficienza conversione DC/AC	95	%
COMPRESSORE		
Rapporto di compressione	1,42	
Rendimento politropico	90,5	%
Rendimento organico	99,7	%

Tabella 3.9. (Continua) Principali assunzioni relative al ciclo SE – SMR atmosferico.

HRSC		
Numero livelli caldaia a recupero	3 + RH	
Pressione dei singoli livelli	130	bar
	36	bar
	5	bar
$\Delta T$ Approach Point	25	$^{\circ}C$
$\Delta T$ Pinch Point	8	$^{\circ}C$
$\Delta T$ Sub Cooling	5	$^{\circ}C$
Perdite di carico lato gas	3	%
Perdite di carico nei surriscaldatori	8,00	%
Perdite di carico negli economizzatori	25,00	%

Tabella 3.10. Risultati relativi alla simulazione del ciclo SE – SMR atmosferico.

RISULTATI - REFORMER E CALCINATORE		
Portata di vapore al reformer	32,523	kg/s
Portata di vapore al rigeneratore	8,0931	kg/s
Potenza termica reformer (out)	19,255	MW
Potenza termica rigeneratore (in)	162,75	MW
Portata di solidi riciccolati	174,68	kg/s
Diametro reformer	14,03	m
Diametro rigeneratore	15,32	m
Conversione gas naturale	91,82	%
EIETTORI		
$\Delta p$ eiettore catodo	20	%
FUEL CELL		
Potenziale di cella	0,723	V
Corrente totale	3,39E+08	A
Densità di corrente	380,83	mA/cm <sup>2</sup>
Superficie	88933,65	m <sup>2</sup>
Potenza termica ceduta agli heat pipes	71,614	MW
COMPRESSORE		
Portata d'aria in ingresso al compressore	245,77	kg/s



Tabella 3.10. (Continua) Risultati relativi alla simulazione del ciclo SE – SMR atmosferico.

HRSC		
Vapore di alta pressione prodotto	27,97	kg/s
Vapore di media pressione prodotto	3,97	kg/s
Vapore di bassa pressione prodotto	4,35	kg/s
Temperatura di ingresso gas combust	575,39	°C
Temperatura di uscita gas combust	62,79	°C
Temperatura di ingresso CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	731,243	°C
Temperatura di uscita CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	120	°C
SEZIONE DI COMPRESSIONE CO <sub>2</sub>		
Portata di CO <sub>2</sub> catturata	24,38	kg/s
Lavoro specifico compressione CO <sub>2</sub>	357,42	kJ/kg
POTENZE ELETTRICHE E RENDIMENTI		
Potenza elettrica SOFC	244,87	MW
Potenza elettrica HRSC	53,65	MW
Potenza elettrica sezione di compressione	-8,713	MW
Potenza elettrica compressore	-7,75	MW
Potenza elettrica netta impianto	282,06	MW
Rendimento elettrico netto	60,69	%
Emissioni specifiche CO <sub>2</sub>	26,86	g/kWh
Carbon Capture Ratio	92,05	%

### 3.3.3 Analisi di sensitività

Analogamente al ciclo ibrido, il rapporto S/C influenza in modo rilevante le prestazioni dell'impianto studiato, sia in termini di rendimento elettrico netto che di efficienza di cattura dell'anidride carbonica.

Attraverso l'analisi di sensitività effettuata si modifica tale rapporto considerando un range variabile da 2 a 4 (si ricorda che il caso di riferimento è relativo ad un S/C pari a 3). I risultati sono riportati nella tabella sottostante.

Tabella 3.11. Analisi di sensitività ciclo SE – SMR atmosferico.

	S/C Reformer				
	2	2,5	3	3,5	4
Conversione Gas Naturale, %	75,06	85,49	91,82	95,22	96,94
Potenza termica al calcinatore, MW	135,09	152,28	162,75	168,35	171,22
Diametro reattore di reforming, m	12,57	13,51	14,03	15,05	15,76
Diametro reattore di calcinazione, m	13,90	14,79	15,32	15,58	15,71

Tabella 3.11. (Continua) Analisi di sensitività ciclo SE – SMR atmosferico.

	S/C Reformer				
	2	2,5	3	3,5	4
Pressione ingresso SOFC, bar	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
Potenziale SOFC, V	0,773	0,75	0,723	0,698	0,676
Potenza elettrica SOFC, MW	261,99	254,26	244,87	236,72	229,27
Corrente SOFC, A	3,39E+08	3,39E+08	3,39E+08	3,39E+08	3,39E+08
Densità di corrente, mA/cm <sup>2</sup>	190,86	280,56	380,83	432,04	470,36
Superficie SOFC, m <sup>2</sup>	177578,5	120834,5	88933,65	78497,45	72105,79
Potenza elettrica ciclo a recupero, MW	50,59	51,67	53,65	55,02	56,07
Potenza elettrica compressore aria, MW	-7,75	-7,75	-7,75	-7,75	-7,75
CO2 catturata, kg/s	20,10	22,76	24,38	25,24	25,69
Potenza elettrica compressione CO <sub>2</sub> , MW	-7,18	-8,13	-8,71	-9,02	-9,18
Potenza elettrica netta, MW	297,65	290,05	282,06	274,97	268,41
Rendimento netto impianto, %	64,04	62,41	60,69	59,16	57,75
CCR, %	75,90	85,94	92,05	95,32	97,00
Emissioni specifiche impianto, g/kWh	77,19	46,23	26,86	16,23	10,67

Si osserva come i parametri relativi al flusso del catodo della SOFC, rapporto di compressione e perdite di carico dell'eiettore catodico, non risultino influenzati dalla variazione del rapporto S/C.

Così come riscontrato nell'analisi di sensitività del ciclo ibrido, all'aumentare della portata di vapore in ingresso al reformer si ha una maggiore conversione del gas naturale e dunque un incremento dell'efficienza di cattura della CO<sub>2</sub>. Lo svantaggio risiede nel dover rigenerare più solidi (la percentuale di conversione dell'ossido di calcio non viene infatti fatta variare) riducendo il potenziale della cella e dunque il rendimento e la potenza elettrica erogata dalla stessa.

Tale andamento è ben visibile nel grafico riportato nel grafico riportato in figura 3.6.

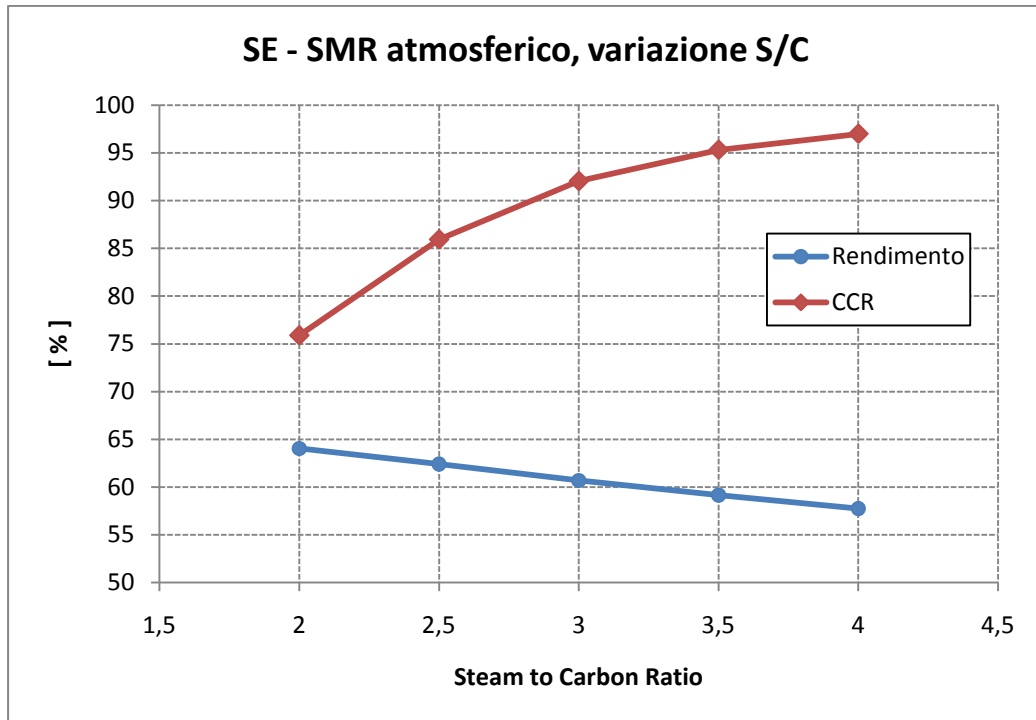


Figura 3.6. SE – SMR atmosferico, andamento del rendimento elettrico netto e del Carbon Capture Ratio al variare del rapporto S/C.

Come prevedibile, il parametro CCR risulta molto sensibile alle variazioni del rapporto S/C in particolare nella zona in cui quest'ultimo è molto vicino al valore stechiometrico.

### 3.4 Ciclo combinato con SE – SMR a 25 bar

#### 3.4.1 Schema di impianto e principali assunzioni

Nella configurazione impiantistica qui analizzata il syngas viene utilizzato come combustibile della turbina a gas di un ciclo combinato. Per questo motivo il processo SE – SMR viene realizzato ad una pressione di 25 bar, affinché il syngas prodotto sia ad una pressione sufficiente per l'iniezione nel combustore della turbina.

Lo schema di impianto, e il particolare relativo alla sezione di purificazione e compressione dell'anidride carbonica sono rappresentati nelle figure 3.7 e 3.8.

Il gas naturale prelevato dalla rete di distribuzione viene inviato al saturatore dove subisce una prima aggiunta di vapore e, dopo essere stato pre – riscaldato fino alla temperatura di 400 °C (sfruttando il raffreddamento di un'opportuna frazione dei gas combusti in uscita dalla turbina), entra nel reattore di reforming

insieme alla portata di vapore (spillata dal corpo di alta pressione della turbina a vapore del ciclo a recupero) necessaria a garantire il rapporto S/C desiderato. A causa dell'elevata pressione di reforming occorre innalzare la temperatura di reforming fino a 675 °C per raggiungere elevati livelli di conversione del gas naturale in ingresso; introdurre nel combustore della turbina il syngas a tale temperatura creerebbe problematiche e costi non indifferenti per quanto riguarda i materiali impiegati per la costruzione degli ugelli di distribuzione del combustibile: si suppone quindi di effettuare un raffreddamento del syngas che cede calore per generare vapore saturo di alta pressione e si porta in questo modo a 500 °C.

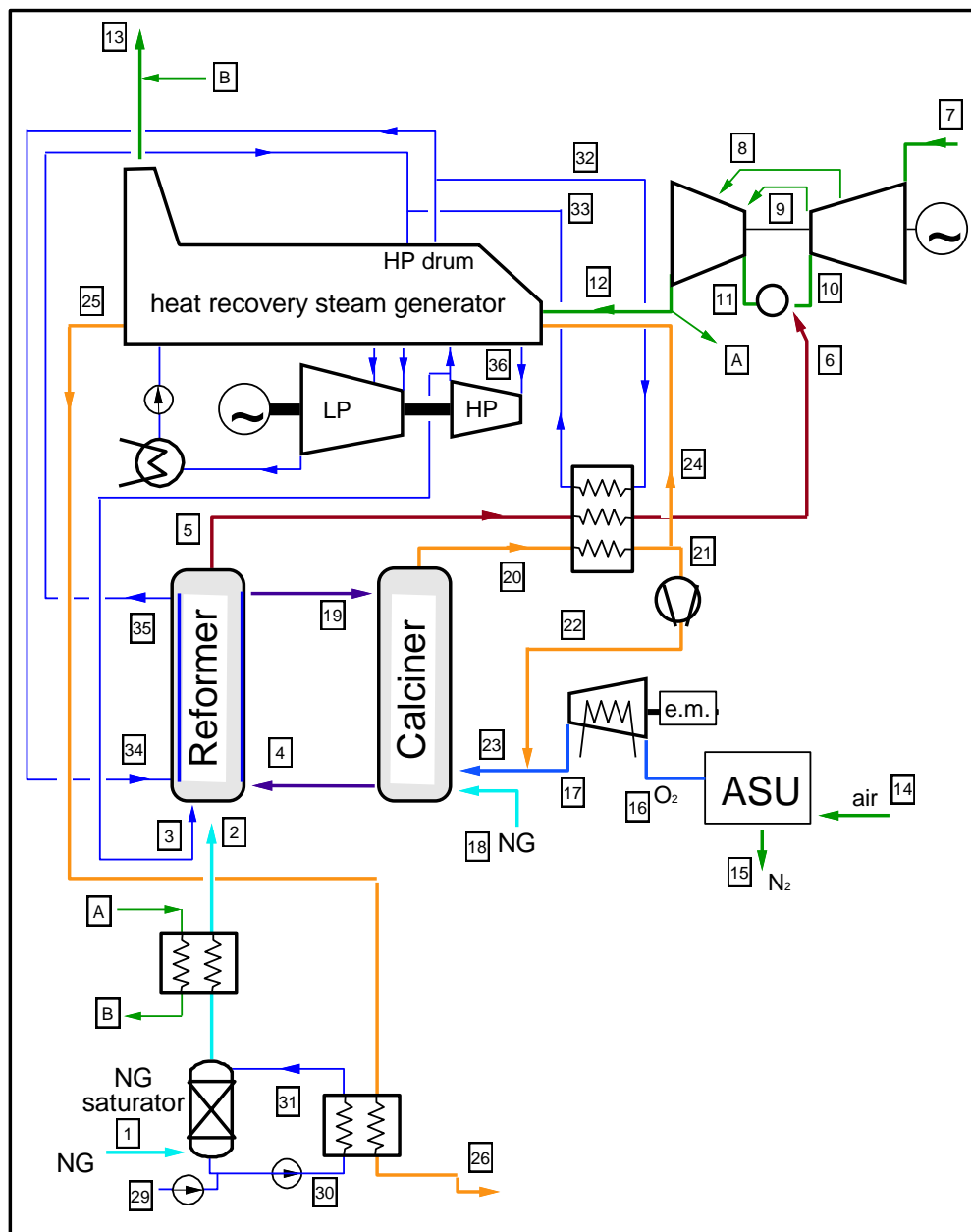


Figura 3.7. Schema di impianto SE – SMR a 25 bar con ciclo combinato.

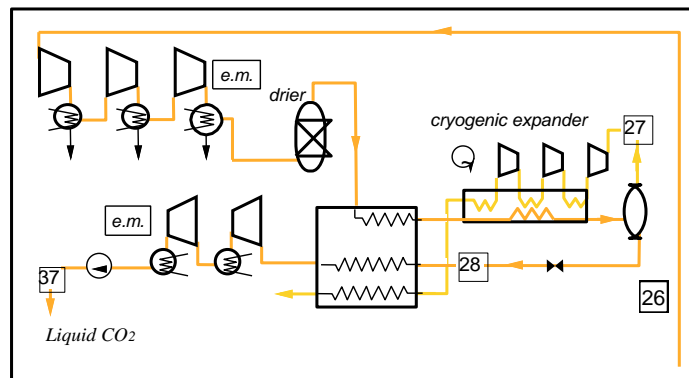


Figura 3.8. Particolare della sezione di purificazione e compressione della CO<sub>2</sub>.

Inoltre, l'elevata pressione operativa del processo SE – SMR condiziona la scelta della temperatura di rigenerazione del carbonato di calcio, in questo caso fissata a 1200 °C e la conseguente strategia da utilizzare per fornire al flusso di solidi da rigenerare potenza termica ad una temperatura così elevata.

Per la rigenerazione occorre infatti adottare un sistema in cui un'ulteriore portata di gas naturale subisce un'ossidazione grazie ad un portata comburente di ossigeno ad elevata purezza ottenuta (95 % su base volumetrica) in un'unità di separazione dell'aria (ASU) e successivamente compressa in un compressore interrefrigerato a tre stadi.

Mentre il reattore di reforming può operare in regime di fluidizzazione bollente si preferisce utilizzare, per il rigeneratore, una soluzione a letto fisso, in cui il movimento dei solidi risulta essere in controcorrente rispetto al flusso di gas (dall'alimentazione all'uscita dal fondo del reattore): in questo modo si ottiene una separazione tra la zona di reazione ad alta temperatura e la zona di pre-riscaldamento.

Il controllo della temperatura di fiamma si ottiene effettuando una diluizione del comburente (fino ad ottenere una frazione molare di ossigeno pari al 30 %) con una frazione del flusso di anidride carbonica e vapore in uscita dal rigeneratore (dopo aver portato tale portata ad una temperatura di 350 °C generando vapore di alta pressione).

Le portate di gas naturale e di ossigeno ad elevata purezza vengono calcolate sulla base della portata di solidi da rigenerare e sull'eccesso di ossigeno che si vuole avere durante l'ossidazione (fissato al 2 % in volume).

Il flusso ricco di CO<sub>2</sub> non ricircolato e inviato all'HRSG e successivamente alla compressione finale deve essere purificato prima di essere introdotto nella rete di trasporto.

Una certa quantità di incondensabili è infatti presente nel flusso di CO<sub>2</sub> prelevato dal ciclo semi-chiuso. Oltre ad una quantità residua di acqua (che viene condensata negli inter-coolers della fase di compressione LP e poi

definitivamente eliminata in un deumidificatore a tri-etilene-glicole) sono presenti ossigeno, azoto e argon a causa dell'impurezza dell'ossidante, supposta pari al 95 % in volume, e dell'eccesso di comburente utilizzato per completare la combustione.

Tali impurezze, che renderebbero difficoltosa la liquefazione finale della CO<sub>2</sub>, vengono ridotte a concentrazioni tollerabili grazie ad una soluzione che comprende una separazione per liquefazione e flash della CO<sub>2</sub>: l'anidride carbonica impura viene portata in condizioni di liquido fortemente sotto – raffreddato, per cui resta in fase gassosa solo una piccola frazione in equilibrio con gli incondensabili.

Gli incondensabili residui sono separati nel “knock – out drum” e rilasciati in ambiente dopo un'espansione frazionata a temperature molto basse, che, oltre a produrre energia meccanica, consente un miglior raffreddamento della CO<sub>2</sub> impura.

Il liquido purificato in uscita dal separatore subisce un'espansione isoentalpica, per abbassarne la temperatura e creare il  $\Delta T$  necessario ad operare lo scambiatore principale che liquefa l'anidride carbonica impura, rigassificando quella purificata.

Il flusso di CO<sub>2</sub> purificata viene a questo punto compresso fino a 90 bar, liquefatto nel cooler finale e quindi pompato allo stato liquido per raggiungere la pressione finale di 150 bar.

Le principali assunzioni relative alla sezione di purificazione e compressione dell'anidride carbonica sono riportate nella tabella sottostante.

Tabella 3.12. Caratteristiche salienti della sezione di purificazione e compressione dell'anidride carbonica.

Purezza CO <sub>2</sub> compressa	96	% , vol.
Perdita di carico scambiatore separazione incondensabili	3	%
$\Delta T$ min. scambiatore separazione incondensabili	2,5	K
Pressione di uscita dall'ultimo compressore	90	bar
Pressione di uscita pompa	150	bar
Rendimento isentropico compressori	82	%
Rendimento elettro - meccanico compressori	94	%
Rendimento isentropico pompa	75	%
Rendimento elettro - meccanico pompa	90	%

La turbina a gas utilizzata ha le stesse caratteristiche del modello 9FB della casa produttrice “General Electric”, [52]: si tratta di una macchina di tipo heavy – duty caratterizzata da un rapporto di compressione pari a 18.3, 18 stadi di compressione e 3 stadi di espansione. La portata di gas naturale inviata al reattore di reforming viene calcolata in base ai parametri operativi della turbina,

in particolare per garantire un valore opportuno di portata ridotta in ingresso all'espansore.

### 3.4.2 Analisi dei risultati ottenuti

Con riferimento alle figure 3.7 e 3.8, nella tabella 3.13 (pagine 117 e 118) vengono riportate le composizioni molari e le condizioni termodinamiche dei flussi materiali più significativi.

Le informazioni circa i principali dati di input e risultati della simulazione dell'impianto di SE – SMR a 25 bar con ciclo combinato sono invece riportati in tabella 3.14 e in tabella 3.15.

Tabella 3.14. Principali assunzioni di calcolo relative al ciclo SE – SMR a 25 bar.

ASSUNZIONI DI CALCOLO		
Portata di gas naturale al reformer	12,886	kg/s
Composizione molare gas naturale	89	% CH <sub>4</sub>
	7	% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
	1	% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
	0,1	% C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
	2	% CO <sub>2</sub>
	0,9	% N <sub>2</sub>
Lower Heating Value	46,48	MJ/kg
Emissioni specifiche legate al gas naturale	2,65	kg CO <sub>2</sub> / kg GN
REFORMER E CALCINATORE		
Steam to Carbon ratio	4,5	
Temperatura di reforming	675,0	°C
Pressione di reforming	25,0	bar
Temperatura di pre - riscaldamento GN	400,0	°C
Temperatura del vapore inviato al reformer	512,5	°C
Conversione CaO (molare)	20,0	%
Temperatura di rigenerazione	1200,0	°C
Pressione di rigenerazione	25,0	°C
ASU E OSSICOMBUSTIONE		
Qualità O <sub>2</sub> ad elevata purezza (molare)	95,0	%
Temperatura CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O di diluizione	359,9	°C
O <sub>2</sub> in ingresso al combustore (molare)	30,0	%
O <sub>2</sub> in uscita dal combustore (molare)	2,0	%
Lavoro specifico ASU	680,0	kJ/kg <sub>O<sub>2</sub>,impuro</sub>
Numero stadi IC	3	
Rendimento politropico IC	82,0	%
Rendimento organico IC	92,0	%
Rapporto di compressione complessivo IC	16,11	

Tabella 3.14. (Continua) Principali assunzioni di calcolo relative al ciclo SE – SMR a 25 bar.

TURBINA A GAS		
Rapporto di compressione	18,3	
N° stadi di compressione	18	
Rendimento politropico compressore	92,47	%
Rendimento organico compressore	99,87	%
N° stadi di espansione	3	
Rendimento organico espansore	99,87	%
HRSC		
Numero livelli caldaia a recupero	3 + RH	
	130,0	bar
Pressione dei singoli livelli	36,0	bar
	4,0	bar
$\Delta T$ Approach Point	25,0	°C
$\Delta T$ Pinch Point	8,0	°C
$\Delta T$ Sub Cooling	5,0	°C
Perdite di carico nei surriscaldatori	8,0	%
Perdite di carico negli economizzatori	25,0	%
Perdite di carico lato gas	3,0	%

Tabella 3.15. Principali risultati relativi al ciclo SE – SMR a 25 bar.

RISULTATI - REFORMER E CALCINATORE		
Portata di vapore al reformer	59,833	kg/s
Portata di gas al calcinatore	84,279	kg/s
Potenza termica reformer (out)	50,936	MW
Portata di solidi riciccolati	212,08	kg/s
Conversione gas naturale	86,92	%
ASU E OSSICOMBUSTIONE		
Portata d'aria in ingresso ASU	95,192	kg/s
Portata di O <sub>2</sub> ad elevata purezza prodotta	23,02	kg/s
Portata di CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O di diluizione	55,61	kg/s
Portata di gas naturale per ossicombustione	5,6476	kg/s
Temperatura gas combusti in ingresso al calcinatore	2188,1	°C



Tabella 3.15. (Continua) Principali risultati relativi al ciclo SE – SMR a 25 bar.

TURBINA A GAS		
Portata d'aria in ingresso al compressore	588,22	kg/s
Portata di gas combustibili in ingresso turbina	512,05	kg/s
Turbine Inlet Temperature (TIT)	1344,95	°C
Turbine Outlet Temperature (TOT)	626,30	°C
HRSC		
Vapore di alta pressione prodotto	28,73	kg/s
Vapore di media pressione prodotto	1,56	kg/s
Vapore di bassa pressione prodotto	3,97	kg/s
Temperatura di ingresso gas combustibili	624,70	°C
Temperatura di uscita gas combustibili	67,54	°C
Temperatura di ingresso CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	350,00	°C
Temperatura di uscita CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	172,70	°C
SEZIONE DI PURIFICAZIONE E COMPRESSIONE CO <sub>2</sub>		
Lavoro specifico compressione CO <sub>2</sub>	135,25	kJ/kg
Portata CO <sub>2</sub> alla sezione di cattura	44,54	kg/s
CO <sub>2</sub> persa con incondensabili	0,81	kg/s
Portata di CO <sub>2</sub> catturata	43,73	kg/s
POTENZE ELETTRICHE E RENDIMENTI		
Potenza elettrica turbina a gas	309,58	MW
Potenza elettrica HRSC	157,92	MW
Potenza elettrica sezione di compressione CO <sub>2</sub>	-6,02	MW
Potenza elettrica ASU	-15,65	MW
Potenza elettrica IC O <sub>2</sub>	-7,77	MW
Potenza elettrica altri ausiliari	-0,72	MW
Potenza elettrica netta impianto	437,33	MW
Rendimento elettrico netto	50,77	%
Emissioni specifiche CO <sub>2</sub>	44,07	g/kWh
Carbon Capture Ratio	89,09	%

### 3.4.3 Analisi di sensitività

Anche in questo caso l'analisi di sensitività viene svolta facendo variare il rapporto S/C caratterizzante le operazioni di reforming che viene fatto variare da un minimo di 4 ad un massimo di 5 (4,5 è il valore utilizzato nel caso di riferimento).

I risultati più significativi di tale analisi sono riportati in Tabella 3.16.

Tabella 3.16. Risultati dell'analisi di sensitività effettuata variando il rapporto S/C nel caso di reforming a 25 bar.

	S/C Reformer				
	4	4,25	4,5	4,75	5
Conversione gas naturale, %	83,32	85,27	86,92	88,51	89,82
Portata di ossigeno ad elevata purezza, kg/s	22,14	22,61	23,02	23,39	23,72
Potenza elettrica richiesta dall'ASU, MW	-15,06	-15,37	-15,65	-15,91	-16,13
Potenza elettrica richiesta dall'IC O <sub>2</sub> , MW	-7,47	-7,63	-7,77	-7,90	-8,01
CO <sub>2</sub> inviata alla sezione di cattura, kg/s	42,87	43,75	44,54	45,29	45,90
CO <sub>2</sub> persa con incondensabili, kg/s	0,78	0,80	0,81	0,82	0,84
CO <sub>2</sub> catturata, kg/s	42,09	42,95	43,73	44,46	45,07
Potenza sezione di compressione CO <sub>2</sub> , MW	-5,80	-5,92	-6,02	-6,13	-6,21
Potenza assorbita da altri ausiliari, MW	-0,70	-0,71	-0,72	-0,73	-0,74
Potenza prodotta dalla turbina a gas, MW	304,66	307,14	309,58	312,13	314,62
Potenza prodotta dall'HRSC, MW	161,21	159,64	157,92	156,05	154,07
Potenza elettrica netta impianto, MW	436,84	437,15	437,33	437,52	437,60
Gas naturale inviato al reformer, kg/s	12,92	12,90	12,89	12,88	12,88
Gas naturale per ossicombustione, kg/s	5,43	5,55	5,65	5,74	5,82
Potenza termica in ingresso come LHV, MW	852,72	857,18	861,35	865,30	869,09
Rendimento elettrico netto impianto, %	51,23	51,00	50,77	50,56	50,35
Emissioni specifiche CO <sub>2</sub> , g/kWh	53,60	48,53	44,07	39,86	36,65
Carbon Capture Ratio, %	86,61	87,93	89,09	90,18	91,00

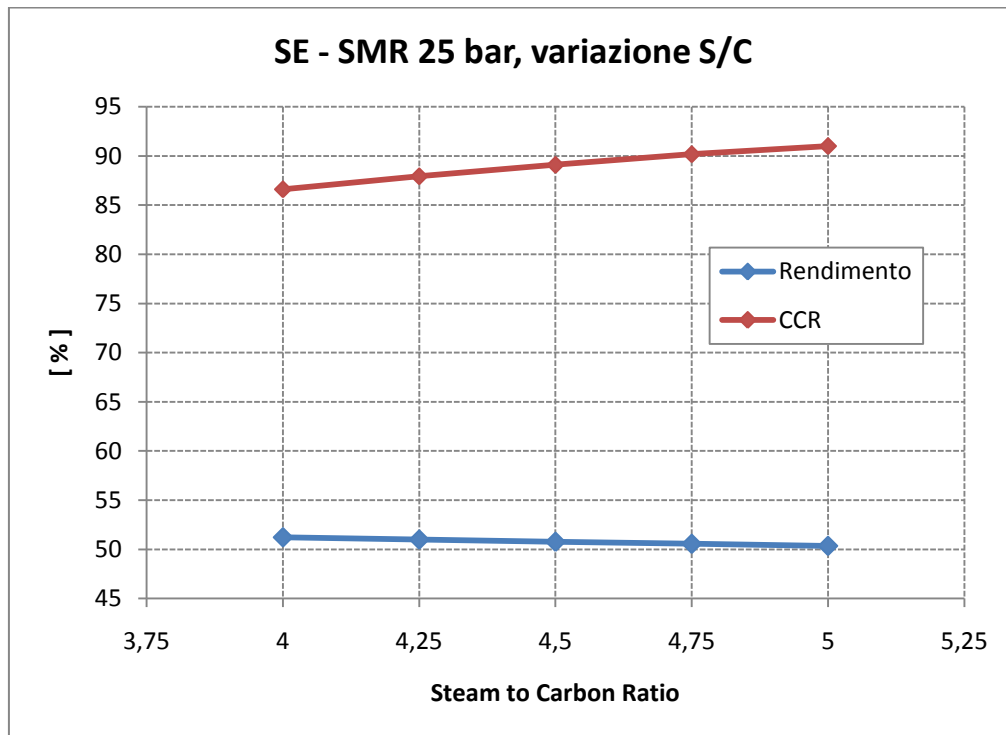


Figura 3.9. SE – SMR a 25 bar, andamento del rendimento elettrico netto e del Carbon Capture Ratio al variare del rapporto S/C.

Risulta interessante sottolineare come il rapporto S/C (nel range di valori qui considerati) non influenzi in misura significativa il rendimento elettrico netto (la variazione tra i due casi estremi risulta inferiore al punto percentuale) in quanto la maggior potenza prodotta dalla turbina a gas tende a compensare le maggiori richieste di potenza elettrica (relative all'ASU, al compressore interrefrigerato della corrente di ossigeno ad elevata purezza e alla sezione di purificazione e compressione dell'anidride carbonica) e termica (del calcinatore).

### 3.4.4 Ciclo combinato con rigenerazione a pressione atmosferica

Un'interessante variante del sistema descritto nel paragrafo 3.4 prevede l'utilizzo del reattore di rigenerazione in condizioni di pressione atmosferica. Riducendo la pressione di calcinazione è infatti possibile operare la rigenerazione del carbonato di calcio a temperature più basse con un conseguente risparmio termodinamico.

Tabella 3.17. Confronto tra i risultati dei sistemi SE – SMR con ciclo combinato nelle configurazioni con calcinatore in pressione o quasi atmosferico.

	CALCINATORE	
	25 bar	1,13 bar
Portata di gas naturale al reformer, kg/s	12,886	12,886
Temperatura di rigenerazione, °C	1200,00	935,00
Portata di gas naturale per ossicombustione, kg/s	5,65	4,49
Portata di ossigeno ad elevata purezza, kg/s	23,02	18,33
Potenza elettrica richiesta dall'ASU, MW	-15,65	-12,46
Potenza elettrica richiesta dall'IC dell'O <sub>2</sub> , MW	-7,77	0,00
Potenza elettrica turbina a gas, MW	309,58	309,58
Potenza elettrica HRSG, MW	157,92	127,81
Lavoro specifico compressione CO <sub>2</sub> , kJ/kgCO <sub>2,IMPURA</sub>	135,25	411,24
Portata di CO <sub>2</sub> alla sezione di cattura, kg/s	44,54	41,50
CO <sub>2</sub> persa con incondensabili, kg/s	0,81	0,51
Portata di CO <sub>2</sub> catturata, kg/s	43,73	40,99
Potenza elettrica sezione di compressione della CO <sub>2</sub> , MW	-6,02	-17,07
Potenza elettrica altri ausiliari, MW	-0,72	-0,55
Potenza elettrica netta impianto, MW	437,33	407,31
Rendimento elettrico impianto, %	50,77	50,45
Emissioni specifiche CO <sub>2</sub> , g/kWh	44,07	44,34
Carbon Capture Ratio, %	89,09	89,10

Tale vantaggio si “paga” con un incremento del lavoro specifico richiesto dalla sezione di purificazione e compressione dell'anidride carbonica in quanto la

portata di CO<sub>2</sub>, vapore e impurità in uscita dal rigeneratore è ad una pressione minore rispetto al caso appena considerato.

La tabella 3.17 riporta il confronto tra i parametri più significativi delle configurazioni impiantistiche basate su ciclo combinato con calcinatore operante a 25 bar o a pressione atmosferica.

La temperatura di rigenerazione minore consente di utilizzare una portata di gas naturale minore per effettuare l'ossidazione: ciò richiede una portata minore di ossigeno ad elevata purezza a cui corrisponde una diminuzione della potenza elettrica assorbita dall'ASU.

Inoltre, non essendo necessario operare una compressione della portata di comburente fornito dall'unità di separazione aria è possibile evitare l'installazione del compressore interrefrigerato risparmiando quindi la potenza elettrica da esso richiesta nel caso di calcinatore a 25 bar.

Bisogna tuttavia notare come il lavoro specifico richiesto dalla sezione di purificazione e compressione dell'anidride carbonica risulti essere oltre il triplo rispetto al caso in cui la rigenerazione viene effettuata in pressione.

Inoltre anche il ciclo a vapore a recupero eroga meno potenza elettrica a causa della minore temperatura del flusso di CO<sub>2</sub> impura proveniente dal calcinatore.

A causa di queste due penalizzazioni il rendimento risulta addirittura leggermente penalizzato rispetto alla configurazione con calcinatore alla medesima pressione del reformer e non è quindi giustificabile la maggiore complessità impiantistica derivante dalla necessità di effettuare la decompressione e la successiva ricompressione della corrente di solidi circolanti tra i due reattori anche se tale soluzione determinerebbe minori stress termici nei confronti dei solidi circolanti ed in particolare dei catalizzatori.

### **3.5 Confronto tra i differenti impianti SE – SMR considerati**

Dai risultati riportati risulta evidente come la pressione di reforming (e di calcinazione, avendo supposto isobaro il complesso dei reattori) abbia un'influenza significativa non solo sulla configurazione impiantistica della centrale di produzione di energia elettrica ma anche sulle sue prestazioni.

Un confronto tra i rendimenti dei casi di riferimento delle tre tipologie impiantistiche considerate è riportato in tabella 3.18.

Tabella 3.18. Confronto tra le prestazioni dei tre impianti SE – SMR considerati.

	Pressione SE - SMR (bar)			
	1,19	5	25	
Temperatura di reforming	823,15	873,15	948,15	K
Rapporto Steam to Carbon	3	3,5	4,5	
Temperatura di rigenerazione	1148,15	1173,15	1473,15	K
Lavoro specifico compressione CO <sub>2</sub>	357,42	227,58	135,25	kJ/kg
Rendimento elettrico netto	60,69	56,81	50,77	%
Carbon Capture Ratio	92,05	89,24	89,09	%

Come già evidenziato, all'aumentare della pressione occorre incrementare sia la temperatura di reforming che la temperatura a cui avviene la rigenerazione del sorbente; l'effetto è doppiamente penalizzante in quanto si ha una maggior richiesta di potenza termica da fornire al calcinatore e si riesce a produrre una minor portata di vapore di alta pressione nel reformer.

La necessità di operare con rapporti S/C più elevati per pressioni di reforming maggiori determina lo spillamento di più ingenti portate di vapore termodinamicamente più "pregiato" dall'HRSG con conseguente decadimento del rendimento elettrico netto.

Effettuare le operazioni di calcinazione in pressione consente di ridurre il lavoro specifico relativo alla sezione di compressione dell'anidride carbonica; tale risparmio non è tuttavia in grado di compensare le diminuzioni di rendimento causate dalle suddette penalizzazioni.

Tra i due impianti che sfruttano le celle a combustibile il migliore dal punto di vista dei rendimenti risulta essere quello in cui il reforming viene effettuato a bassa pressione: è inoltre meno complesso dal punto di vista impiantistico in quanto non è presente la turbina a gas, l'eiettore anodico (sostituito da uno scambiatore di calore) e il saturatore.

La minore pressione di reforming e calcinazione comporta però, a pari condizioni di fluidizzazione dei letti, reattori di diametri maggiori e, conseguentemente, sistemi di distribuzione più costosi e la necessità di utilizzare più solidi per il riempimento dei letti.

La soluzione con ciclo combinato presenta un rendimento elettrico netto di circa dieci punti percentuali inferiore rispetto al ciclo di potenza che utilizza la SOFC e il reforming a bassa pressione. Occorre tuttavia considerare che, al contrario delle celle a combustibile ad ossidi solidi, la tecnologia relativa al ciclo combinato considerato è già di tipo commerciale (con gli opportuni adattamenti che implica l'utilizzo di syngas ad alto contenuto di idrogeno al posto del gas naturale) e quindi già sfruttabile nel breve – medio termine.

### 3.6 Confronto con tecnologie di cattura convenzionali

Risulta interessante confrontare i risultati delle simulazioni dei processi SE – SMR con le prestazioni di impianti basati su tecnologie analoghe relativamente alla sezione di produzione di potenza elettrica ma che sfruttano sistemi di cattura pre – combustione di tipo convenzionale.

La tabella 3.19 riporta i valori del rendimento elettrico netto e della percentuale di cattura della CO<sub>2</sub> degli impianti con SE – SMR quasi atmosferico e a 25 bar confrontati con le prestazioni di impianti basati con lo stesso tipo di sezione di potenza ma privi della sezione di cattura o dotati di sezioni CCS commerciali.

Per i dettagli relativi agli impianti di tipo convenzionale si rimanda il lettore a [11] per quanto riguarda il ciclo combinato e a [41] per i risultati relativi al sistema con celle a combustibile.

Tabella 3.19. Confronto tra i rendimenti elettrici e il CCR degli impianti SE – SMR e di sistemi di cattura pre – combustione convenzionali.

	SOFC		
	SE - SMR	Convenzionale	
	1,19 bar	Con cattura	Senza cattura
Rendimento elettrico netto, %	60,69	69,34	72,96
Carbon Capture Ratio, %	92,05	90,1	0
	Ciclo combinato		
	SE - SMR	Convenzionale	
	25 bar	Con cattura	Senza cattura
Rendimento elettrico netto, %	50,77	49,78	57,6
Carbon Capture Ratio, %	89,09	91,64	0

Utilizzando le SOFC l'impianto dotato di processo di cattura convenzionale presenta un migliore rendimento (la differenza è notevole, quasi nove punti percentuali) rispetto alla configurazione con SE – SMR. A tale aspetto positivo si contrappone la necessità di dotare l'impianto “convenzionale” di due reattori di WGS (operanti ad alta e bassa temperatura) e della sezione di purificazione del syngas (ad assorbimento fisico di tipo Selexol).

Il sistema SE – SMR risulta invece più performante, in relazione alla corrispondente tecnologia di cattura convenzionale, se integrato ad un ciclo combinato: il rendimento elettrico netto risulta superiore di un punto percentuale pur ottenendo un valore di CCR molto vicino al 90 %.

Anche in questo caso il sistema SE – SMR, non richiedendo i reattori di WGS e la sezione di purificazione basata sul processo MDEA, ha il vantaggio di presentare una configurazione impiantistica meno complessa rispetto al ciclo combinato che integra il reattore ATR.

Tabella 3.4. Condizioni termodinamiche e composizione molare dei flussi rappresentati in figura 3.1.

	Portata	Temperatura	Pressione	Massa Molare	Frazioni molari [ % ]												
	[ kg/s ]	[ °C ]	[ bar ]	[ kg/kmol ]	CH <sub>4</sub>	C <sub>2+</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CaO	CaCO <sub>3</sub>	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	10,00	15,0	5,26	18,015	89,00	8,10		2,00				0,90					
2	21,75	400,0	5,00	18,015	40,92	3,72		0,92		54,03		0,41					
3	26,19	295,5	5,00	18,016						100,00							
4	169,35	900,0	5,00	58,690										93,06		1,33	5,62
5	24,31	600,0	5,00	35,806	1,92		0,05	0,07	64,87	32,94		0,16					
6	28,84	1100,0	3,28	16,955			0,27	1,69	9,64	88,26		0,15					
7	53,14	800,0	3,35	10,882	1,25		0,13	0,63	45,63	52,20		0,16					
8	245,77	15,0	1,01	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
9	243,93	179,9	4,27	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
10	243,93	800,0	4,18	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
11	237,36	1100,0	3,28	28,433				0,03		1,17	10,20	87,55	1,04				
12	481,29	950,0	3,35	28,643				0,03		1,10	15,50	82,39	0,98				
13	56,05	1100,0	3,28	16,955			0,27	1,69	9,64	88,26		0,15					
14	212,19	1100,0	3,28	28,433				0,03		1,17	10,20	87,55	1,04				
15	268,24	1299,4	3,18	25,294				0,63		31,34	5,63	61,66	0,73				
16	268,24	1120,1	3,12	25,294				0,63		31,34	5,63	61,66	0,73				
17	268,24	696,7	3,06	25,294				0,63		31,34	5,63	61,66	0,73				
18	238,94	504,8	1,04	25,315				0,63		31,16	5,73	61,76	0,74				
19	270,08	70,2	1,01	25,315				0,63		31,16	5,73	61,76	0,74				
20	192,98	600,0	5,00	66,881										74,45	18,61	1,33	5,62
21	54,27	900,0	5,00	24,255				24,00		76,00							
22	54,27	140,5	4,85	24,255				24,00		76,00							

Tabella 3.4. (Continua) Condizioni termodinamiche e composizione molare dei flussi rappresentati in figura 3.1.

	Portata	Temperatura	Pressione	Massa Molare	Frazioni molari [ % ]												
	[ kg/s ]	[ °C ]	[ bar ]	[ kg/kmol ]	CH <sub>4</sub>	C <sub>2+</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CaO	CaCO <sub>3</sub>	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
23	54,27	131,6	4,70	24,255				24,00		76,00							
24	23,63	25,0	150,00	44,010				100,00									
25	30,64	30,0	1,00	18,016						100,00							
26	11,75	15,0	1,01	18,016						100,00							
27	204,35	95,7	5,15	18,016						100,00							
28	204,35	135,0	5,00	18,016						100,00							
29	12,10	330,8	130,00	18,016						100,00							
30	12,10	331,0	130,00	18,016						100,00							
31	5,79	300,0	5,00	18,016						100,00							
32	51,04	295,1	5,10	18,016						100,00							
33	56,83	295,5	5,00	18,016						100,00							
34	30,64	295,5	5,00	18,016						100,00							
35	46,41	563,3	125,58	18,016						100,00							
36	51,53	379,7	36,00	18,016						100,00							



Tabella 3.8. Condizioni termodinamiche e composizione molare dei flussi rappresentati in figura 3.5.

	Portata	Temperatura	Pressione	Massa Molare	Frazioni molari [%]												
	[ kg/s ]	[ °C ]	[ bar ]	[ kg/kmol ]	CH <sub>4</sub>	C <sub>2+</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CaO	CaCO <sub>3</sub>	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	10,00	400,0	1,62	18,015	89,00	8,10		2,00				0,90					
2	32,52	176,5	1,62	18,016						100,00							
3	174,68	875,0	1,62	58,690										93,06		1,33	5,62
4	18,14	550,0	1,19	6,259	1,53		0,05	0,07	73,54	24,64		0,17					
5	18,14	800,0	1,16	6,259	1,53		0,05	0,07	73,54	24,64		0,17					
6	47,72	1100,0	1,14	15,974			0,34	1,26	15,13	83,10		0,17					
7	47,72	911,7	1,12	15,974			0,34	1,26	15,13	83,10		0,17					
8	227,36	15,0	1,01	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
9	227,36	48,6	1,42	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
10	227,36	800,0	1,40	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
11	448,59	950,0	1,16	28,643				0,03		1,10	15,50	82,39	0,98				
12	221,23	1100,0	1,14	28,433				0,03		1,17	10,20	87,55	1,04				
13	197,78	1100,0	1,12	28,433				0,03		1,17	10,20	87,55	1,04				
14	245,50	1342,7	1,08	25,277				0,52		31,06	4,93	62,76	0,75				
15	245,50	1100,1	1,06	25,277				0,52		31,06	4,93	62,76	0,75				
16	231,06	575,4	1,04	25,277				0,52		31,06	4,93	62,76	0,75				
17	245,50	69,9	1,01	25,277				0,52		31,06	4,93	62,76	0,75				
18	199,06	550,0	1,62	66,881										74,45	18,61	1,33	5,62
19	32,47	731,2	1,24	32,370				55,22		44,78							
20	32,47	83,2	1,18	32,370				55,22		44,78							
21	8,09	30,0	1,01	18,016						100,00							
22	24,38	25,0	150,00	44,010				100,00									

Tabella 3.8. (Continua) Condizioni termodinamiche e composizione molare dei flussi rappresentati in figura 3.5.

	Portata	Temperatura	Pressione	Massa Molare	Frazioni molarì [%]												
	[ kg/s ]	[ °C ]	[ bar ]	[ kg/kmol ]	CH <sub>4</sub>	C <sub>2+</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CaO	CaCO <sub>3</sub>	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
23	40,62	176,5	1,62	18,016						100,00							
24	8,09	600,0	1,59	18,016						100,00							
25	16,94	330,8	130,00	18,016						100,00							
26	16,94	331,0	130,00	18,016						100,00							
27	44,42	548,2	125,58	18,016						100,00							

Tabella 3.13. Condizioni termodinamiche e composizione molare dei flussi materiali rappresentati in figura 3.7 e 3.8.

	Portata	Temperatura	Pressione	Massa Molare	Frazioni molari [ % ]												
	[ kg/s ]	[ °C ]	[ bar ]	[ kg/kmol ]	CH <sub>4</sub>	C <sub>2+</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CaO	CaCO <sub>3</sub>	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	12,89	15,0	25,00	18,015	89,00	8,10		2,00				0,90					
2	15,92	400,0	25,00	18,015	72,06	6,56		1,62		19,04		0,73					
3	59,83	512,5	25,00	18,016						100,00							
4	212,08	1200,0	25,00	58,690										93,03		1,35	5,62
5	46,15	675,0	25,00	9,492	1,98		0,06	0,08	53,28	44,47		0,13					
6	46,15	500,0	24,50	9,492	1,98		0,06	0,08	53,28	44,47		0,13					
7	588,22	15,0	1,01	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
8	54,32	15,0	1,00	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
9	63,59	419,8	18,36	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
10	465,90	419,8	18,36	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
11	512,05	1434,6	17,81	25,974				0,55		25,93	9,43	63,34	0,75				
12	615,06	624,7	1,04	26,483				0,46		21,52	11,43	65,81	0,78				
13	634,37	70,5	1,01	26,483				0,46		21,52	11,43	65,81	0,78				
14	95,19	15,0	1,01	28,851				0,03		1,03	20,73	77,28	0,92				
15	10,00	15,0	1,20	28,013								100,00					
16	23,02	15,0	1,60	32,160							95,00	1,98	3,02				
17	23,02	145,1	25,77	32,160							95,00	1,98	3,02				
18	5,65	15,0	30,00	18,015	89,00	8,10		2,00				0,90					
19	241,68	675,0	25,00	66,881										74,42	18,61	1,35	5,62
20	113,88	1200,0	25,00	33,947				58,98		37,17	1,60	0,99	1,26				
21	55,61	350,0	24,01	33,947				58,98		37,17	1,60	0,99	1,26				
22	55,61	359,9	25,77	33,947				58,98		37,17	1,60	0,99	1,26				

Tabella 3.13. (Continua) Condizioni termodinamiche e composizione molare dei flussi materiali rappresentati in figura 3.7 e 3.8.

	Portata	Temperatura	Pressione	Massa Molare	Frazioni molari [ % ]												
	[ kg/s ]	[ °C ]	[ bar ]	[ kg/kmol ]	CH <sub>4</sub>	C <sub>2+</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CaO	CaCO <sub>3</sub>	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
23	78,63	308,4	25,8	33,403				41,05		25,87	30,00	1,29	1,80				
24	58,27	350,0	24,0	33,947				58,98		37,17	1,60	0,99	1,26				
25	58,27	172,7	23,3	33,947				58,98		37,17	1,60	0,99	1,26				
26	58,27	154,2	22,6	33,947				58,98		37,17	1,60	0,99	1,26				
27	0,80	-45,0	21,7	37,685				42,98			20,25	20,10	16,67				
28	45,97	-46,5	17,8	43,609				96,00			1,81	0,79	1,40				
29	3,03	15,0	1,0	18,016						100,00							
30	37,09	83,0	25,8	18,016						100,00							
31	37,09	160,0	25,0	18,016						100,00							
32	72,59	330,8	130,0	18,016						100,00							
33	72,59	331,0	130,0	18,016						100,00							
34	44,81	330,8	130,0	18,016						100,00							
35	44,81	331,0	130,0	18,016						100,00							
36	142,78	563,3	125,6	18,016						100,00							
37	45,97	25,0	150,0	43,609				96,00			1,81	0,79	1,40				

# **Capitolo 4. Cenni teorici sui letti fluidizzati e dimensionamento dei reattori utilizzati nel processo SE – SMR.**

## **4.1 I letti fluidi**

### **4.1.1 Brevi cenni storici**

Il 16 dicembre del 1921, Fritz Winkler diede per la prima volta la dimostrazione della possibilità di gassificare carbone impiegando un letto fluidizzato: fece fluire dei gas combustibili nella parte inferiore di un crogiolo contenente particelle di coke e osservò che esse venivano trascinate verso l'alto e rimescolate dalla corrente gassosa mostrando un comportamento del tutto simile a quello di un liquido in ebollizione.

Questo esperimento diede il via ad una serie di studi sui processi di fluidizzazione o, come veniva descritta, l'arte di rendere il comportamento di particelle solide simile a quello di un liquido.

Nonostante altri autori abbiano osservato tale fenomeno il merito della realizzazione dei primi processi chimici a letto fluido bollente va proprio a Winkler che realizzò il primo gassificatore commerciale a letto fluidizzato: un reattore cilindrico di 12 m<sup>2</sup> di sezione interna, una dimensione non certo insignificante anche se comparata con gli standard odierni.

### **4.1.2 Caratterizzazione delle particelle solide**

Con il termine “particella solida” si indica un piccolo oggetto rigido e di forma definita, dotato di precisi confini fisici in ogni direzione, caratterizzato da un volume proprio e da una superficie di interfaccia in contatto con l'ambiente circostante.

Le caratteristiche geometriche delle particelle solide risultano molto spesso importanti qualora esse vengano utilizzate in processi che ne richiedono la movimentazione o l'interazione con correnti gassose o fluidi.

Nei sistemi a letto solido fluidizzato fattori come le dimensioni, la sfericità e la densità possono rendere idonei all'impiego alcuni solidi rispetto ad altri.

Poiché le particelle solide naturali non sono mai esattamente sferiche occorre caratterizzarle, da un punto di vista geometrico, attraverso un diametro

equivalente e un parametro che prende il nome di sfericità e denota la deviazione dalla forma sferica.

#### 4.1.2.1 Diametro equivalente

Una volta nota la superficie “S” e il volume “V” della particella, tale parametro può essere definito in diversi modi:

- Volume diameter

È il diametro di una sfera avente il medesimo volume della particella:

$$d_V = \text{Volume diameter} = \left(\frac{6 \cdot V}{\pi}\right)^{1/3} \quad (4.1)$$

- Surface diameter

È il diametro della sfera avente la stessa superficie esterna della particella:

$$d_S = \text{Surface diameter} = \left(\frac{S}{\pi}\right)^{1/2} \quad (4.2)$$

- Sieve size

Indicato con “d<sub>p</sub>”, è la dimensione della più piccola apertura di un setaccio in cui la particella è in grado di passare.

- Surface – Volume diameter

È il diametro di una sfera dotata del medesimo rapporto superficie – volume della particella non sferica:

$$\frac{6 \cdot \pi \cdot d_{SV}^2}{\pi \cdot d_{SV}^3} = \frac{S}{V} \Rightarrow d_{SV} = \text{Surface – Volume diameter} = \frac{6 \cdot V}{S} \quad (4.3)$$

#### 4.1.2.2 Sfericità

Tale parametro adimensionale è definito come il rapporto tra la superficie di una sfera dotata dello stesso volume della particella e la superficie della particella stessa:

$$\vartheta = \text{Sfericità} = \frac{\pi \cdot d_V^2}{S} \quad (4.4)$$

Sfruttando le precedenti equazioni si può inoltre ricavare:

$$d_{SV} = \vartheta \cdot d_V \quad (4.5)$$

Nella tabella sottostante sono riportati valori di sfericità tipiche per alcuni solidi di interesse:

Tabella 4.1. Tipici valori di sfericità relativi ad alcune particelle solide, [42].

PARTICELLA	Sfericità
Sabbia (Ottawa)	0,95
Sabbia (Media)	0,75
Calcare	0,45
Gesso	0,40
Carbone macinato	0,65
Polverino di carbone	0,73
Allumina	0,3 - 0,8
Catalizzatore per SMR	0,4 - 0,9
Catalizzatore per FCC	0,58
Vetro macinato	0,65

#### 4.1.2.3 Dimensione media

Generalmente un insieme di particelle solide dello stesso materiale non contiene particelle di un'unica dimensione ma risulta invece caratterizzato da una distribuzione di dimensione.

Per questo motivo è spesso molto conveniente immaginare una massa equivalente di particolato in cui le particelle siano tutte della stessa dimensione, soprattutto nei problemi inerenti la fluidizzazione in quanto una proprietà fondamentale è l'area superficiale e il diametro medio delle particelle viene definito come il diametro per cui si eguaglia l'area superficiale media delle particelle costituenti il letto.

Per ricavare un valore di diametro medio si utilizza il metodo "sieving" che prevede l'impiego di una serie di setacci standardizzati con aperture quadrate sovrapposti in modo da avere, procedendo dall'alto verso il basso, aperture di dimensioni decrescenti.

Le particelle vengono filtrate e si pesano le frazioni raccolte tra due setacci adiacenti: ad ogni frazione ottenuta in questo modo viene associata una dimensione "d<sub>i</sub>" pari alla media aritmetica tra le aperture dei due setacci adiacenti.

Indicando con "x<sub>i</sub>" la frazione massica delle particelle raccolte tra due setacci adiacenti, il diametro medio è definito quindi dalla seguente:

$$d_m = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_i}} \quad (4.6)$$

Nella pratica industriale la distribuzione dimensionale viene spesso descritta dal diametro equivalente “ $d_{50}$ ” definito come la misura al di sotto della quale si trova il 50 % della massa del campione; il  $d_{50}$  viene corredato da un altro parametro noto come “relative size range” e definito come:

$$R = \frac{d_{84} - d_{16}}{2 \cdot d_m} \quad (4.7)$$

In cui “ $d_{84}$ ” e “ $d_{16}$ ” sono definiti in modo analogo al  $d_{50}$ .

#### 4.1.2.4 Caratteristiche di impacchettamento

In una situazione in cui non avviene nessuna fluidizzazione, le particelle, a causa della forza di gravità, formano un “packed bed” semplicemente poggiandosi le une sulle altre.

A seconda della forma delle particelle e a come avviene il riempimento del letto un certo volume rimarrà vuoto.

Tale frazione volumetrica prende il nome di “void volume” e viene definito dal parametro grado di vuoto (o porosità):

$$\varepsilon = \text{Grado di vuoto} = \frac{\text{Void Volume}}{\text{Volume delle particelle} + \text{Void Volume}} \quad (4.8)$$

#### 4.1.2.5 Classificazione delle particelle solide

Sulla base dei suoi esperimenti legati alla fluidizzazione, Geldart in [44] introdusse una classificazione delle particelle solide in quattro classi, ognuna delle quali caratterizzata da differenti proprietà e conseguente differente comportamento rispetto alla fluidizzazione.

La classe di appartenenza di un insieme di particelle solide non dipende solo dal loro diametro ma, come mostra il grafico riportato in fig. 4.1, anche dalla differenza tra la loro densità e quella della miscela gassosa utilizzata per la fluidizzazione.

- Classe C

O “cohesive”, si tratta di particelle molto fini (la farina ricavata dal frumento ne è un tipico esempio) la cui normale fluidizzazione risulta estremamente difficoltosa: in letti di piccolo diametro le particelle di classe C tendono a muoversi come un “plug” (o “tappo”) di solidi, mentre in letti di dimensioni maggiori si creano dei canali di passaggio dalla zona del distributore alla superficie del letto senza che avvengano, se non in misura non significativa, fenomeni di mescolamento tipici della fluidizzazione.



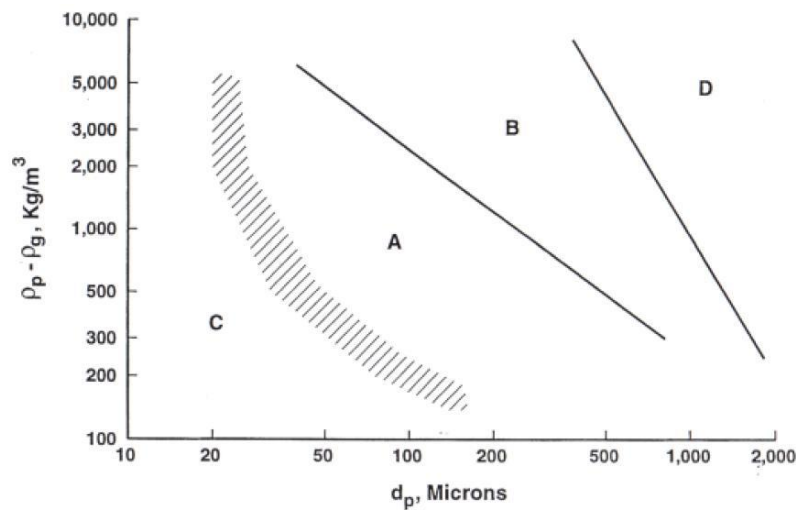


Figura 4.1. Diagramma di Geldart per la classificazione delle particelle solide, [45].

Per rendere possibile la fluidizzazione delle particelle di classe C è possibile, in alcune situazioni, introdurre in un letto contenente particelle dello stesso materiale ma di classe B: nonostante le polveri di classe C siano molto piccole non vengono trascinate immediatamente dai gas ma possono rimanere all'interno del letto anche per diversi minuti.

- Classe A

Dette “aeratable”, caratterizzate da dimensioni maggiori rispetto alle particelle di classe C e/o da basse densità (tipicamente minori di  $1400 \text{ kg/m}^3$ ), come ad esempio il catalizzatore utilizzato nei processi FCC.

La fluidizzazione non presenta problemi e in genere la velocità di minima fluidizzazione risulta essere minore rispetto alla velocità per cui si assiste alla comparsa di bolle.

Se le condizioni di fluidizzazione fanno sì che il letto sia di tipo bollente si osservano alcuni comportamenti caratteristici di questa classe di particelle solide:

- Le bolle risalgono il letto più rapidamente rispetto al gas che attraversa la emulsion phase.
- Tali bolle si suddividono e si aggregano tra loro molto frequentemente durante la risalita. Tipicamente la dimensione massima raggiunta dalle bolle è minore di 10 cm anche in letti molto grandi.
- Si ottiene un ricircolo interno di solidi considerevole già quando si hanno poche bolle o reattori di diametro elevato.
- Qualora il diametro del reattore fosse simile a quello raggiunto dalle bolle si assisterebbe ad un moto di tipo “axial slug”.

Nel caso di particelle di classe A la frazione più fine agisce come un lubrificante e rende più semplice la fluidizzazione; in genere il rapporto tra la velocità di comparsa delle bolle e la minima velocità di fluidizzazione cresce al crescere della frazione più fine.

- Classe B

Tali particelle vengono denominate “sandlike”, hanno dimensioni medie comprese tra i 40  $\mu\text{m}$  e i 500  $\mu\text{m}$  e densità minori di 4000  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

La transizione da una fluidizzazione di tipo “smooth” ad una di tipo “bubbling” avviene non appena la velocità dei gas supera quella di minima fluidizzazione.

Inoltre:

- In prossimità del distributore si formano bolle di piccole dimensioni che successivamente coalescono tra loro mentre risalgono il letto.
- Tale aumento di dimensioni risulta essere circa lineare rispetto alla distanza dal distributore e all'eccesso di velocità rispetto alla minima fluidizzazione.
- Non viene invece osservata una significativa dipendenza tra le dimensioni delle bolle e quelle delle particelle solide.
- Nelle situazioni in cui il ribollire è particolarmente vigoroso si ha un'ottima circolazione e una continua miscelazione dei solidi.

- Classe D

Denominate “spoutable”, si tratta di particelle molto grandi e/o particolarmente dense (ad esempio i chicchi di caffè una volta tostati), è necessario impiegare enormi quantità di gas per fluidizzare solidi di questo tipo, spesso portate molto maggiori rispetto a quelle richieste dalle reazioni chimiche o fisiche che si vogliono far avvenire nel reattore.

Altre proprietà che li caratterizzano sono:

- Un piccolo grado di vuoto relativo alla fase densa.
- Come per le particelle di classe A le bolle risalgono il letto più velocemente rispetto al gas che attraversa la densa phase.
- Tali bolle accrescono di dimensione rapidamente e possono arrivare a diametri confrontabili con quello del reattore anche nei casi di letti molto grandi: per limitare il pericolo di slug si progetta spesso il vessel con un diametro crescente.
- Le particelle di classe D, a differenza dei solidi di altre classi, tendono a formare zampilli superficiali.

### 4.1.3 I differenti regimi di fluidizzazione

In un letto fluidizzato il peso delle particelle solide viene controbilanciato dalle azioni di galleggiamento (anche se nella maggior parte dei casi tale contributo è pressoché irrilevante) e di trascinarsi, o “drag”, esercitate dal mezzo

fluidizzante: in questo modo le particelle vengono mantenute in una condizione di “semi – sospensione”.

In una situazione di questo tipo il letto fluidizzato mostra le seguenti caratteristiche, del tutto simili a quelle di un liquido:

- La pressione statica ad ogni altezza è circa pari al peso del letto solido (per unità di sezione) al di sopra del livello considerato.
- Un oggetto più denso rispetto alla “bulk density” (ossia la densità complessiva di fase gassosa e fase solida) affonderà mentre un oggetto meno denso galleggerà sulla superficie del letto solido.
- I solidi possono essere drenati dal letto come un liquido da un orifizio e tale flusso di solidi risulterà simile al getto di un fluido da un recipiente forato.
- La superficie del letto si mantiene orizzontale indipendentemente dall’inclinazione del recipiente in cui sono contenute le particelle solide fluidizzate. Inoltre il letto assume la forma del recipiente.
- Le particelle risultano efficacemente miscelate e si ha un’ottima uniformità di temperatura.

Per capire come si origina un letto fluidizzato è sufficiente pensare ad una corrente gassosa in moto attraverso un letto di particelle solide poggiate sul fondo poroso di un contenitore.

Per velocità dei gas basse non si vedranno movimenti macroscopici rilevanti mentre se le portate gassose sono molto elevate i solidi saranno trascinati al di fuori del reattore.

Al variare della velocità dei gas il sistema passa quindi da un regime di fluidizzazione ad un altro, ognuno dei quali caratterizzato da differenti proprietà. Di seguito sono elencati tali regimi per velocità crescenti e viene riportata una tabella con le più rilevanti caratteristiche di ogni regime:

- Letto fisso, detto anche “packed bed” o “fixed bed”.
- Letto fluidizzato bollente, o “bubbling bed”.
- Letto fluidizzato turbolento, “turbulent bed”.
- Fast fluidized bed.
- Trasporto pneumatico, “pneumatic transport” o “entrained bed”.

Tabella 4.2. Caratteristiche salienti relative ai differenti regimi di fluidizzazione, [44].

	Regime di fluidizzazione			
	Packed	Bubbling / Turbulent	Fast Fluidized	Pneumatic
Diametro medio particelle [mm]	< 300	0,03 - 3	0,05 - 0,5	0,02 - 0,08
Velocità dei gas [m/s]	1,0 - 3,0	0,5 - 2,5	4,0 - 6,0	15 - 30

Tabella 4.2. (Continua) Caratteristiche salienti relative ai differenti regimi di fluidizzazione, [44].

	Regime di fluidizzazione			
	Packed	Bubbling / Turbulent	Fast Fluidized	Pneumatic
Gas mixing	Simile ad un plug-flow	Presenza di due fasi	Plug-flow di tipo disperso	Plug-flow
Moto dei solidi	Assente	Verso l'alto e verso il basso	Principalmente verso l'alto	Totalmente verso l'alto
Solid - solid mixing	Trascurabile	Quasi perfetto	Quasi perfetto	Molto limitato
Grado di vuoto medio	0,4 - 0,5	0,5 - 0,85	0,85 - 0,99	0,98 - 0,998
Delta T	Ampio	Molto limitato	Modesto	Insignificante
Bed-to-surface heat transfer coefficient [W/K*m <sup>2</sup> ]	50 - 150	200 - 550	100 - 200	50 - 100

#### 4.1.4 Fluidizzazione e letti fluidi bollenti

In alcune applicazioni che richiedono l'utilizzo di reattori chimici, come ad esempio i processi di Fluid Catalytic Cracking (la cui descrizione è reperibile in [10]), i letti fissi mostrano alcuni svantaggi considerevoli: se le reazioni avvengono con cinetiche rapide e risultano essere spiccatamente endotermiche o esotermiche possono formarsi all'interno del letto delle zone isolate ad alta (o bassa) temperatura in grado di limitare l'efficienza del reattore o rendere favorita la formazione di prodotti indesiderati.

Inoltre i reattori a letto fisso in cui i solidi richiedono dei processi di rigenerazione possono operare solo in modo discontinuo.

Come già accennato, se il letto di solidi viene fluidizzato, il continuo movimento e miscelamento di solidi e gas consente di ottenere un'elevata uniformità di temperatura anche nel caso di reazioni chimiche fortemente endotermiche o esotermiche. Il reattore risulta quindi più facilmente controllabile da questo punto di vista.

Il continuo miscelamento determina inoltre migliori condizioni di contatto tra le fasi eterogenee (tipicamente tra i gas e i solidi) favorendo lo scambio termico e materiale.

A tali effetti positivi sono tuttavia associati dei problemi relativi alla formazione e al conseguente possibile trascinamento di polveri: possono quindi, se non opportunamente rimosse dalla corrente gassosa, danneggiare componenti a valle dei reattori e determinare il progressivo svuotamento degli stessi.

Il fenomeno della fluidizzazione può essere efficacemente caratterizzato dalla misurazione delle perdite di carico che interessano i gas fluidizzanti in funzione della loro velocità.

Al di sotto della velocità minima di fluidizzazione il letto solido rimane macroscopicamente fermo e le perdite di carico aumentano all'aumentare della velocità dei gas. Quando viene raggiunta la velocità minima di fluidizzazione tutte le particelle solide sono essenzialmente supportate dalla portata gassosa e il delta P a cavallo del letto è pari al peso (specifico per unità di superficie) del letto fluidizzato.

Successivi incrementi della velocità dei gas non causano aumenti delle perdite di carico. Si osserva tuttavia che nelle situazioni reali le perdite di carico si stabilizzano per velocità leggermente superiori rispetto alla minima velocità di fluidizzazione a causa delle interazioni tra letto solido e pareti del reattore, della possibile formazione di canali in cui il gas risale senza fluidizzare le particelle e della non perfetta distribuzione del mezzo fluidizzante.

In condizioni di minima fluidizzazione si osserva che il grado di vuoto del letto corrisponde a quello di un impacchettamento statico in cui si minimizza il contatto tra i componenti solidi. La seguente trattazione è interamente ricavata da [46].

Nel caso le particelle solide siano assimilabili a delle sfere di dimensioni uniformi tale modalità di impacchettamento è di tipo cubico, con un grado di vuoto calcolabile come:

$$\varepsilon_{mf} = \frac{6-\pi}{6} = 0,476 \quad (4.9)$$

Sostituendo tale valore nella correlazione di Carman si ricava:

$$\frac{\Delta p}{L} = 180 \frac{\mu U_{mf} (1-\varepsilon_{mf})^2}{d_p^2 \varepsilon_{mf}^3} = 459 \frac{\mu U_{mf}}{d_p^2} \quad (4.10)$$

Ricordando la relazione teorica tra perdita di carico e peso del letto fluidizzato è possibile ricavare il valore della velocità minima di fluidizzazione.

$$\frac{\Delta p}{L} = (\rho_P - \rho_g)(1 - \varepsilon_{mf})g \quad (4.11)$$

$$U_{mf} = 0,00114 \frac{g d_p^2 (\rho_P - \rho_g)}{\mu} \quad (4.12)$$

I letti fluidi bollenti sono dei letti solidi fluidizzati in cui sono osservabili delle frazioni di volume che non contengono solidi ma solo i gas fluidizzanti. Tali vuoti prendono il nome di “bolle”.

Secondo Harrison e altri un regime di fluidizzazione di questo tipo è riscontrabile quando il rapporto tra le dimensioni massime di una bolla stabile e il diametro medio delle particelle solide risulta maggiore di 10.

Tale parametro può essere calcolato utilizzando la seguente correlazione, valida per diametri massimi delle bolle “ $D_{B, Max}$ ” molto minori del diametro del letto fluido (in questo modo risultano trascurabili gli effetti di parete):

$$\frac{(D_B)_{Max}}{d_P} = 71,3 \cdot \left( \frac{\mu^2}{g d_P^3 \rho_g^2} \right) \cdot \left[ \frac{\frac{\rho_P}{\rho_P - \rho_g} - \varepsilon_{mf}}{1 - \varepsilon_{mf}} \right] \cdot \left[ \left( 1 + \frac{g d_P^3 \rho_g}{54 \mu^2} (\rho_P - \rho_g) \right)^{1/2} - 1 \right]^2 \quad (4.13)$$

Un valore di tale rapporto inferiore o vicino all’unità denota invece un regime di fluidizzazione in cui le particelle solide risultano disperse in modo relativamente omogeneo nella fase gassosa senza che si formino bolle di dimensioni significative.

In questo caso è possibile definire una velocità minima associata alla comparsa di bolle di dimensioni significative, “ $U_{mb}$ ”; Geldart e Abrahamsen proposero la seguente correlazione:

$$\frac{U_{mb}}{U_{mf}} = 4,125 \cdot 10^4 \frac{\mu^{0,9} \rho_g^{0,1}}{(\rho_P - \rho_g) g d_P} \quad (4.14)$$

Tipicamente queste due velocità caratteristiche risultano essere quasi coincidenti per particelle di classe B o D mentre le particelle di classe A sono caratterizzate da una  $U_{mb}$  maggiore rispetto alla minima velocità di fluidizzazione. Tale rapporto tende ad assumere valori più elevati all’aumentare della pressione e della temperatura.

I rilievi sperimentali hanno messo in evidenza come la formazione delle bolle in un letto fluidizzato sia molto simile a quanto avviene in un fluido non viscoso: con portate volumetriche di gas molto piccole la frequenza e la dimensione delle bolle formatesi sono legate da un bilancio tra la tensione superficiale del liquido e le forze di galleggiamento relative alla bolla.

Se le portate gassose aumentano, l’inerzia del liquido mosso dalle bolle che risalgono diventa predominante rispetto alla tensione superficiale: quando ciò avviene si ha una diretta analogia tra il comportamento di un liquido non viscoso e quello del letto fluidizzato in quanto quest’ultimo è caratterizzato da un valore nullo di tensione superficiale.

Sfruttando tale analogia, Harrison e Davidson ricavarono, in [55], le equazioni relative alla frequenza di apparizione delle bolle e al loro volume, assumendo pari a zero la perdita di gas dalla bolla stessa.

$$f_B = \frac{1}{g^{0,6}} \left( \frac{6G}{\pi} \right)^{0,2} \quad (4.15)$$

$$V_B = 1,138 \frac{G^{1,2}}{g^{0,6}} \quad (4.16)$$

In cui “G” indica la portata volumetrica del mezzo fluidizzante.  
Per ridotte portate volumetriche occorre correggere la (4.16) in quanto gli effetti legati alla viscosità non possono più essere trascurati:

$$V_{B,low \text{ flow rates}} = 1,378 \frac{G^{1,2}}{g^{0,6}} \quad (4.17)$$

Le bolle che si originano hanno due principali proprietà: risalgono il letto ad una velocità finita e tendono ad ingrandirsi a causa di tre contributi:

- La pressione idrostatica diminuisce lungo il percorso di risalita delle bolle.
- Le bolle coalescono verticalmente con le porzioni di scia delle bolle che le precedono nella risalita.
- Si ha una coalescenza in direzione orizzontale con le bolle sufficientemente vicine.

Dei suddetti in genere il primo contributo è poco rilevante mentre l’incremento di dimensioni delle bolle è quasi totalmente dovuto al fenomeno della coalescenza.

In letteratura sono reperibili molti modelli che descrivono tale fenomeno, uno dei più recenti è stato sviluppato da Yates e altri nel 1995, [56], studiando un letto solido con particelle di classe A e dotato di un sistema di alimentazione dei gas ad ugelli multipli (tipo Tuyere).

L’altezza alla quale si ha una completa coalescenza viene espressa dalla seguente correlazione:

$$h_C = 39,6 \left( \frac{U}{U_{mf}} \right)^{-\frac{1}{3}} \cdot l_s \quad (4.18)$$

In cui “ $l_s$ ” rappresenta la distanza di separazione tra gli ugelli.

Il volume della frazione occupata dalle bolle al termine della coalescenza è invece ricavabile dalla correlazione sottostante.

$$V_S = 31V_B^{0,42} \quad (4.19)$$

Si nota come tale valore non sia la semplice sommatoria dei volumi relativi alle singole bolle a causa di effetti secondari quali l’ingresso e uscita di porzioni di gas durante la coalescenza tra le bolle.

## 4.2 Dimensionamento della sezione di SE – SMR

Abbinando un modello fluidodinamico (come quello descritto in precedenza) alle equazioni di trasporto di massa ed energia (contenute ad esempio nel modello di Orcutt adattato ai letti fluidi bollenti in [5]) e ad opportuni modelli cinetici, tra cui il modello SCM “Shrinking-unreacted Core Model” relativo alle reazioni tra gas e particelle solide (riportato in [5], [58], [59] e [60]), si è in grado di modellizzare il sistema di letti fluidi in cui avvengono le reazioni di reforming con carbonatazione e di rigenerazione del sorbente esausto.

### 4.2.1 Schema di impianto, procedura di calcolo e correlazioni utilizzate

La configurazione impiantistica relativa alla sezione di reforming e rigenerazione è schematizzata in figura 4.2:

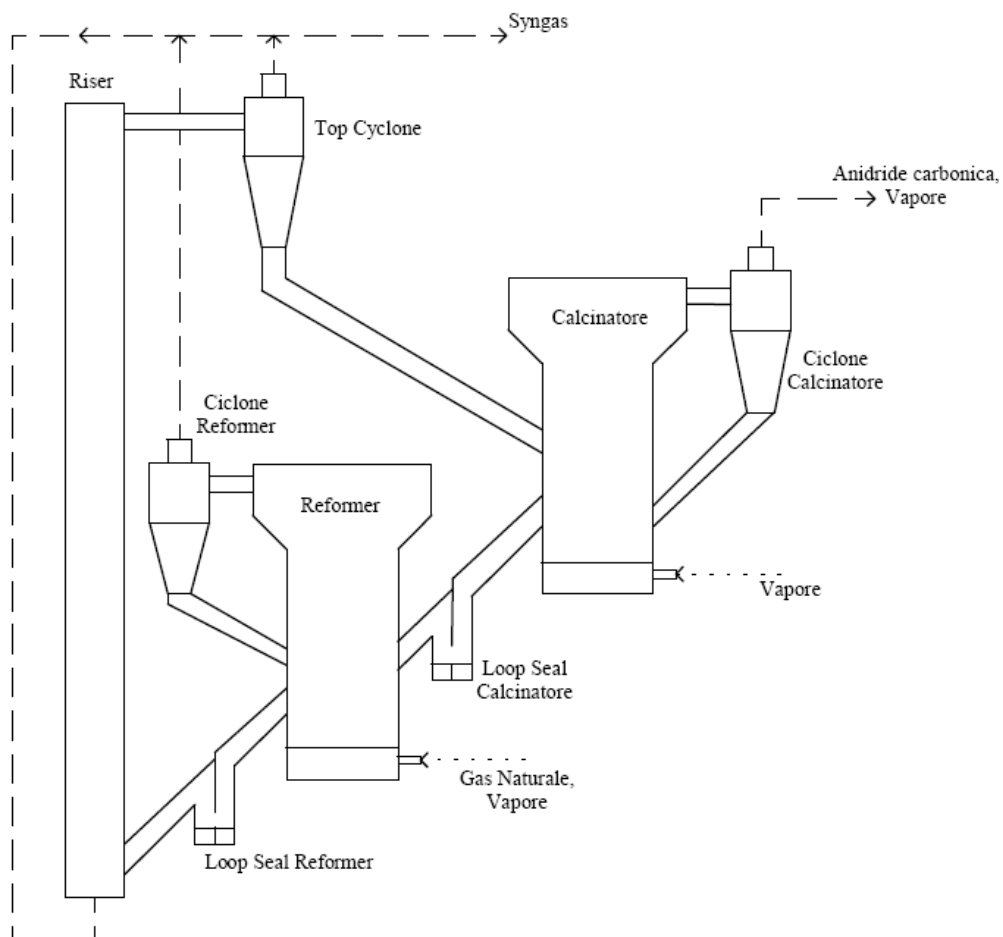


Figura 4.2. Layout del sistema SE – SMR considerato per il dimensionamento.



Tale configurazione è stata proposta in [57] ed è oggetto di ricerca presso l'IFE (Institute for Energy Technology, Norvegia) che entro il 2015 dovrebbe costruire un impianto pilota (di taglia pari a 200 kW riferiti al potere calorifico dell'idrogeno prodotto).

La procedura di dimensionamento riportata in seguito si basa su criteri e ipotesi progettuali attualmente utilizzati dall'IFE per lo sviluppo del suddetto impianto pilota.

I reattori di reforming e calcinazione sono due letti fluidi bollenti, la circolazione dei solidi viene effettuata utilizzando due loop – seal (tra rigeneratore e reformer e tra reformer e riser) ed un ulteriore letto fluido (che prende il nome di “riser”) operante in condizione di fast fluidization.

La fluidizzazione dei letti solidi è assicurata da:

- Il flusso di reagenti in ingresso per quanto riguarda il reformer.
- Un'adeguata portata di vapore nel calcinatore.
- Una parte della portata di syngas prodotto dal reformer che viene utilizzato per la fluidizzazione e il trasporto dei solidi nel riser.
- Vapore ad alta temperatura per il corretto funzionamento delle loop – seals e il mantenimento del flusso di solidi desiderato tra calcinatore e reformer e tra reformer e riser.

#### 4.2.1.1 Reformer e calcinatore

Il dimensionamento del reattore di reforming e del calcinatore deve consentire sia il corretto funzionamento fluidodinamico dei letti fluidizzati sia l'ottenimento delle più opportune condizioni di reazione.

In particolare nel reformer occorre convertire il più efficacemente possibile il gas naturale in ingresso e adsorbire l'anidride carbonica rilasciata mentre nel calcinatore si deve raggiungere una completa rigenerazione del sorbente.

In particolare, sulla base dei modelli cinetici e fluidodinamici (informazioni ricevute da [48]), si ritiene che un'altezza statica del letto sufficiente a garantire alle reazioni di reforming il raggiungimento dell'equilibrio sia pari a 1,7 metri.

La velocità di fluidizzazione viene ipotizzata pari a 0,543 m/s, valore ben superiore alla velocità minima di fluidizzazione (poco inferiore agli 0,01 m/s) ma sufficientemente minore rispetto alla velocità terminale di caduta (stimata pari a 1,23 m/s).

Inoltre, essendo le particelle utilizzate in queste condizioni classificabili come di classe B non ci sono problemi relativi alla minima velocità di formazione delle bolle in quanto essa coincide con la minima velocità di fluidizzazione.

Nota la portata volumetrica della miscela reagente che fluidizza le particelle solide contenute nel reformer è possibile calcolare la superficie del letto e dunque il diametro del reattore:

$$S_{Bed,Reformer} = \frac{\dot{V}_{Reagenti}}{U_{Reagenti}} \quad (4.20)$$

Ricavata la superficie del letto, conoscendo il valore della densità di impaccettamento in condizioni statiche dei solidi si può calcolare la quantità di solidi che il reattore alloggerà.

$$Massa_{Solidi} = S_{Bed} h_{Static} \rho_{Bulk} \quad (4.21)$$

Per quanto riguarda il calcinatore si preferisce considerare come parametro di progetto, oltre all'altezza statica del letto (anche in questo caso fissata pari a 1,7 metri), il tempo di residenza dei solidi,  $\tau_S$ , fissato pari a 1780 secondi, valore che si ritiene sufficiente per garantirne la completa rigenerazione.

Nota quindi la portata di solidi che viene fatta circolare tra i due reattori è possibile ricavare la massa di solidi contenuti nel rigeneratore e dunque la sezione del reattore.

$$S_{Bed,Calcinatore} = \frac{W_{Solidi} \tau_S}{h_{Static} \rho_{Bulk}} \quad (4.22)$$

Ricavati i diametri dei letti solido si può procedere con il dimensionamento della zona di ingresso dei gas, suddivisa in “wind box” e distributori.

#### 4.2.1.2 Wind Box

Si tratta della zona al di sotto della griglia di distribuzione dei gas, schematizzata nella seguente figura:

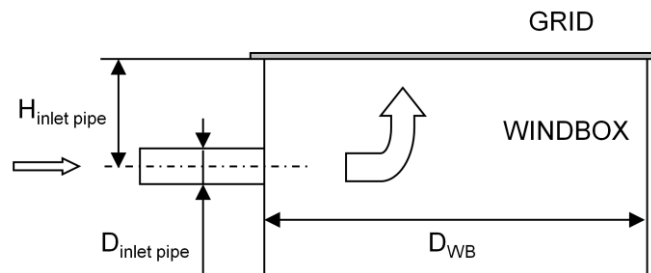


Figura 4.3. Rappresentazione schematica della wind box relativa ai reattori di reforming e calcinazione.

Attraverso la inlet pipe la miscela gassosa entra nel plenum posto al di sotto della griglia in modo da garantire una distribuzione il più omogenea possibile. Nota la composizione di tale miscela e la temperatura di alimentazione è possibile utilizzare il software “Ergun62e” (un database di proprietà termodinamiche relative a solidi e miscele gassose) per ricavare i valori di

densità e viscosità dinamica; la densità viene utilizzata per il calcolo della portata volumetrica in ingresso:

$$\dot{V}_{FEED} = \frac{\dot{m}_{FEED}}{\rho_{FEED}} \quad (4.23)$$

Indicando con “ $D_{WB}$ ” il diametro del plenum della wind box, coincidente con il diametro del reattore, si può ricavare il valore di velocità dei gas:

$$A_{WB} = \pi \cdot \frac{D_{WB}^2}{4} \quad (4.24)$$

$$\dot{m}_{FEED} = \rho_{FEED} \cdot U_{FEED} \cdot A_{WB} \Rightarrow U_{WB} = \frac{\dot{V}_{FEED}}{A_{WB}} \quad (4.25)$$

Per dimensionare la inlet pipe, ossia il condotto di ingresso dei gas fluidizzanti nella wind box, occorre ipotizzare la velocità dei gas al suo interno, “ $U_{INLET PIPE}$ ”, i cui valori tipici sono compresi tra i 60 m/s e gli 80 m/s.

$$D_{INLET PIPE} = \left( \frac{4 \cdot \dot{V}_{FEED}}{U_{INLET PIPE} \cdot \pi} \right)^{1/2} \quad (4.26)$$

Dallo schema riportato in fig. si osserva come l’asse della inlet pipe sia posizionato al di sotto della griglia di distribuzione: tale dislivello consente di ottenere una migliore e più uniforme distribuzione dei gas nel plenum della wind box. Per ricavare il valore “ $H_{INLET PIPE}$ ” è possibile sfruttare la correlazione di Zenz, riportata in [44], dopo aver verificato che:

$$D_{INLET PIPE} > \frac{D_{WB}}{100} \quad (4.27)$$

$$H_{INLET PIPE}|_{ZENZ} = 0,2 \cdot D_{WB} + 0,5 \cdot D_{INLET PIPE} \quad (4.28)$$

Occorre inoltre prevedere un’opportuna distanza rispetto al fondo del plenum per evitare problemi di ristagno: tale distanza è in genere fissata pari a 0,8 metri.

$$H_{WB} = H_{INLET PIPE} + 0,8 m \quad (4.29)$$

È inoltre preferibile adottare un sistema di collegamento tra inlet pipe e plenum di tipo “horizontal – vertical – down”, riportato in figura:

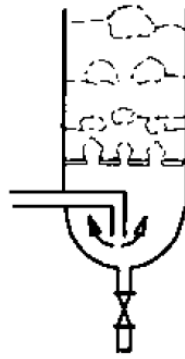


Figura 4.4. Disposizione ottimale del tratto finale della inlet pipe all'interno della wind box, [45].

#### 4.2.1.3 Distributori

A questo punto del dimensionamento occorre conoscere i valori di densità delle specie solide, ossia catalizzatore, sorbente e quella relativa al mix tra i due solidi.

Tali densità sono tuttavia differenti da quelle di “bulk” ossia rappresentative della condizione in cui i solidi vengono accumulati in una situazione di letto fisso e quindi sono caratterizzati da un certo grado di vuoto. Tipicamente questi valori di densità vengono ricavati da prove sperimentali in cui si misurano massa e volume di un insieme di particelle solide dotate di dimensioni il più possibile simili a quelle utilizzate nel processo reale.

Nel caso in esame si hanno i seguenti valori:

$$\rho_{BULK,Catalizzatore} = 1355 \frac{kg}{m^3}; \quad \rho_{BULK,Sorbente} = 935 \frac{kg}{m^3}$$

$$\rho_{BULK,Mix} = 1000 \frac{kg}{m^3}$$

Da tali dati è possibile risalire al grado di vuoto del letto in assenza di fluidizzazione:

$$\varepsilon_{BED,STATIC} = 1 - \frac{\rho_{BULK,Mix}}{\rho_{Mix}} \quad (4.30)$$

Occorre a questo punto capire a quale classe di solidi appartengono le particelle utilizzate: con il software “Ergun62e” si ricavano i valori di densità e viscosità dinamica del gas utilizzato per la fluidizzazione (nel caso del reformer si preferisce considerare il syngas in quanto, ipotizzando che le reazioni chimiche avvengano rapidamente e interessino quindi un'altezza ridotta del letto, è il gas con cui interagisce la maggior parte delle particelle solide) e, noto il diametro medio delle particelle di sorbente e catalizzatore (nei casi in esame sia il sorbente che il catalizzatore hanno il medesimo diametro medio, pari a 195  $\mu m$ ),

si utilizza la routine “particle” contenuta in “Ergun6” per ricavare l’indicazione della classe di appartenenza.

Qualora il risultato sia una classe difficilmente fluidizzabile (la D o peggio ancora la C) occorre ripensare alle condizioni del gas impiegato o alle dimensioni delle particelle solide.

Tra i risultati forniti dal programma di calcolo ci sono anche la minima velocità di fluidizzazione e la velocità terminale di caduta delle particelle: occorre controllare che il valore della velocità dei gas impiegata nel reattore sia compresa tra questi due valori e possibilmente lontana dalla velocità terminale onde evitare problemi legati al trascinarsi delle particelle al conseguente svuotamento del letto solido.

Una volta nota la massa dei solidi impiegati nel reattore si può calcolare l’altezza del letto in assenza di fluidizzazione:

$$\frac{m_{Solidi}}{\rho_{BULK, Mix}} = \pi \cdot \frac{D_{BED}^2}{4} \cdot H_S \Rightarrow H_S = \frac{m_{Solidi} \cdot 4}{\rho_{BULK, Mix} \cdot \pi \cdot D_{BED}^2} \quad (4.31)$$

Per particelle solide di classe B e classe A in condizioni di minima fluidizzazione si ha nella maggior parte dei casi un grado di vuoto “ $\epsilon_{mf}$ ” in un intorno di 0,5. Ipotizzando di utilizzare proprio questo valore è possibile calcolare l’altezza del letto in condizioni di minima fluidizzazione:

$$H_{BED, mf} = H_S \cdot \frac{1 - \epsilon_{BED, STATIC}}{1 - \epsilon_{mf}} \quad (4.32)$$

Da cui si può calcolare la caduta di pressione a cavallo del letto:

$$\Delta p_{BED} = (1 - \epsilon_{mf}) \cdot \rho_{Mix} \cdot H_{BED, mf} \cdot g \quad (4.33)$$

Il  $\Delta p$  richiesto dalla griglia di distribuzione è il 30 % di quello che si ha a cavallo del letto fluido:

$$\Delta p_{GRID} = \Delta p_{BED} \cdot \frac{30}{100} \quad (4.34)$$

Nel caso dei letti fluidi bollenti è preferibile utilizzare un sistema a Tuyeres per la distribuzione dei gas fluidizzanti. I gas provenienti dal plenum risalgono il singolo distributore e vengono immessi nel letto di solidi attraverso gli ugelli ricavati sulla superficie: il piccolo diametro degli ugelli garantisce alte velocità del gas e limita il pericolo di flusso indesiderato di solidi dal letto all’interno della wind box.

La sezione di un Tuyeres dal design estremamente semplice è riportata nella figura seguente.

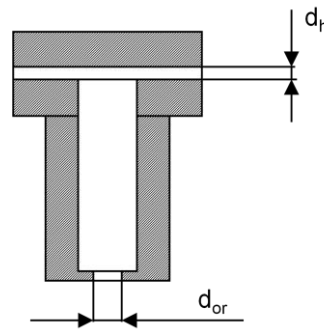


Figura 4.5. Sezione di un distributore di tipo Tuyere.

Fissato un numero di Tuyeres per metro quadro scelto tra un range di valori compresi tra 20 e 40 è possibile calcolare la distanza tra due distributori ipotizzando di disporli secondo una geometria quadrata:

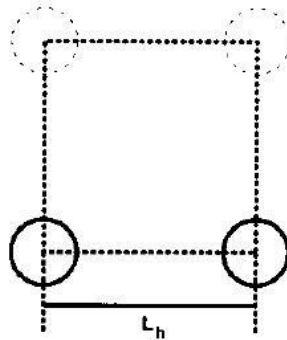


Figura 4.6. Disposizione dei Tuyeres al di sopra della wind box, [45].

$$L_h = \frac{1}{\sqrt{N_D}} \quad (4.35)$$

Dove con “ $N_D$ ” si indica la densità di Tuyeres.

Noto il diametro della griglia di distribuzione, coincidente con il diametro del reattore, è possibile calcolare il numero complessivo di Tuyeres da installare arrotondando per eccesso il risultato della seguente equazione:

$$N = N_D \cdot \pi \cdot \frac{D_{BED}^2}{4} \quad (4.36)$$

Data la disposizione quadrata si calcola la portata volumetrica elaborata dal singolo Tuyeres ipotizzando che ci sia una perfetta distribuzione; inoltre, assumendo che ciascun Tuyeres abbia un numero di fori di uscita pari a “ $N_h$ ” (in genere si utilizza un numero pari di ugelli, tipicamente 6 o 8, il cui diametro varia dai 5 ai 10 mm), si calcola la velocità di uscita dei gas:

$$\dot{V}_t = U_{WB} \cdot L_h^2 = \pi \cdot \frac{d_h^2}{4} \cdot N_h \cdot U_h \quad (4.37)$$

$$U_h = \frac{\dot{V}_t \cdot 4}{\pi \cdot d_h^2 \cdot N_h} \quad (4.38)$$

Si considera tale velocità come la massima velocità tollerabile all'interno del distributore e quindi si utilizza per il dimensionamento del diametro del canale principale:

$$U_{WB} \cdot L_h^2 = \pi \cdot \frac{d_{OR}^2}{4} \cdot U_h \Rightarrow d_{OR} = \left( \frac{4 \cdot U_{WB}}{\pi \cdot U_h \cdot N_d} \right)^{1/2} \quad (4.39)$$

Occorre a questo punto calcolare, attraverso la correlazione di Merry, la lunghezza di penetrazione del getto per verificare che la distanza tra due Tuyeres adiacenti sia sufficiente:

$$L_{JET} = 5,25 \cdot d_h \cdot \left[ \frac{\rho_{FEED} \cdot U_h^2}{\rho_{MIX} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot g \cdot d_p} \right]^{0,4} \cdot \left[ \frac{\rho_{SYNGAS}}{\rho_{MIX}} \right]^{0,2} \cdot \left[ \frac{d_p}{d_h} \right]^{0,2} \quad (4.40)$$

Occorre verificare che il doppio di tale lunghezza di penetrazione sia il più possibile minore della distanza tra i distributori per evitare problemi di interferenza tra i getti.

Infine, per calcolare la perdita di carico causata dal passaggio dei gas attraverso gli ugelli dei Tuyeres è necessario ricavare il “discharge coefficient”, correlato al numero di Reynolds della portata all'interno della wind box:

$$Re_{WB} = \frac{U_{WB} \cdot D_{WB} \cdot \rho_{FEED}}{\mu_{FEED}} \quad (4.41)$$

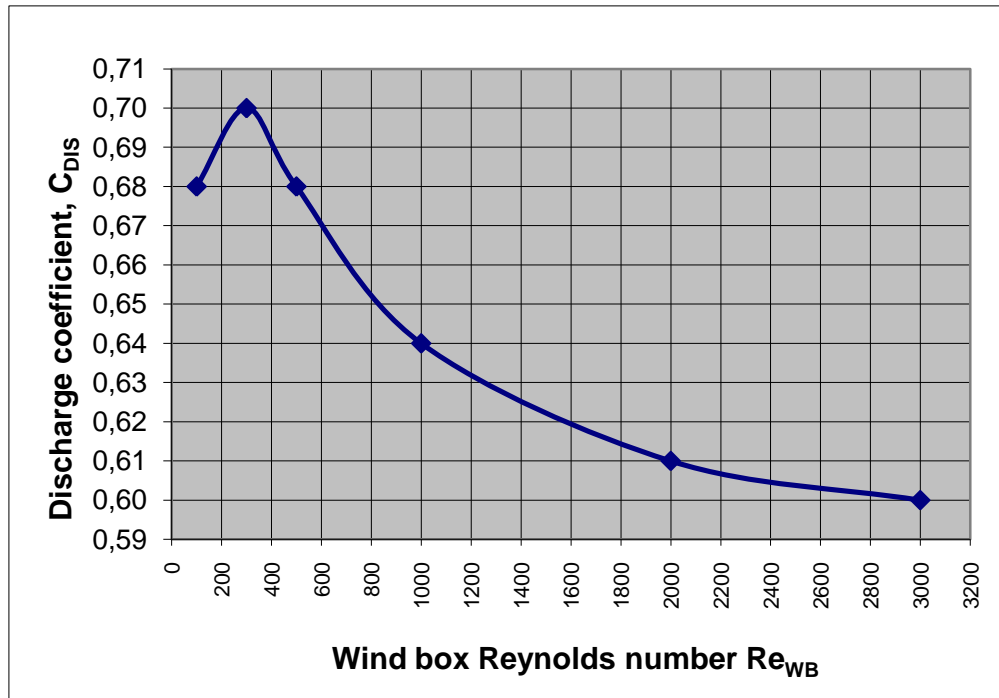


Figura 4.7. Coefficiente di discharge in funzione del numero di Reynolds relativo alla wind box, [45].

$$\Delta p_{Tuyeres} = \frac{\rho_{FEED}}{2} \cdot \left( \frac{U_h}{C_{DIS}} \right)^2 \quad (4.42)$$

#### 4.2.1.4 Loop – seals

Per la movimentazione della portata di solidi dal rigeneratore al reattore di reforming e dal reformer al riser si utilizzano due valvole “non meccaniche” che prendono il nome di loop – seals.

La forma di tali valvole è riportata schematicamente nella figura sottostante:



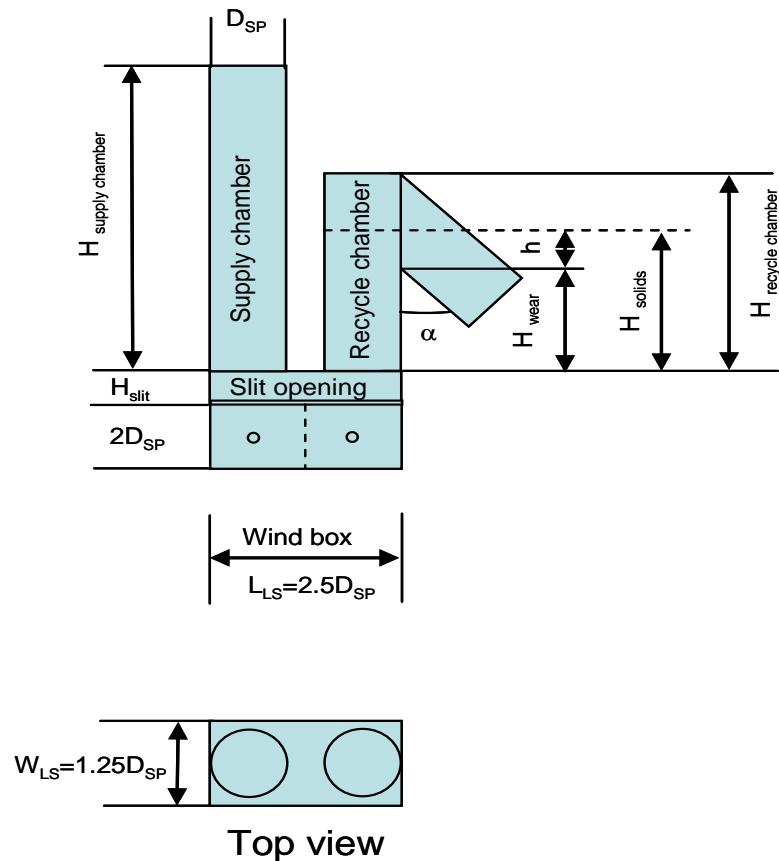


Figura 4.8. Rappresentazione schematica di una valvola non meccanica di tipo loop - seal, [45].

I solidi vengono alimentati, per gravità, nella supply chamber, vengono fluidizzati dalla corrente gassosa proveniente dalla wind box, percorrono orizzontalmente l'apertura di collegamento che prende il nome di slit opening e raggiungono la recycle chamber, in cui vengono mantenuti in condizioni di fluidizzazione.

La recycle chamber viene progettata in modo che l'altezza del letto fluidizzato risulti maggiore del bordo inferiore dell'apertura con cui la loop – seal è collegata al successivo componente di impianto. In questo modo i solidi tracimano al di sopra dello stramazzo e, per gravità, percorrono il condotto di scarico.

Nota la portata di solidi circolanti “ $W_S$ ” è possibile ricavare il diametro della supply chamber, “ $D_{SP}$ ”, ipotizzando un valore di velocità dei solidi (tipicamente un intorno di 0,2 m/s) e un grado di vuoto dell'insieme di particelle (anche qui si utilizza, in assenza di dati più precisi,  $\varepsilon_S = 0,5$ ).

$$W_S = \pi \cdot \frac{D_{SP}^2}{4} \cdot (1 - \varepsilon_S) \cdot \rho_S \cdot U_S \Rightarrow D_{SP} = \left( \frac{4 \cdot W_S}{\pi \cdot U_S \cdot \rho_S \cdot (1 - \varepsilon_S)} \right)^{0,5} \quad (4.43)$$

L'altezza del bordo di uscita della recycle chamber viene in genere scelta in base al diametro della supply chamber, tipicamente:

$$H_{Stramazzo} = 1,5 \cdot D_{SP} \quad (4.44)$$

Come già messo in evidenza, affinché il sistema funzioni è necessario che l'altezza del letto fluidizzato nella recycle chamber sia maggiore rispetto allo stramazzo:

$$H_{SOLIDS} = H_{Stramazzo} + h \quad (4.45)$$

Dai rilievi sperimentali si osserva che “h” è molto simile al diametro della supply chamber. Utilizzando un angolo “α” non minore di 45° è possibile calcolare l'altezza della recycle chamber e, con una maggiorazione del 50 %, della supply chamber:

$$H_{RECYCLE} = H_{Stramazzo} + \frac{h}{\sin\alpha} \cong H_{Stramazzo} + \frac{D_{SP}}{\sin\alpha} \quad (4.46)$$

$$H_{SUPPLY} = 1,5 \cdot H_{RECYCLE} \quad (4.47)$$

Per la wind box della loop – seal si utilizzano le seguenti formule:

$$L_{LS} = 2,5 \cdot D_{SP} \quad ; \quad W_{LS} = 1,25 \cdot D_{SP} \quad (4.48)$$

Occorre a questo punto dimensionare la slit opening utilizzando il bilancio di portata che la interessa:

$$W_S = (1 - \varepsilon_S) \cdot \rho_{MIX} \cdot U_{SLIT} \cdot H_{SLIT} \cdot W_{LS} \quad (4.49)$$

$$H_{SLIT} = \frac{W_S}{(1 - \varepsilon_S) \cdot \rho_{MIX} \cdot U_{SLIT} \cdot W_{LS}} \quad (4.50)$$

La velocità “U<sub>SLIT</sub>” con cui i solidi si muovono orizzontalmente all'interno della slit opening è in genere compresa tra 0,05 m/s e 0,25 m/s.

Per facilitare il flusso di solidi e assicurare il passaggio attraverso lo wear della recycle chamber vengono scelte due velocità di fluidizzazione differenti: in genere per la fluidizzazione della supply chamber viene utilizzata la minima velocità di fluidizzazione, in modo da limitare il più possibile la portata di gas impiegati, mentre per la recycle chamber si usa una velocità superiore di almeno il 25 %.

Quindi, nella maggior parte delle situazioni:

$$U_{SC} = U_{mf} \quad ; \quad U_{RC} = 1,5 \cdot U_{mf} \quad (4.51)$$

#### 4.2.1.5 Cicloni

I cicloni costituiscono il sistema di filtrazione utilizzato per rimuovere le polveri dalle correnti di syngas proveniente da reformer e riser e dal flusso di vapore e anidride carbonica proveniente dal calcinatore.

L'assenza di filtri interni o di componenti in moto relativo rende i cicloni di relativamente semplice costruzione e compatibili con portate di gas ad alta temperatura.

Per il dimensionamento è possibile seguire il metodo di Zenz, [43], scegliendo un set di rapporti dimensionali variabili a seconda delle caratteristiche prestazionali del ciclone e legati, ad esempio, al diametro “ $D_B$ ” che si farà variare cercando di massimizzare l'efficienza del ciclone.

Uno schema del ciclone è riportato in figura 4.9, mentre in tabella 4.3 sono riportati alcuni set di rapporti dimensionali, ricavati dai dati di design e prestazioni di un'ampia gamma di cicloni commerciali.

Una volta stabilito il valore di  $D_B$  e nota la portata volumetrica da elaborare occorre decidere (anche in questo caso in un'ottica di massimizzazione dell'efficienza di funzionamento) il numero di cicloni in parallelo da installare. In genere, per ragioni di maggior semplicità di distribuzione, si installa un numero pari di cicloni.

Si può quindi calcolare la velocità in ingresso:

$$Q_i = \frac{Q_{TOT}}{n_{Cicloni \text{ in parallelo}}} ; U_{IN} = \frac{Q_i}{W_i \cdot L_i} \quad (4.52)$$

Occorre verificare che tale velocità sia minore della “saltation velocity”: esiste infatti una velocità limite al di sopra della quale all'interno del ciclone non avviene più la separazione delle particelle solide che vengono invece trascinate dal gas.

Per determinare il valore di tale velocità limite si utilizza la seguente correlazione:

$$U_{SALT} = 4,91 \cdot \left[ 4 \cdot g \cdot \mu_{Gas} \cdot \left( \frac{\rho_{MIX} - \rho_{Gas}}{3 \cdot \rho_{Gas}^2} \right) \right]^{0,333} \cdot \left[ \frac{\left( \frac{W_i}{D_B} \right)^{0,4}}{\left( 1 - \frac{W_i}{D_B} \right)^{0,333}} \right] \cdot D_B^{0,067} \cdot U_{IN}^{0,667} \quad (4.53)$$

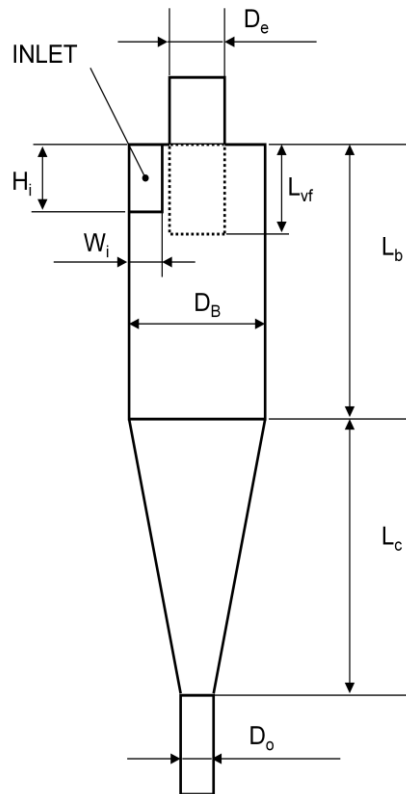


Figura 4.9. Rappresentazione schematica di un ciclone con ingresso di tipo tangenziale.

Tabella 4.3. Rapporti dimensionali caratteristici di differenti tipologie di cicloni commerciali, [43].

	$H_i / D_B$	$W_i / D_B$	$D_e / D_B$	$L_{vf} / D_B$	$(L_b + L_c) / D_B$	$D_o / D_B$	Fonte
Portate elevate	0,75	0,375	0,75	0,875	4	0,375	Stairmand
Portate elevate	0,8	0,35	0,75	0,85	3,7	0,4	Swift
Uso generico	0,5	0,25	0,5	0,6	3,75	0,4	Swift
Uso generico	0,5	0,25	0,5	0,625	4	0,25	Lapple
Alta efficienza	0,44	0,21	0,4	0,5	3,9	0,4	Swift
Alta efficienza	0,5	0,22	0,5	0,5	4	0,375	Stairmand

A questo punto è possibile procedere con la procedura di calcolo dell'efficienza di separazione: un primo parametro che occorre ricavare è il diametro della particella che viene catturata dal ciclone con un'efficienza pari al 50 %.

$$D_{P,th} = \left( \frac{9 \cdot \mu_{Gas} \cdot W_i}{\pi \cdot N_S \cdot U_{IN} \cdot (\rho_{SOLIDI} - \rho_{Gas})} \right)^{0,5} \quad (4.54)$$

“ $N_s$ ” è il numero di spirali effettive compiute dalla corrente gassosa all’interno del ciclone: tale valore dipende dalla velocità di ingresso, come messo in evidenza dal seguente grafico.

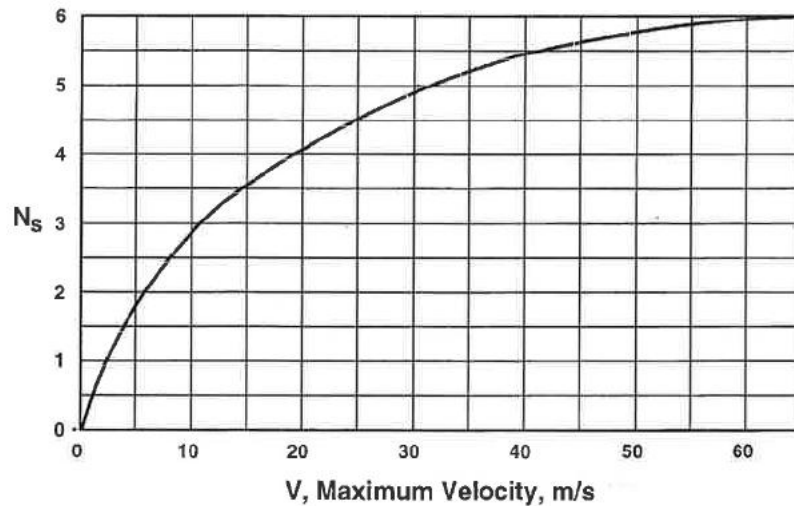


Figura 4.10. Numero di spirali che la corrente gassosa compie durante il suo moto all’interno del ciclone, [45].

È necessario suddividere in un adeguato numero di sotto – intervalli dimensionali l’insieme di particelle solide (in letteratura viene consigliato di utilizzarne almeno dieci, infittendoli nel campo delle dimensioni più piccole) e definire la frazione massica ad essi associata.

Nei casi in cui non si hanno a disposizione dati sperimentali e si intende procedere con un dimensionamento “di massima” si può considerare la suddivisione riportata in tabella 4.4.

Tabella 4.4. Dati utilizzati per ricavare la frazione di particelle solide trattate dai cicloni.

DIMENSIONE ( $\mu\text{m}$ )		Diametro medio ( $\mu\text{m}$ )	Frazione massica
DA	A		
0	20	10	0,002
20	45	32,5	0,005
45	63	54	0,01
63	90	76,5	0,02
90	150	120	0,29
150	200	175	0,263
200	300	250	0,41

Con la routine “Entrainment” implementata nel software “Ergun6” si ricavano le costanti di trascinamento dal letto fluidizzato “ $K_i^*$   $\left[\frac{kg\ Solidi}{m^2 \cdot s}\right]$ ” per ogni intervallo dimensionale.

Nota la superficie della sezione del reattore ( $S_{BED}$ ) si calcola la portata di solidi trascinata dal flusso gassoso:

$$En_i = FrazioneMassica_i \cdot K_i^* \cdot S_{BED} \quad (4.55)$$

$$\sum_i En_i = EN_{TOT} \quad (4.56)$$

Da usare per calcolare la frazione massica trascinata:

$$EF_i = Elutriated\ Fraction_i = \frac{En_i}{EN_{TOT}} \quad (4.57)$$

L’efficienza del ciclone in condizioni di basso carico è data da:

$$E_0 = Low\ Loading\ Cyclone\ Efficiency = \sum_i EF_i \cdot E_{0,i} \quad (4.58)$$

In cui il termine “ $E_{0,i}$ ” rappresenta le efficienze di separazione per il singolo intervallo dimensionale valutate in condizioni di basso carico ( $1\ grain/ft^3 = 0,0023\ kg/m^3$ ) e riportate sul seguente grafico in funzione del rapporto tra il diametro medio di ogni intervallo e il diametro della particella catturata con efficienza pari al 50 %.

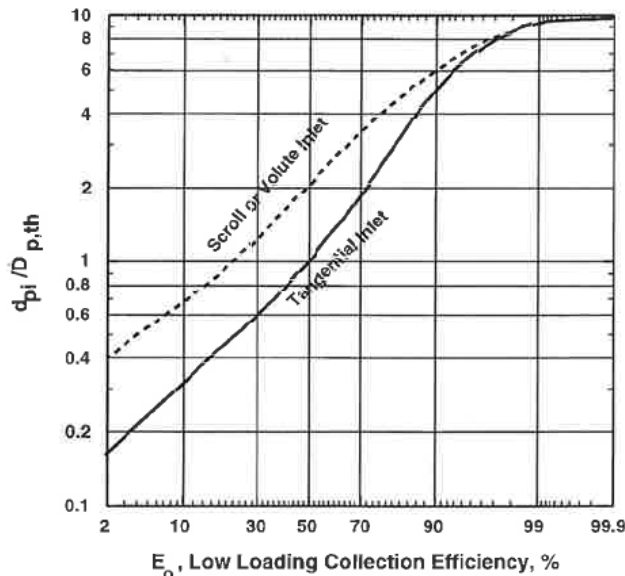


Figura 4.11. Efficienze di basso carico in funzione del rapporto tra diametro delle particelle e diametro della particella separata con efficienza pari al 50 %, [46].

Con “basso carico” si fa riferimento, idealmente, ad una situazione in cui le singole particelle non interagiscono tra di loro; tuttavia, nelle normali condizioni di funzionamento, le particelle di dimensioni maggiori possono trascinare quelle più fini, incrementando in tal modo l’efficienza del ciclone.

Per tener conto di tale effetto occorre correggere il valore “ $E_0$ ” ricavato precedentemente utilizzando un grafico, riportato in figura 4.12, ottenuto dall’analisi di un ampio numero di situazioni di funzionamento reali.

Il termine “Loading of solids” può essere ricavato come rapporto tra la portata complessiva di solidi trascinati e la portata volumetrica dei gas:

$$L = \frac{EN_{TOT}}{Q_{TOT}} \quad (4.59)$$

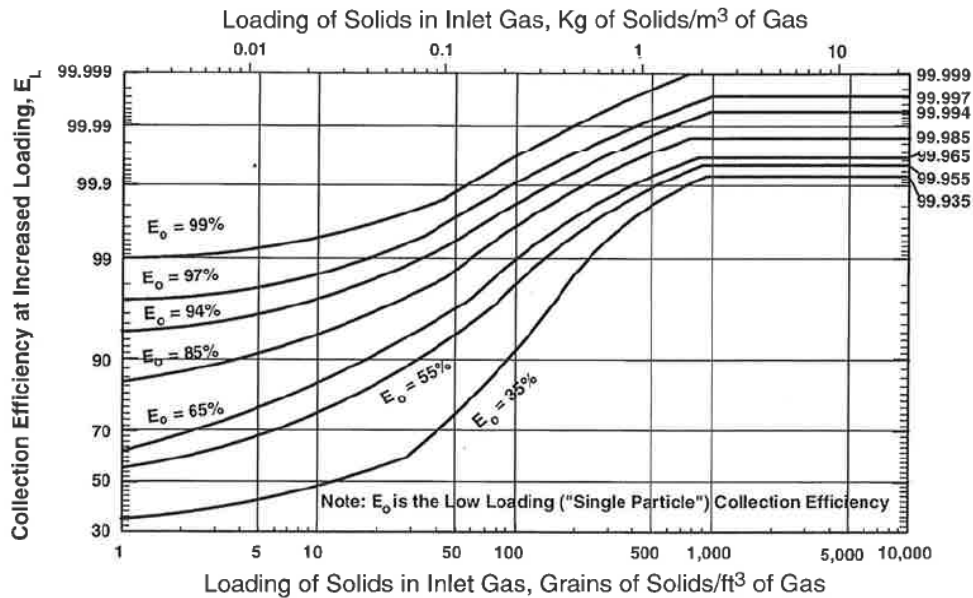


Figura 4.12. Correzioni da apportare al valore di efficienza di basso carico, [46].

Avendo a disposizione il valore di efficienza corretto è possibile calcolare la portata di solidi raccolti dal ciclone e la perdita di polveri:

$$\text{Solids Collected} = EN_{TOT} \cdot \frac{E_L}{100} \quad (4.60)$$

$$\text{Loss of Fines} = EN_{TOT} \cdot \frac{100 - E_L}{100} \quad (4.61)$$

I cicloni e i condotti che li collegano agli altri componenti dell’impianto causano delle perdite di carico che possono essere calcolate suddividendo in più tratti il percorso affrontato dalla corrente gassosa.

- Riduzione della sezione di passaggio dalla freeboard alla exit pipe

Quando il sistema di filtrazione richiede l'impiego di un alto numero di cicloni di grandi dimensioni non è possibile installarli all'interno dei reattori ma occorre prevedere un condotto che dalla freeboard convoglia i gas nel plenum di distribuzione (qualora si impiegassero più cicloni in parallelo).

In genere la freeboard è dotata di una superficie trasversale superiore rispetto a quella del letto fluido, nella maggior parte dei casi si ha:

$$S_{Freeboard} = 1,5 \cdot S_{BED} \quad (4.62)$$

Noto il diametro del condotto di uscita (o "exit pipe") si può ricavare il valore del coefficiente di contrazione corrispondente al rapporto tra le superfici.

$$S_{Exit\ Pipe} = \pi \cdot \frac{D_{Exit\ Pipe}^2}{4} \Rightarrow \frac{A_{Small}}{A_{Large}} = \frac{S_{Exit\ Pipe}}{S_{Freeboard}} \quad (4.63)$$

Tabella 4.5. Coefficienti di contrazione da utilizzare nell'equazione (4.65), [43].

A small / A large	K contr.
0	0,5
0,1	0,47
0,2	0,43
0,3	0,395
0,4	0,35

Dopo aver calcolato le velocità della corrente gassosa nelle due sezioni si ricavano le perdite di carico:

$$U_{Freeboard} = \frac{Q_{TOT}}{S_{Freeboard}} \quad ; \quad U_{Exit\ Pipe} = \frac{Q_{TOT}}{S_{Exit\ Pipe}} \quad (4.64)$$

$$\Delta p_{(p-i),g} = 0,5 \cdot \rho_{Gas} \cdot (U_i^2 - U_p^2 + K_{Contr} \cdot U_i^2) \quad (4.65)$$

Dove con il pedice "p" si intende la sezione più ampia (la freeboard in questo caso), con "i" la sezione ristretta (la exit pipe) e con "g" il riferimento alla corrente gassosa.



- Accelerazione dei solidi dalla freeboard alla exit pipe

Anche l'accelerazione dei solidi trascinati con la miscela gassosa introduce delle perdite di carico quantificabili utilizzando la seguente correlazione:

$$\Delta p_{(p-i),s} = L \cdot U_i \cdot (U_i - U_p) \quad (4.66)$$

- Riduzione della sezione di passaggio dalla zona di distribuzione all'ingresso del singolo ciclone

Il medesimo ragionamento fatto nei due punti precedenti viene ripetuto considerando come sezione ristretta la sezione di ingresso del singolo ciclone e come plenum la sezione della zona di distribuzione della portata gassosa.

- “Barrel friction”

Il contatto tra i solidi, i gas e le pareti interne del ciclone determinano delle ulteriori perdite di carico:

$$\Delta p_{BF} = \frac{2 \cdot f \cdot \rho_{Gas} \cdot U_i^2 \cdot \pi \cdot D_B \cdot N_S}{d_{hi}} \quad (4.67)$$

Dove “f” è il coefficiente di attrito di Fanning, variabile tra 0,003 e 0,008; “U<sub>i</sub>” è la velocità dei gas in ingresso al singolo ciclone e “d<sub>hi</sub>” il diametro idraulico della sezione di ingresso:

$$d_{hi} = \frac{4 \cdot H_i \cdot W_i}{2 \cdot (H_i + W_i)} \quad (4.68)$$

- Cambio di direzione dei gas

Tale perdita di carico è dovuta alla variazione di direzione della corrente gassosa durante la risalita all'interno del ciclone:

$$\Delta p_{Rev} = \frac{\rho_{Gas} \cdot U_i^2}{2} \quad (4.69)$$

- Contrazione della sezione di uscita dal ciclone

Analogamente a quanto fatto in precedenza occorre calcolare le perdite di carico introdotte dal restringimento della sezione di uscita del ciclone (lato gas) rispetto a quella del barrel:

$$\frac{A_{Small}}{A_{Large}} = \left(\frac{D_O}{D_B}\right)^2 \quad (4.70)$$

$$\Delta p_O = 0,5 \cdot \rho_{Gas} \cdot (U_O^2 - U_B^2 + K_{Contr} \cdot U_O^2) \quad (4.71)$$

Le perdite di carico relative al singolo ciclone sono tuttavia calcolate ipotizzando che il flusso di solidi all'ingresso del ciclone sia estremamente alto. Nella maggior parte delle situazioni reali occorre quindi correggere il valore di perdita di carico ricavato:

$$Solid\ Mass\ Flux = \frac{L \cdot Q_i}{H_i \cdot W_i} \quad (4.72)$$

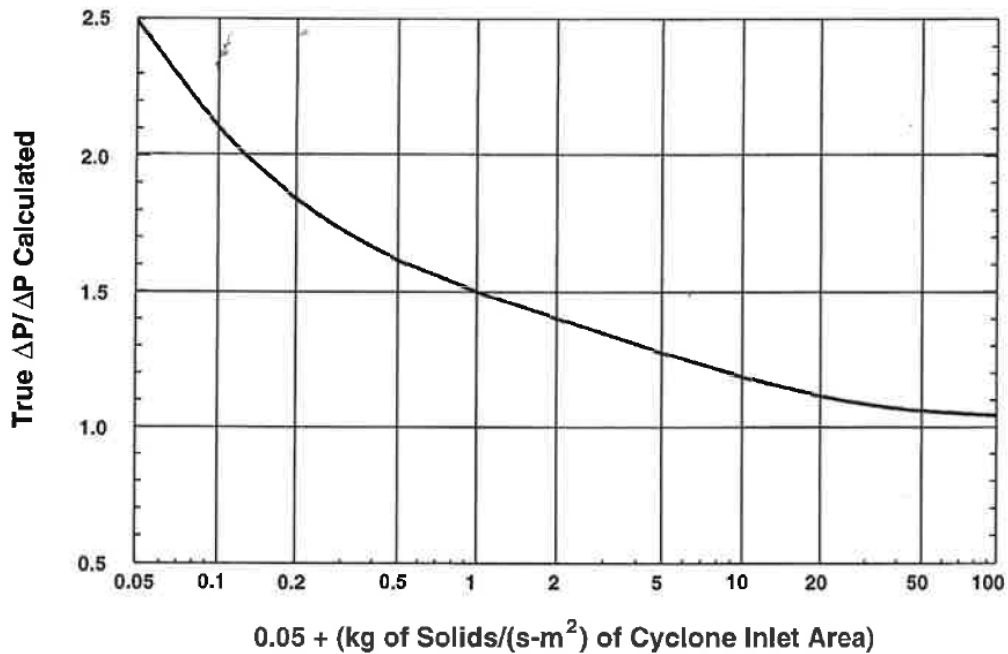


Figura 4.13. Correzione delle perdite di carico legate al singolo ciclone, [46].

#### 4.2.1.6 Riser

Uno dei dati di partenza è la portata di solidi che occorre far circolare: la scelta della portata di gas da utilizzare condiziona infatti l'efficienza del ciclone a valle del riser.

Se tale efficienza risultasse non particolarmente elevata si avrebbero significative perdite di particelle solide con conseguenti costi per il reintegro del sorbente e del ben più costoso catalizzatore.

Inoltre una minore efficienza dei cicloni comporterebbe più gravose condizioni di funzionamento per i sistemi di filtrazione da installare a valle della sezione SE – SMR (e non analizzati in questo elaborato) per proteggere componenti del

ciclo di potenza quali scambiatori, celle a combustibile, combustori, turbine e compressori.

Come evidenziato dal grafico in figura 4.12, le curve di efficienza reale dei cicloni dipendono dal fattore di carico dei solidi; la scelta di “L” nella zona in cui le curve di efficienza diventano piatte massimizza quindi l’efficienza del ciclone e definisce la portata volumetrica dei gas da utilizzare:

$$Q_{RISER} = \frac{W_S}{L_{RISER}} \quad (4.73)$$

La velocità dei gas all’interno del riser “ $U_{RISER}$ ” è invece un parametro da stimare: per un regime di trasporto assimilabile ad una fast fluidization l’esperienza consiglia un range di velocità tra i 2 e i 12 m/s in quanto al di sotto si può avere fluidizzazione con trasporto solo parziale mentre al di sopra si rientra nel campo del trasporto pneumatico. Un valore tipico è 5 m/s.

Il diametro del riser è quindi ricavabile dall’espressione della portata volumetrica:

$$Q_{RISER} = \pi \cdot \frac{D_{RISER}^2}{4} \cdot U_{RISER} \Rightarrow D_{RISER} = \left( \frac{4 \cdot Q_{RISER}}{\pi \cdot U_{RISER}} \right)^{0,5} \quad (4.74)$$

Note le proprietà dei solidi e dei gas utilizzati per la fluidizzazione si utilizza la seguente correlazione per stimare la velocità di trasporto:

$$U_{TR} = 1,45 \cdot Ar^{0,484} \cdot \frac{\mu_{Gas}}{\rho_{Gas} \cdot d_p} \quad (4.75)$$

In cui “ $d_p$ ” indica il diametro medio delle particelle mentre “Ar” è il numero di Archimede definito come:

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_{Gas} \cdot (\rho_{MIX} - \rho_{Gas}) \cdot g}{\mu_{Gas}^2} \quad (4.76)$$

La  $U_{TR}$  è la velocità per la quale il sistema si stabilizza in una condizione di trasporto e va quindi confrontata con la velocità scelta per verificare che sia sufficiente.

Se non si hanno rilievi sperimentali o acquisiti attraverso l’esperienza relativi al sistema che si sta dimensionando è possibile utilizzare questa velocità come dato di velocità dei gas fluidizzanti nel riser.

Un’instabilità di funzionamento che può interessare questo tipo di letto fluidizzato prende il nome di “chocking” in cui si registrano repentine e continue variazioni dell’altezza del confine tra la fase densa e la fase diluita del

letto; tale instabilità può instaurarsi per velocità dei gas maggiori di una velocità critica che risulta quindi necessario calcolare.

Occorre ricavare il flusso di solidi per unità di superficie, legato alle condizioni del letto trascinato:

$$G_S = \frac{W_S}{\pi \cdot \frac{D_{RISER}^2}{4}} = \rho_{MIX} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \left( \frac{U_{Gas}}{\varepsilon} - U_T \right) \quad (4.77)$$

Con “ $U_T$ ” viene indicata la velocità terminale di caduta delle particelle solide.

In condizioni di chocking la precedente equazione va riscritta come:

$$G_S = \rho_{MIX} \cdot (1 - \varepsilon_{CH}) \cdot \left( \frac{U_{CH}}{\varepsilon_{CH}} - U_T \right) \quad (4.78)$$

Il grado di vuoto in condizioni di chocking non è noto a priori ma deve essere ricavato con una procedura iterativa utilizzando la seguente correlazione:

$$\left( \frac{U_{CH}}{\varepsilon_{CH}} - U_T \right)^2 = \frac{2250 \cdot D_{RISER} \cdot (\varepsilon_{CH}^{-4,7} - 1)}{\rho_{Gas}^{0,77}} \quad (4.79)$$

Che, combinata con la precedente consente attraverso una risoluzione numerica di trovare il valore del grado di vuoto in condizione di chocking e quindi la  $U_{CH}$ , controllando che sia minore della velocità scelta per il flusso gassoso nel riser:

$$\frac{G_S^2 \cdot \rho_{Gas}^{0,77}}{2250 \cdot D_{RISER} \cdot \rho_{MIX}^2} = (1 - \varepsilon_{CH})^2 \cdot (\varepsilon_{CH}^{-4,7} - 1) \quad (4.80)$$

$$U_{CH} = U_T \cdot \varepsilon_{CH} + \varepsilon_{CH} \cdot \frac{G_S}{\rho_{MIX} \cdot (1 - \varepsilon_{CH})} \quad (4.81)$$

Ipotizzate le dimensioni del riser e i valori del grado di vuoto della zona inferiore (in cui la densità dei solidi è maggiore) e superiore, tipicamente pari a 0,8 e 0,99 rispettivamente, si calcolano le perdite di carico utilizzando la seguente correlazione:

$$\Delta p_{RISER} = (1 - \varepsilon_{DENSE}) \cdot \rho_{MIX} \cdot g \cdot H_{DENSE} + (1 - \varepsilon_{DIL.}) \cdot \rho_{MIX} \cdot g \cdot H_{DIL.} \quad (4.82)$$

#### 4.2.1.7 Scambio termico calcinatore

Per il dimensionamento dello scambiatore di calore da alloggiare nel calcinatore si considera, per semplicità, che la sezione del reattore sia quadrata e non circolare. La lunghezza del lato del quadrato con superficie equivalente è data da:

$$L_{eq} = \sqrt{S_{BED}} \quad (4.83)$$

Note le proprietà termodinamiche della corrente gassosa utilizzata per la fluidizzazione del letto si ricavano i seguenti gruppi adimensionali:

$$Re_D = \frac{D_t \cdot \rho_{Gas} \cdot U_{Mod}}{\mu_{Gas}} \quad (4.84)$$

$$Re_p = \frac{d_p \cdot \rho_{Gas} \cdot U_{Mod}}{\mu_{Gas}} \quad (4.85)$$

$$Pr_g = \frac{c_{p, Gas} \cdot \mu_{Gas}}{k_{Gas}} \quad (4.86)$$

Con “ $D_t$ ” viene indicato il diametro esterno dei tubi dello scambiatore di calore mentre con “ $U_{mod}$ ” si indica la velocità della corrente gassosa che fluidizza il letto: tale valore può essere diverso da quello che interessa la wind box in quanto all’interno del reattore le portate volumetriche dei gas possono variare (ad esempio nel caso del calcinatore viene rilasciata una portata di  $CO_2$  dal sorbente in fase di rigenerazione che quindi va ad aggiungersi a quella di vapore in ingresso nel reattore).

Per i calcoli relativi allo scambio termico occorre effettuare una correzione del grado di vuoto considerando la frazione volumetrica “ $\delta$ ” delle bolle (ricavabile utilizzando il software “Ergun6”).

$$\varepsilon \cong \delta + (1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf} \quad (4.87)$$

Per scambiatori a tubi orizzontali, indicando con “ $\rho_s$ ” la densità delle particelle solide, il coefficiente di scambio termico convettivo è dato dalle seguenti correlazioni:

$$h_{CONV} = \frac{k_{Gas}}{D_t} \cdot 0,66 \cdot Pr_g^{0,3} \cdot \left( \frac{\rho_s \cdot (1 - \varepsilon)}{\rho_{Gas} \cdot \varepsilon} \right)^{0,44} \cdot Re_D^{0,44} \quad (4.88)$$

Valida per  $\frac{\rho_s}{\rho_{Gas}} \cdot Re_p \leq 2050$

$$h_{CONV} = \frac{k_{Gas}}{D_t} \cdot 900 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \left( \frac{\rho_s}{\rho_{Gas}} \cdot Pr_g \cdot \frac{\mu_{Gas}^2}{g \cdot \rho_s^2 \cdot d_p^3} \right)^{0,3} \cdot Re_D^{0,3} \quad (4.89)$$

Da utilizzare quando  $\frac{\rho_s}{\rho_{Gas}} \cdot Re_p \geq 2550$

Noti i valori di emissività del letto solido (per letti di tipo bollente costituiti da particelle di Classe B si raccomanda un valore di emissività pari a 0,9) e dei tubi si può calcolare il coefficiente di scambio termico radiativo:

$$h_{RAD} = \left( \frac{\epsilon_{LETTO} \cdot \epsilon_{TUBI}}{\epsilon_{LETTO} + \epsilon_{TUBI} - \epsilon_{LETTO} \cdot \epsilon_{TUBI}} \right) \cdot \frac{\sigma \cdot (T_{LETTO}^4 - T_{TUBI}^4)}{T_{LETTO} - T_{TUBI}} \quad (4.90)$$

“ $\sigma$ ” è la costante di Stefan – Boltzmann, pari a  $5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K}$ .

Quindi:

$$h_{TOT} = h_{CONV} + h_{RAD} \quad (4.91)$$

Nota la potenza termica da fornire (o estrarre) al letto solido e la differenza di temperatura tra le particelle solide e la superficie esterna dei tubi dello scambiatore è possibile calcolare la superficie di scambio termico necessaria:

$$S_{Scambio} = \frac{\dot{Q}_{Th}}{h_{TOT} \cdot |T_{TUBI} - T_{LETTO}|} \quad (4.92)$$

Per il posizionamento dei tubi all'interno del letto fluido viene consigliato di mantenere una distanza minima tra due tubi e tra i tubi e le pareti del reattore pari ad almeno 50 volte il diametro medio delle particelle fluidizzate.

#### 4.2.2 Risultati relativi al caso di riferimento di SE – SMR atmosferico

La procedura riportata nei precedenti paragrafi è stata utilizzata per ricavare un dimensionamento di massima dei componenti che caratterizzano il processo SE – SMR atmosferico descritto nel paragrafo 3.3, riportato nelle seguenti tabelle.

Tabella 4.6. Risultati relativi al dimensionamento delle wind box, dei distributori Tuyeres e dei reattori di reforming e calcinazione.

	REFORMER	CALCINATORE	
<b>WIND BOX</b>			
Diametro Wind Box	14,03	15,32	m
Velocità dei gas nella Wind Box	0,543	0,154	m/s
Diametro Inlet Pipe	1,18	0,74	m
Inlet Pipe Velocity	77	66	m/s
Altezza Wind Box	4,79	4,6	m
<b>SISTEMA DI DISTRIBUZIONE</b>			
Tipologia di distributori	Tuyeres	Tuyeres	
Densità distributori	40	20	1/m <sup>2</sup>
Numero di distributori	6188	3685	
Distanza tra i distributori	0,16	0,22	m
Diametro interno distributori	1,84E-02	1,47E-02	m
Numero ugelli per distributore	6	6	
Diametro ugelli	7,50E-03	6,00E-03	m
Velocità dei gas negli ugelli	51,21	45,39	m/s
Lunghezza di penetrazione dei getti	4,10E-02	3,20E-02	m
$\Delta P$ ugelli	1844,00	816,00	Pa
$\Delta P$ griglia di distribuzione	5003,00	5003,00	Pa
<b>REATTORI</b>			
Diametro interno	14,03	15,32	m
Diametro freeboard	17,19	18,76	m
Altezza statica	1,7	1,7	m
Massa di solidi contenuta	262976	313251	kg
Grado di vuoto, statico	0,394	0,394	
Diametro medio particelle solide	1,95E-04	1,95E-04	m
Classe di appartenenza particelle solide	B	B	
Grado di vuoto, minima fluidizzazione	0,5	0,5	
Altezza in condizioni di minima fluidizzazione	2,06	2,06	m
TDH massima	6,63	3,09	m
$\Delta P$ letto fluidizzato	16677	16677	Pa

L'acronimo "TDH" si riferisce alla "Transport Disengaging Height" ossia l'altezza al di sopra della superficie della fase densa del letto fluido bollente oltre la quale la concentrazione di solidi trascinati diventa costante e, generalmente, molto bassa: è un dato stimato utilizzando le correlazioni implementate in [53].

Occorre conoscere tale valore in quanto si preferisce posizionare l'ingresso del sistema di cicloni al di sopra della TDH per limitare la portata di solidi che da essi trattata e, di conseguenza, ipotizzando limitate variazioni di efficienza di filtrazione, la portata di polveri non trattate.

Si può notare come i reattori di reforming siano caratterizzati da sezioni molto ampie, 154,6 m<sup>2</sup> per quanto riguarda il reformer e 184,3 m<sup>2</sup> per il calcinatore.

Il reformer ha quindi una densità superficiale di potenza termica pari a 3 MW/m<sup>2</sup> (riferita al potere calorifico inferiore del gas naturale in ingresso e alla sezione trasversale del reattore), valore decisamente inferiore ai 5 MW/m<sup>2</sup> tipici di una caldaia a polverino di carbone.

Tabella 4.7. Risultati relativi al dimensionamento dei cicloni utilizzati nella configurazione del processo SE – SMR riportata in fig. 4.2.

	CICLONI			
	Reformer	Calcinatore	Top Cyclone	
Diametro principale, D <sub>B</sub>	2,05	1,65	2,85	m
Altezza sezione di ingresso, H <sub>i</sub>	1,025	0,825	1,425	m
Larghezza sezione di ingresso, W <sub>i</sub>	0,5125	0,413	0,713	m
Diametro sezione di uscita gas, D <sub>e</sub>	1,025	0,825	1,425	m
Lunghezza cilindro, L <sub>b</sub>	3,59	0,99	1,71	m
Lunghezza cono, L <sub>c</sub>	4,1	2,89	4,99	m
Diametro sezione di uscita solidi, D <sub>o</sub>	0,82	3,3	5,7	m
Portata volumetrica trattata complessivamente	171,2	0,66	1,14	m <sup>3</sup> /s
Numero cicloni in parallelo	8	6	4	
Velocità dei gas in ingresso	40,73	40,34	19,9	m/s
Saltation Velocity	138,84	68,86	88,03	m/s
Numero di spirali	5,5	5,5	4	
Portata di solidi trattata complessivamente	231,32	151,52	174,9	kg/s
Solid loading	1,351	1,84	2,164	kg/m <sup>3</sup>
Efficienza corretta	99,997	99,9965	99,9965	%
Perdita di polveri	6,94E-03	5,30E-03	6,12E-03	kg/s
Δp sistema di filtrazione	6112	12655	895	Pa



Tabella 4.8. Caratteristiche geometriche ed operative del riser.

RISER		
Portata di solidi riciccolati	174,9	kg/s
Solids loading scelto	2,164	kg/m <sup>3</sup>
Portata volumetrica syngas inviato al riser	80,82	m <sup>3</sup> /s
Velocità interna al riser	7,54	m/s
Diametro interno	3,695	m
Velocità di chocking	20,6	m/s
Grado di vuoto fase densa	0,8	
Grado di vuoto fase diluita	0,99	
Altezza fase densa	2	m
Altezza fase diluita	41	m
Altezza complessiva	43	m
$\Delta p$ riser	13111	Pa

La portata volumetrica di syngas utilizzato per garantire il regime di fast fluidization all'interno del riser risulta essere il 47,22 % dei 171,16 m<sup>3</sup>/s di syngas in uscita dal reformer. Occorre quindi prestare molta attenzione al sistema di suddivisione (affetto, ad esempio, da problematiche legate alle alte temperature delle portate trattate) di tale flusso in quanto il corretto funzionamento del riser condiziona l'intero sistema di SE – SMR.

Tabella 4.9. Dimensionamento delle valvole non meccaniche di tipo loop – seal per la movimentazione dei solidi.

LOOP SEAL		
Portata di solidi trattata	174,9	kg/s
Velocità dei solidi	0,2	m/s
$D_{sp}$	1,162	m
$H_{stramazzo}$	1,763	m
$h$	1,175	m
$H_{solids}$	2,938	m
Angolo condotto di ricircolo	0,785	radianti
$H_{rc}$	3,424	m
$H_{sc}$	5,136	m
$L_{LS}$	2,938	m
$W_{LS}$	1,469	m
$V_h$	0,25	m/s
$H_{slit}$	0,577	m
$H_{wind\ box}$	2,35	m

Tabella 4.10. Risultati del dimensionamento relativo allo scambiatore di calore da alloggiare nel calcinatore.

SCAMBIATORE DI CALORE CALCINATORE		
Potenza termica richiesta	162,97	MW
Velocità dei gas	0,45	m/s
Temperatura operativa	1148,15	K
Diametro interno tubi	0,1016	m
Distanza minima tra i tubi	0,015	m
Distanza tra tubi e pareti del reattore	0,054	m
Numero di tubi per livello	116	
Numero di livelli	5	
Superficie di scambio termico disponibile	2513	m <sup>2</sup>
Temperatura superficiale esterna tubi	1223,15	K
Coefficiente convettivo	744,83	W/(m <sup>2</sup> K)
Coefficiente radiativo	325,15	W/(m <sup>2</sup> K)
Coefficiente di scambio termico complessivo	1069,99	W/(m <sup>2</sup> K)
Superficie di scambio termico richiesta	2030,8	m <sup>2</sup>

# Conclusioni

Il principale pregio del processo Sorption Enhanced – Steam Methane Reforming consiste nel garantire un'efficace conversione del gas naturale, una produzione di idrogeno di elevata purezza e un'alta percentuale di cattura dell'anidride carbonica riducendo la complessità impiantistica rispetto ai sistemi tradizionali di reforming con cattura pre – combustione: non sono necessari i reattori di WGS e le sezioni di purificazione di tipo PSA o basate sull'impiego di ammine e lo stesso reattore di reforming, operando a temperature relativamente basse (al massimo 675 °C nel caso in cui la pressione operativa arriva a 25 bar) presenta minori complicazioni legate all'utilizzo di materiali resistenti ad alte temperature.

Inoltre il funzionamento del reformer in condizioni di letto fluido bollente al posto del tradizionale sistema a letto fisso consente, grazie al continuo miscelamento tra i solidi e i gas che reagiscono, un migliore controllo delle condizioni operative, in particolare riguardo all'uniformità della temperatura, e riduce nettamente le probabilità di riscontrare problemi quali la formazione di nero fumo o di prodotti indesiderati.

Le limitazioni sono insite nella necessità di rigenerare in modo continuo e ad alta temperatura il carbonato di calcio formatosi all'interno del reformer: nel caso in cui tale rigenerazione possa essere effettuata al di sotto dei 900 °C è possibile pensare ad un sistema di heat – pipes in grado di convogliare al calcinatore la potenza termica necessaria sottraendola alla cella a combustibile ad alta temperatura (che, come evidenziato, deve per questo motivo ridurre il proprio potenziale e il proprio rendimento) e ai gas combusti a valle del bruciatore degli esausti anodico e catodico.

Nel sistema in cui la rigenerazione viene effettuata ad alta pressione la temperatura di calcinazione di 1200 °C richiede l'utilizzo di un sistema ad ossicombustione abbinato ad una configurazione a letto fisso per il reattore in cui avviene la rigenerazione.

La spesa energetica relativa alla rigenerazione, e quindi la penalizzazione da essa introdotta sul rendimento elettrico dell'impianto, è inoltre legata alle proprietà del sorbente utilizzato nel processo: attualmente sia i sorbenti naturali che i ben più costosi sorbenti sintetici non garantiscono capacità di adsorbimento costanti in operazioni multi ciclo.

Un interessante ambito di studio è quindi identificabile nella ricerca di sorbenti in grado di mantenere la propria capacità di cattura indipendentemente dal numero di cicli di calcinazione e carbonatazione a cui vengono sottoposti.

Il lavoro svolto è stato suddiviso in una parte relativa alla simulazione numerica degli impianti utile per giungere ai risultati di rendimento elettrico e percentuale

di cattura dell'anidride carbonica e in una sezione riguardante lo studio dei reattori a letto fluidizzato e al loro dimensionamento.

Quest'ultima parte è stata approfondita durante un tirocinio presso il centro di ricerca IFE (Institute For Energy Technology) presso Kjeller, Norvegia.

Dal confronto tra le differenti configurazioni impiantistiche è stato messo in evidenza come i rendimenti più elevati si raggiungano nel caso di reforming a bassa pressione abbinato a celle a combustibile ad ossidi solidi (in questo caso si arriva rispettivamente al 60,69 % e al 92,05 % per quanto riguarda il rendimento elettrico netto e la percentuale di cattura della CO<sub>2</sub>), pur essendo tale soluzione meno performante rispetto al sistema di cattura convenzionale basato sulla medesima tecnologia di produzione di potenza elettrica, in cui il rendimento dell'impianto arriva al 69,34 %.

Inoltre tale sistema presenta problematiche non indifferenti relative all'utilizzo di fuel cell operanti a 1100 °C con asportazione di calore ad alta temperatura, condizioni di funzionamento differenti rispetto alle tendenze tecnologiche attuali, al sistema di heat pipes ancora in fase di studio e alla presenza di scambiatori di calore e eiettori che dovrebbero trattare ingenti portate ad elevata temperatura: nel caso della SOFC a bassa pressione si ricorda, ad esempio, la necessità di pre – riscaldare il flusso anodico in uno scambiatore di calore fino a 800 °C, mentre in entrambe le soluzioni che prevedono l'impiego di celle a combustibile la portata in ingresso al catodo viene portata, attraverso il miscelamento con il ricircolo di esausti che avviene nell'eiettore, fino a 950 °C.

Dal punto di vista del rendimento elettrico il processo SE – SMR risulta invece più competitivo, nei confronti del corrispondente impianto con cattura "convenzionale", se integrato ad un ciclo combinato: in questo caso infatti il rendimento del sistema che integra il processo SE – SMR arriva a 50,77 % contro il 49,78 % dell'impianto ATR che sfrutta la cattura con ammine.

Inoltre, essendo la tecnologia dei cicli combinati matura e consolidata è maggiormente probabile che sia preferita rispetto alle celle a combustibile per l'integrazione del processo SE – SMR in centrali elettriche a ridotte emissioni di anidride carbonica.

Occorre tuttavia sottolineare come anche in questo caso sia necessario concentrare il lavoro di ricerca, oltre che sullo sviluppo del sistema dei reattori le cui notevoli dimensioni e caratteristiche operative, come messo in evidenza nella sezione del dimensionamento, risultano tutt'altro che semplici da gestire, anche sui sistemi di filtrazione a caldo, senza i quali non sarebbe possibile introdurre il syngas contaminato dalle particelle solide non trattenute nel sistema di cicloni nel combustore della turbina a gas.

# Bibliografia

- [1] International Energy Agency, Key World Energy Statistics 2009.
- [2] Energy Information Administration – US Department Of Energy, International Energy Outlook 2009.
- [3] International Energy Agency, CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion, 2009 Edition.
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Fourth Assessment Report – Climate Change 2007 Synthesis Report.
- [5] Kim Johnsen, Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming in Fluidized Bed Reactors, NTNU, June 2006.
- [6] Paolo Chiesa, Produzione di elettricità e di idrogeno con emissioni fortemente ridotte di anidride carbonica, Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano.
- [7] Paolo Chiesa, Impianti IGCC – Integrated Gasification Combined Cycle, Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano.
- [8] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 12: Gas production.
- [9] Paolo Chiesa, Syngas/Hydrogen Production, Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano.
- [10] Jacob A. Moulijn, Michiel Makkee, Annelies van Diepen, Chemical Process Technology, John Wiley & Sons.
- [11] Ennio Macchi, Giovanni Lozza, Paolo Chiesa, Stefano Campanari, Matteo Romano, Giampaolo Manzolini, Gianluca Valenti, Cattura della CO<sub>2</sub> da impianti a ciclo combinato a gas naturale, Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano.
- [12] Y. Gu et al., Sulfuric acid-modified zirconia membrane for use in hydrogen separation, Separation and purification technology 24, 2001.
- [13] T. H. Lee, S. E. Dorris, U. Balachandran, Thin film separation and hydrogen pumping characteristics of BaCe<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>, Solid State Ionics 176, 2005.

- [14] J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. Van Neste, S. Kalaguine, Catalytic palladium-based membrane reactors: a review, *Can. J. Chem. Eng.* 69, 1991.
- [15] G. Manzolini, J. W. Dijkstra, E. Macchi, D. Jansen, Electricity production with low CO<sub>2</sub> emissions through pre combustion decarbonisation using membrane reactor, *Proceedings of GHGT – 8*, 2006.
- [16] J. R. Rostrup – Nielsen, Catalytic steam reforming, *Catalysis: Science and Technology*, Springer, Berlin, 1984.
- [17] R. Williams, Hydrogen production, U. S. Patent No. 1,938,202, 1933.
- [18] E. Gorin, W. B. Retallick, Method for production of hydrogen, U. S. Patent No. 3,108,87, 1963.
- [19] A. R. Brun – Tsekhoi, A. N. Zadorin, Y. R. Katsobashvili, S. S. Kourdyumov, The process of catalytic steam reforming of hydrocarbons in the presence of carbon dioxide acceptor, *Proceedings of the World Hydrogen Energy Conference*, 1988.
- [20] C. Han, D. P. Harrison, Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen, *Chemical Engineering Science*, 1994.
- [21] A. Silaban, D. P. Harrison, High temperature capture of carbon dioxide: Characteristics of the reversible reaction between CaO and CO<sub>2</sub>, *Chemical Engineering Communications*, 1995.
- [22] A. Silaban, M. Narcida, D. P. Harrison, Characteristics of the reversible reaction between CO<sub>2</sub> and calcined dolomite, *Chemical Engineering Communications*, 1996.
- [23] A. Lopez Ortiz, D. P. Harrison, Hydrogen production using sorption – enhanced reaction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001.
- [24] B. Balasubramanian, A. Lopez Ortiz, S. Kaytakoglu, D. P. Harrison, Hydrogen from methane in a single – step process, *Chemical Engineering Science*, 1999.
- [25] K. B. Yi, D. P. Harrison, Low pressure sorption – enhanced hydrogen production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005.
- [26] J. R. Hufton, S. Mayorga, S. Sircar, Sorption – enhanced reaction process for hydrogen production, *AIChE Journal*, 1999.

- [27] D. P. Harrison, Sorption – Enhanced Hydrogen Production: A Review, American Chemical Society, 2008.
- [28] J. C. Abanades, D. Alvarez, Conversion limits in the reaction of CO<sub>2</sub> with lime, *Energy & Fuels* 17, 2003.
- [29] T. Bandi, T. Marquard – Moellenstedt, P. Sichler, M. Specht, P. Axmann, Natural minerals for high temperature CO<sub>2</sub> capture, 7<sup>th</sup> International Conference on Green House Gas Technologies, 2004.
- [30] C. Salvador, D. Lua, E. J. Anthony, J. C. Abanades, Enhancement of CaO for CO<sub>2</sub> capture in an FBC environment, *Chemical Engineering Journal* 96, 2003.
- [31] B. K. Gullett, K. R. Bruce, Pore distribution changes of calcium – based sorbents reaction with sulfur dioxide, *AIChE Journal*, 1987.
- [32] K. Kuramoto, S. Fujimoto, A. Morita, S. Shibano, Y. Suzuki, H. Hatano, L. Shi – Ying, M. Harada, T. Takarada, Repetitive carbonation – calcination reactions of Ca – based sorbents for efficient CO<sub>2</sub> sorption at elevated temperatures and pressures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003.
- [33] H. T. J. Reijers, S. A. E. Valster – Schiermeier, P. D. Cobden, R. W. van den Brink, Hydrotalcite as CO<sub>2</sub> Sorbent for Sorption – Enhanced Steam Reforming of Methane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006.
- [34] Y. Ding, E. Alpay, Equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on Hydrotalcite adsorbent, *Chemical Engineering Science*, 2000.
- [35] K. Nakagawa, T. Ohashi, A reversible change between lithium zirconate and zirconia in molten carbonate, *Electrochemistry*, 1999.
- [36] M. Kato, K. Nakagawa, New series of lithium containing complex oxides, lithium silicates, for application as a high temperature CO<sub>2</sub> absorbent, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 2001.
- [37] K. B. Yi, D. Eriksen, Low temperature liquid state synthesis of lithium zirconate and its characteristics as a CO<sub>2</sub> sorbent, *Separation science and technology* 41, 2006.
- [38] Yi, Kwang Bok, Eriksen, Dag Øistein, Method for producing lithium zirconate, Norwegian patent application n° 20053197, 2006.
- [39] Körting Reference Data for Application of Jet Ejectors and Vacuum Processing.

- [40] EG & G Technical Services Inc., Fuel Cell Handbook Seventh Edition, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory.
- [41] S. Campanari, Carbon dioxide separation from high temperature fuel cell power plants, *Journal of Power Sources* 112, 2002.
- [42] Coal Conversion System Data Handbook, DOE, 1982.
- [43] P. Basu, Combustion and gasification in fluidized beds, Taylor & Francis, 2006.
- [44] D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidization engineering – second edition, Butterworth – Heinmann, 1991.
- [45] D. Geldart, Powder Technology, 1978.
- [46] W. C. Yang, Handbook of Fluidization and Fluid Particle Systems, Marcel Dekker Inc., 2003.
- [47] G. S. Grasa, J. C. Abanades, CO<sub>2</sub> Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation / Calcination Cycles, American Chemical Society, 2006.
- [48] J. Meyer c/o IFE, Institute For Energy Technology, Kjeller, Norway.
- [49] J. Danneskiold, Los Alamos – developed heat pipes ease space flight, Los Alamos press release, 2000.
- [50] Süd – Chemie Group’s Steam Reforming Catalysts, Technical data.
- [51] E. H. Baker, The calcium oxide – carbon dioxide system in the pressure range 1 – 300 atmospheres, *Journal of the Chemical Society* 70, 1962.
- [52] Gas Turbine and Combined Cycle Products, GE Power Systems technical data.
- [53] Ergun Software for Bubbling Fluidized Beds, versione 6.0, Uteam – Divergent S. A..
- [54] Software “Ergun 62e”, thermodynamic properties database, Uteam – Divergent S. A..
- [55] D. Harrison, J. F. Davidson, On the nature of aggregative and particulate fluidization, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 39, 1961.
- [56] J. G. Yates, K.T. Wu, D. J. Cheesman, Bubble coalescence from multiple entry nozzles, New York Engineering Foundation, 1995.



- [57] J. Mastin, J. Meyer, Novel calcium – based regenerative sorbents for high – temperature CO<sub>2</sub> capture, IEA GHG High temperature solid looping cycles network, Oviedo, 2009.
- [58] D. K. Lee, An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide, Chemical Engineering Journal 100, 2004.
- [59] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, Wiley & Sons, 1972.
- [60] K. Kyaw, M. Kanamori, H. Matsuda, M. Hansatani, Study of carbonation reaction of Ca – Mg oxides for high temperature energy storage and heat transformation, Journal of chemical engineering of Japan 29, 1996.