

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



**Sistemi di purificazione e cattura post - combustione della CO₂
in impianti a ciclo combinato integrati con celle a combustibile
a carbonati fusi.**

Relatore: Prof. Paolo CHIESA

Tesi di Laurea di:

Marco Paticella Matr. 735833

Stefano Ghidini Matr. 720576

Anno Accademico 2009 – 2010

Indice Generale

Introduzione

1	Il problema della CO₂, la filiera CCS e i metodi innovativi per la cattura	1
1.1	Impiego dei combustibili fossili ed emissioni di CO ₂	1
1.1.1	Utilizzo dei combustibili fossili per la produzione di energia elettrica e per il trasporto.....	1
1.1.2	Il legame tra emissioni di anidride carbonica e mutamenti climatici del pianeta e il loro effetto	8
1.2	La filiera CCS.....	12
1.2.1	La cattura.....	14
1.2.2	Sistemi post – combustione.....	14
1.2.3	Sistemi pre – combustione	16
1.2.3.1	Sistemi pre – combustione applicati al carbone...	16
1.2.3.2	Termodinamica WGS	17
1.2.3.3	Separazione e cattura della CO ₂	18
1.2.3.4	Sistemi pre – combustione applicati al gas naturale.....	19
1.2.3.5	Processo di steam reforming.....	19
1.2.4	Sistemi ad ossicombustione	20
1.3	Tecniche innovative di cattura.....	22
1.3.1	Chilled Ammonia	22
1.3.2	Membrane per la separazione gas	22
1.3.3	Cattura tramite CaO	25
1.3.4	Ossido – riduzione di ossidi metallici	25
1.3.5	Processi SEWGS.....	26
1.3.6	Fuel cell ad alta temperatura	26
1.4	Lo stoccaggio.....	27
1.4.1	Stoccaggio geologico	28
1.4.2	Acquiferi salini.....	29

1.4.3	Sistemi ECBM (Enhanced Coal Bed Methane).....	30
1.4.4	Stoccaggio oceanico	30
1.4.5	Sequestro minerale	30
2	Introduzione al problema dell'integrazione di celle MCFC e della cattura della CO₂ in impianti a ciclo combinato.....	31
3	Le Fuel Cells.....	37
3.1	Descrizione generale	37
3.1.1	Elementi costitutivi	38
3.1.2	Classificazione.....	38
3.1.3	Elettrochimica e termodinamica	39
3.1.4	Rendimenti delle fuel cell.....	40
3.1.5	Perdite irreversibili	42
3.1.5.1	Polarizzazione di attivazione	43
3.1.5.2	Polarizzazione ohmica.....	43
3.1.5.3	Polarizzazione di concentrazione	44
3.1.5.4	Perdite per “crossover” di combustibile e correnti interne.....	44
3.2	MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell.....	44
3.2.1	Effetto della pressione	46
3.2.2	Effetto della temperatura	48
3.2.3	Effetto della composizione dei gas reagenti e dell'utilizzazione.....	50
3.2.4	Effetto delle impurità.....	54
3.2.5	Effetto della densità di corrente.....	56
3.2.6	Effetto della vita della cella	56
3.2.7	Internal Reforming	56
4	Membrane per la separazione dell'idrogeno.....	59
4.1	Tipologie di membrana, prestazioni e principi di funzionamento	59
4.1.1	Membrane porose	60
4.1.2	Membrane dense.....	61
4.1.3	Membrane composite	62
4.1.4	Membrane con supporto continuo	63

4.1.5	Membrane con supporto discontinuo	65
4.2	Membrane a base palladio	66
4.2.1	Introduzione	66
4.2.2	Membrane Pd – Ag	68
5	Modellizzazione	73
5.1	Il codice di calcolo GS	73
5.1.1	Componenti del sistema	74
5.1.2	Caratteristiche e vantaggi del codice.....	75
5.1.3	Convergenza e risultati.....	76
5.1.4	Limiti e campo di applicazione	76
5.1.5	Assunzioni e calibrazione	77
5.1.6	Analisi della cella utilizzata	78
5.2	Il software AspenPlus.....	81
5.2.1	Caratteristiche principali	81
5.2.2	Assunzioni.....	82
5.2.3	L'equazione di stato Peng – Robinson.....	82
5.2.3.1	Sviluppo e applicazioni della Peng – Robinson EOS	83
5.2.3.2	L'equazione di stato.....	84
5.2.3.3	Confronto RKS e PR.....	86
5.3	Il software RefProp.....	87
5.4	Il codice di calcolo Matlab per le membrane	88
6	Impianti di riferimento	91
6.1	Impianto a ciclo combinato	91
6.2	Impianto integrato NGCC con MCFC	92
6.3	Impianto ad ossicombustione	94
6.3.1	Descrizione impianto	94
6.3.2	Modello e assunzioni.....	95
6.4	Risultati.....	96
7	Impianti con sistema di cattura criogenico.....	98

7.1	Introduzione	98
7.2	Schema CC + MCFC con cattura criogenica della CO ₂	100
7.3	Descrizione impianto con separazione criogenica	101
7.4	Soluzione criogenica con valvole di laminazione	105
7.4.1	Risultati	107
7.5	Soluzione criogenica con cicli frigoriferi	109
7.5.1	Descrizione impianto	111
7.5.2	Descrizione ciclo frigorifero	113
7.5.3	Assunzioni	116
7.5.4	Risultati	117
7.5.5	Analisi di sensibilità	127
7.5.5.1	Variazione della concentrazione di CO ₂	128
7.5.5.2	Variazione della temperatura di primo flash	131
7.5.6	Confronto tra le soluzioni criogeniche	133
8	Sistema di separazione con membrane WGS	135
8.1	Applicazione della membrana all'impianto	135
8.2	Analisi di sensibilità	139
9	Analisi completa dei cicli con impianto di separazione integrato	143
9.1	Indici utilizzati	143
9.2	Possibili configurazioni di impianto	144
9.2.1	Soluzioni criogeniche	144
9.2.2	Ricircolo anodico	146
9.2.3	Ricircolo gas combustibili	148
9.2.4	Membrane	151
9.3	Risultati	153
	Conclusioni	157
	Acronimi e sigle	159
	Bibliografia	161

Elenco delle figure

Figura 1.1	Andamento dei consumi energetici per le varie fonti dal 1971 al 2007.....1
Figura 1.2	Richiesta di energia primaria suddivisa per fonti nel 2007. La voce “Other” include fonti geotermiche, solari, eoliche, calore, etc.2
Figura 1.3	Contributo delle fonti energetiche alla produzione elettrica mondiale. La voce “Other” include fonti geotermiche, solari, eoliche, calore, etc.2
Figura 1.4	Emissioni di CO ₂ nel periodo di riferimento (1971 – 2007).....3
Figura 1.5	Andamento della richiesta della domanda energetica (periodo 1990 – 2006) e previsione della richiesta (periodo 2006 – 2015).4
Figura 1.6	Andamento dell’impiego di fonti energetiche (periodo 1990 – 2007) e previsione dell’impiego (periodo 2007 – 2035). 1 Quadrillion Btu = 10 ¹⁵ Btu (British Thermal Unit).5
Figura 1.7	Previsione della richiesta mondiale in termini di barili di petrolio al giorno. Suddivisione in base ai paesi appartenenti all’OPEC e non e tra fonti convenzionali e non convenzionali.7
Figura 1.8	Generazione di energia elettrica mondiale e contributo delle diverse fonti energetiche. 1 Trillion kWh = 10 ¹² kWh.7
Figura 1.9	Emissioni globali di gas serra antropici dal 1970 al 2004 (a). Contributo dei differenti gas serra antropici alle emissioni totali per l’anno 2004 in termini di CO ₂ equivalente (b). Contributo per i vari settori alle emissioni totali per l’anno 2004 in termini di CO ₂ equivalente (silvicoltura inclusa deforestazione) (c).8
Figura 1.10	Concentrazione atmosferica di CO ₂ negli ultimi 10000 anni. Le misurazioni sono riferite ai carotaggi effettuati in ghiacciai perenni.9
Figura 1.11	Emissioni globali di gas serra (in miliardi di tonnellate di CO ₂ equivalente per anno) in assenza di apposite politiche climatiche. Sei scenari illustrativi presentati nello SRES

	(“Special Report on Emissions Scenarios”). Le emissioni includono CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O e gas a base di fluoruri.....	10
Figura 1.12	Rappresentazione schematica di un impianto con tecnologia CCS.	12
Figura 1.13	Sistemi di cattura della CO ₂	14
Figura 1.14	Conversione di CO, CO ₂ e H ₂ in funzione del rapporto steam-to-carbon per i processi con Quench e Syngas Coolers alle temperature di riferimento di 450°C e 250°C.	17
Figura 1.15	Variazione del potere calorifico in funzione del rapporto steam-to-carbon per i processi con Quench e Syngas Coolers alle temperature di riferimento di 450°C e 250°C.....	18
Figura 1.16	Principio di funzionamento di una membrana per separazione gas.	22
Figura 1.17	Funzionamento di un reattore di water gas shift che utilizza una membrana per separazione gas.	24
Figura 1.18	Funzionamento di un reattore di reforming che utilizza una membrana per separazione gas.....	24
Figura 1.19	Funzionamento di una membrana per separazione ionica dell’ossigeno contenuto nell’aria.....	25
Figura 1.20	Principio di funzionamento delle celle a combustibile SOFC e MCFC.	27
Figura 1.21	Schema applicativo di un sistema Enhanced Oil Recovery. ...	29
Figura 2.1	Layout generale dell’impianto che utilizza una ASU per la cattura della CO ₂	34
Figura 2.2	Layout generale dell’impianto dotato di sistema di cattura della CO ₂ a valle del ciclo a recupero.	35
Figura 3.1	Confronto tra la classica conversione termodinamica rispetto a quella elettrochimica che avviene in una cella a combustibile.	37
Figura 3.2	Rappresentazione delle temperature operative delle celle e dei rispettivi elettroliti.	39
Figura 3.3	Andamento del potenziale di cella in funzione della densità di corrente e delle perdite.	42
Figura 3.4	Schema di funzionamento di una cella MCFC.	45
Figura 3.5	Influenza della pressione rispetto alle performance per una MCFC con superficie pari a 70,5 cm ² e temperatura operativa di 650°C. Il contenuto di CO ₂ varia da 3,2% a 18,2%.	47

Figura 3.6	Effetto del rapporto CO_2/O_2 sulle prestazioni al catodo di una MCFC, la pressione dell' O_2 è 0,15 atm.51
Figura 3.7	Influenza del fattore di utilizzo dei reagenti sul voltaggio medio in una pila MCFC.52
Figura 3.8	Andamento del potenziale della cella in funzione del fattore di utilizzazione del combustibile.54
Figura 3.9	Rappresentazione schematica dei possibili processi di reforming che avvengono all'interno della cella.57
Figura 3.10	Diagramma di conversione del metano in funzione del fattore di utilizzazione del combustibile.58
Figura 4.1	Rappresentazione schematica di una membrana con film depositato su supporto ceramico.64
Figura 4.2	Esempi di possibili sostegni utilizzabili in questa tipologia di membrane.....66
Figura 4.3	Andamento della permeabilità per l'idrogeno in funzione della temperatura.67
Figura 4.4	Andamento della permeabilità in differenti leghe binarie a base palladio in funzione della percentuale in peso dell'alligante. .68
Figura 5.1	Curva di polarizzazione della cella utilizzata negli impianti ..81
Figura 5.2	Previsione del volume specifico per l'n-butano.....84
Figura 6.1	Schema di impianto MCFC + HRSG con post – combustione nella caldaia a recupero e privo di cattura della CO_293
Figura 6.2	Schema di impianto MCFC + HRSG ad ossicombustione con separazione della CO_2 tramite condensazione del vapore.95
Figura 7.1	Layout impianto che mostra l'integrazione della cella MCFC nel ciclo combinato con una separazione criogenica della CO_2101
Figura 7.2	Layout impianto di separazione criogenica dotato di ricircolo parziale dei gas combusti al compressore della turbina a gas.103
Figura 7.3	Layout impianto di separazione della CO_2 mediante valvole di laminazione.....106
Figura 7.4	Diagramma aggregato di temperatura – potenza scambiata per gli scambiatori di calore inclusi nel processo criogenico.108
Figura 7.5	Diagramma di stato dell'anidride carbonica.110
Figura 7.6	Impianto di separazione della CO_2 mediante cicli frigoriferi.....113

Figura 7.7	Rappresentazione dei cicli frigoriferi in cascata utilizzati nel processo criogenico.	116
Figura 7.8	Diagramma di scambio termico recuperatore.	120
Figura 7.9	Diagramma di scambio termico Heat Exchanger 1.	121
Figura 7.10	Diagramma di scambio termico Heat Exchanger 2.	122
Figura 7.11	Diagramma di scambio termico frigorifero a propano.	123
Figura 7.12	Diagramma di scambio termico Heat Exchanger 3 e frigorifero ad etano.	124
Figura 7.13	Diagramma di scambio termico Heat Exchanger 4 e frigorifero ad etano.	124
Figura 7.14	Diagramma di scambio termico Heat Exchanger 5 e frigorifero ad etano.	125
Figura 7.15	Diagramma cumulativo della potenza scambiata dai flussi all'interno del sistema. La linea blu rappresenta il flusso dei gas combustibili provenienti dal ciclo a recupero, la linea rossa comprende la corrente di CO ₂ liquida, i gas combustibili di ricircolo e i cicli frigoriferi.	126
Figura 7.16	Variazione dell'efficienza di cattura in funzione della concentrazione di CO ₂	129
Figura 7.17	Variazione della potenza richiesta dal ciclo frigorifero in funzione della concentrazione di CO ₂	129
Figura 7.18	Variazione della potenza persa per la mancata separazione dei gas combustibili in funzione della concentrazione di CO ₂	130
Figura 7.19	Variazione della potenza specifica di cattura in funzione della concentrazione di CO ₂	130
Figura 7.20	Variazione dell'efficienza di cattura in funzione della temperatura di primo flash.	131
Figura 7.21	Variazione della potenza richiesta dal ciclo frigorifero in funzione della temperatura di primo flash.	132
Figura 7.22	Variazione della potenza persa per la mancata separazione dei gas combustibili in funzione della temperatura di primo flash.	132
Figura 7.23	Variazione della potenza specifica di cattura in funzione della temperatura di primo flash.	133
Figura 8.1	Schema di impianto con membrana.	135
Figura 8.2	Variazione della superficie della membrana in funzione dell'efficienza di separazione per i due livelli di pressione.	141

Figura 8.3	Andamento del rendimento dell'impianto in funzione dell'efficienza di separazione della membrana per i due livelli di pressione.	141
Figura 9.1	Layout di base dell'impianto con separazione criogenica della CO ₂	145
Figura 9.2	Layout di impianto con parziale ricircolo anodico dei gas combustibili.	147
Figura 9.3	Layout di impianto con parziale ricircolo dei gas combusti.	150

Elenco delle tabelle

Tabella 1.1	Contributo delle diverse fonti energetiche al settore dei trasporti nel 2007.	3
Tabella 1.2	Aumento stimato di temperatura media del pianeta dai differenti scenari.	11
Tabella 3.1	Tipologie di celle a combustibile e loro reazioni interne.....	38
Tabella 3.2	Composizione all'equilibrio del gas combustibile e potenziale reversibile della cella in funzione della temperatura.	49
Tabella 3.3	Influenza della composizione del combustibile sul potenziale anodico reversibile a 650°C.....	53
Tabella 3.4	Principali impurità riscontrabili e loro effetti sulle prestazioni e sulla vita utile della cella.	55
Tabella 3.5	Tipica composizione dei gas in uscita da un gassificatore alimentato a carbone a valle di una sezione di Hot Gas Up e relative tolleranze limite.	55
Tabella 4.1	Permeabilità a differenti temperature di uno strato di Pd – Ag.	69
Tabella 4.2	Permeabilità delle membrane al variare della tipologia di deposizione, della composizione del supporto e della temperatura operativa.	69
Tabella 4.3	Permeabilità delle membrane al variare della composizione chimica dello strato di catalizzatore.....	70
Tabella 4.4	Permeanza delle membrane al variare della composizione chimica dello strato di catalizzatore.....	70
Tabella 4.5	Permeanza delle membrane a base tantalio in funzione della temperatura operativa e dello spessore.	71
Tabella 5.1	Errore assoluto nella previsione della pressione di vapore.....	87
Tabella 6.1	Caratteristiche della sezione a gas e della sezione a vapore del ciclo combinato di riferimento e prestazioni.	92
Tabella 6.2	Caratteristiche ASU e compressione della CO ₂	96
Tabella 6.3	Prestazioni a confronto dei cicli termodinamici.	97
Tabella 7.1	Parametri principali dell'impianto riportato in fig. 7.1.....	104

Tabella 7.2	Proprietà termodinamiche e composizioni chimiche dei flussi più rilevanti della sezione di separazione criogenica della CO ₂ rappresentata in fig. 7.3.	107
Tabella 7.3	Condizioni termodinamiche dei principali flussi dell'impianto riportato in fig. 7.1 dotato di sistema con valvole di laminazione per la separazione.....	109
Tabella 7.4	Proprietà termodinamiche e composizioni chimiche dei flussi più rilevanti della sezione di separazione criogenica della CO ₂ rappresentata in fig. 7.7.	118
Tabella 7.5	Condizioni termodinamiche dei principali flussi dell'impianto riportato in fig. 7.1 dotato di sistema con cicli frigoriferi per la separazione.	119
Tabella 7.6	Condizioni termodinamiche e concentrazioni molari del flusso di riferimento.....	134
Tabella 7.7	Confronto tra impianto dotato di cicli frigoriferi per la separazione criogenica rispetto a quello dotato di valvole di laminazione a parità di condizioni del flusso in ingresso.....	134
Tabella 8.1	Concentrazioni molari allo scarico del compressore.....	136
Tabella 8.2	Principali punti termodinamici del ciclo di potenza che utilizza la membrana per la separazione di H ₂ a 35 bar.	139
Tabella 8.3	Risultati dell'analisi di sensibilità al variare dei parametri. .	140
Tabella 9.1	Confronto tra impianti con i due differenti sistemi criogenici di separazione.	146
Tabella 9.2	Confronto tra impianti con differenti soluzioni di ricircolo dei gas combustibili.....	148
Tabella 9.3	Confronto tra impianti con e senza ricircolo dei gas combustibili.	151
Tabella 9.4	Prestazioni a confronto dell'impianto con sistema criogenico e dell'impianto dotato di membrane.	152
Tabella 9.5	Risultati derivanti dalle simulazioni per i diversi impianti analizzati.....	154

Sommario

Nell'ambito della filiera di impianti di produzione di energia dotati di sistema di cattura e sequestro della anidride carbonica si è analizzato un impianto innovativo composto da un classico ciclo combinato integrato con una batteria di celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC). Le celle a combustibile costituiscono un componente attivo e permettono di separare l'anidride carbonica dal flusso di gas di scarico senza ridurre la potenza dell'impianto, a differenza dei sistemi di cattura post-combustione normalmente impiegati.

Nel lavoro di tesi si è focalizzata l'attenzione sul sistema di separazione che permette di recuperare i gas combustibili presenti nella corrente di CO₂.

A tale scopo è stato ideato un impianto criogenico che utilizza cicli frigoriferi per la separazione dei gas eseguendo un'analisi completa delle prestazioni, le quali sono state poi confrontate con quelle di un impianto di differenti caratteristiche già esistente. È stata poi studiata l'integrazione di entrambi gli impianti al ciclo di potenza in differenti configurazioni.

In una seconda parte del lavoro è stato invece sostituito il sistema di separazione criogenico con una membrana in grado di separare l'idrogeno, si è valutata la possibile configurazione dell'impianto e ne sono state confrontate le prestazioni con quelle degli impianti precedentemente analizzati.

Parole chiave: Celle a combustibile a carbonati fusi, cattura della CO₂, sistema di recupero dei gas combustibili, sistema criogenico, membrane di separazione idrogeno, ridotte emissioni di CO₂.

Abstract

Within the framework of the power plants with carbon capture and sequestration system, the present study analyzes an innovative plant which is composed of a classic combined cycle integrated with a molten carbonate fuel cell stack. Fuel cells are an active component that allows for the separation of carbon dioxide from the exhaust gases without decreasing the plant's power output, unlike the usual post-combustion capture system.

Focusing on the separation system that makes it possible to recover the fuel gases from the CO₂ stream, a cryogenic plant was designed which uses some refrigeration cycles to separate the gases, a complete analysis of the performance is carried out and then compared with that of an existing system with different characteristics. The integration of both different systems with the power plant is analyzed in some different configurations.

In the second part of the work the cryogenic separation system is substituted with a hydrogen separation membrane; the possible plant configuration is evaluated and the final performances are compared with those of the previously studied plants.

Keywords: Molten Carbonate Fuel Cell, carbon dioxide capture, fuel gases recovery system, cryogenic system, hydrogen separation membrane, low CO₂ emissions.

Introduzione

Nella comunità scientifica da anni si sta analizzando una possibile relazione tra i cambiamenti climatici e l'emissione antropica di gas serra quali l'anidride carbonica. Sebbene il dibattito sia ancora aperto e la relazione tra l'utilizzo di combustibili fossili, e le relative emissioni, con le mutazioni climatiche non sia del tutto provata, una grande quantità di risorse vengono attualmente spese per la ricerca di soluzioni a questo problema.

Nel lungo periodo è accertato che la soluzione potrebbe essere il passaggio dall'attuale sistema di produzione di energia basato principalmente sui combustibili fossili a un sistema basato sulle energie rinnovabili quali l'energia solare ed eolica o all'energia nucleare. Tuttavia la crescente domanda globale di energia non permette un passaggio rapido a queste tipologie di produzione, ma anzi le previsioni evidenziano una probabile crescita nella richiesta di combustibili fossili. Inoltre le tecnologie basate sulle fonti rinnovabili, per ragioni tecniche e principalmente economiche non risultano sufficientemente mature per una applicazione su vastissima scala.

Per lo scenario che riguarda il medio termine, sono state perciò pensate e sviluppate diverse tecniche che permettono la riduzione delle emissioni di gas serra senza la necessità di distaccarsi totalmente dal sistema di produzione basato sui combustibili fossili. In particolare si tratta di impianti di produzione energetica ad alta efficienza che consentono una riduzione nei consumi di combustibile e impianti inerenti alla cosiddetta filiera CCS (Carbon Capture and Sequestration).

Il principale problema dei sistemi di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica attualmente disponibili sussiste nella elevata incidenza sui consumi energetici degli impianti ausiliari, con pesanti ripercussioni sul rendimento totale dell'impianto, e di conseguenza sui costi dell'energia prodotta, e nella necessità di apportare complicate e costose modifiche all'impianto a cui vengono applicati.

L'attuale ricerca nella filiera CCS è quindi focalizzata sulla ricerca di soluzioni meno gravose dal punto di vista dei costi e dei rendimenti.

In questo lavoro di tesi, dopo una prima parte introduttiva riguardo alla possibile evoluzione della domanda energetica globale e ai sistemi di cattura dei gas serra, è stato analizzato un impianto innovativo che rientra nel campo del sequestro e cattura della CO₂, il quale permette di ottenere energia elettrica con ridotte emissioni di anidride carbonica in atmosfera e con una limitata riduzione di rendimento rispetto agli impianti di riferimento.

Si tratta di un comune ciclo combinato a gas naturale (NGCC) al quale viene aggiunta una batteria di celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) a monte del ciclo a vapore a recupero. Grazie al particolare principio di funzionamento di questo tipo di celle e al contributo nella produzione di energia elettrica introdotto, si riesce ad ottenere una notevole riduzione di emissioni senza ridurre la potenza dell'impianto bensì aumentandola.

In particolare il lavoro è stato focalizzato sulla parte di impianto che permette di ottenere una corrente il più possibile pura di CO₂ da inviare allo stoccaggio, recuperando la maggior parte dei gas combustibili che si trovano miscelati all'anidride carbonica al termine della sezione a recupero. Grazie a questo processo è possibile recuperare gran parte del potere calorifico associato ai gas combustibili recuperati e ottenere quindi un rendimento elettrico netto elevato, molto maggiore dei classici impianti della filiera CCS.

Sono stati analizzati vari sistemi di recupero dei gas combustibili, per due dei quali erano già disponibili analisi precedentemente effettuate: un sistema ad ossicombustione e un sistema criogenico auto – refrigerato mediante espansione degli stessi gas.

Altri due impianti sono invece stati modellizzati ex-novo: un primo sistema criogenico raffreddato con classici cicli frigoriferi e un sistema di separazione che utilizza delle membrane di separazione di idrogeno. Per tali impianti è stata poi effettuata una analisi di sensibilità.

Per tutti i sistemi presi in considerazione, è stata studiata la possibile integrazione con l'impianto di potenza in differenti configurazioni e si è eseguita una completa analisi delle prestazioni energetiche confrontando i risultati ottenuti e analizzando pregi e difetti dei differenti sistemi.

1 Il problema della CO₂, la filiera CCS e i metodi innovativi per la cattura

1.1 Impiego dei combustibili fossili ed emissioni di CO₂

1.1.1 Utilizzo dei combustibili fossili per la produzione di energia elettrica e per il trasporto

Sin dai tempi della rivoluzione industriale la domanda energetica mondiale è soddisfatta per la maggior parte con l'utilizzo di combustibili fossili come carbone, gas naturale, petrolio.

L'International Energy Agency (IEA) pubblica ogni anno le statistiche riguardanti l'utilizzo delle varie fonti energetiche. In Figura 1.1 è riportato l'aumento dei consumi dal 1971 ai giorni d'oggi:

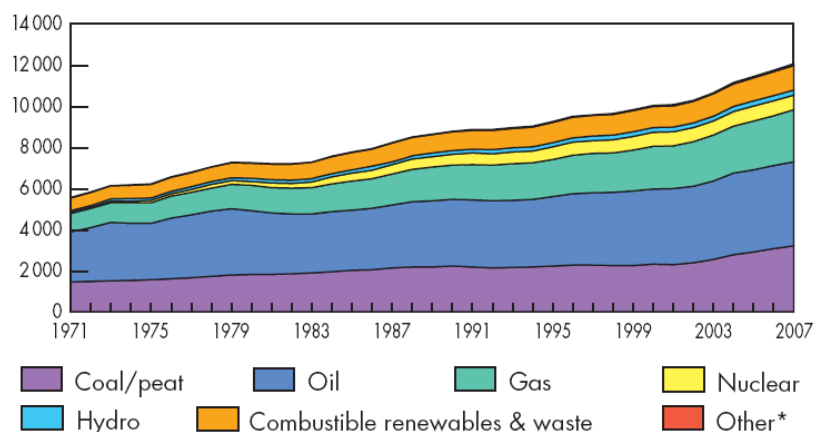


Figura 1.1 Andamento dei consumi energetici per le varie fonti dal 1971 al 2007, [1].

Secondo il report del 2009 [1], oltre l'80% della domanda viene soddisfatta dai combustibili fossili; in Figura 1.2 si può vedere una stima più dettagliata:

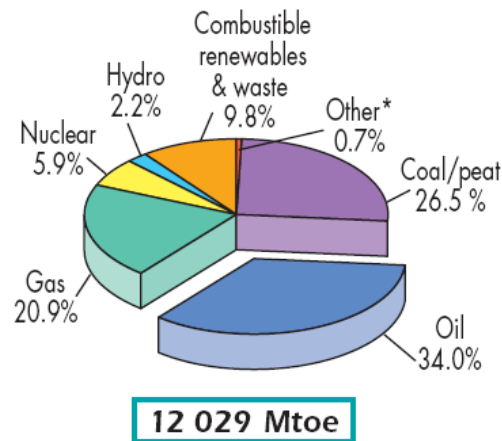


Figura 1.2 Richiesta di energia primaria suddivisa per fonti nel 2007. La voce “Other” include fonti geotermiche, solari, eoliche, calore, etc., [1].

In particolare per la generazione elettrica, dei circa 20000 TWh di produzione complessiva annua il 68% è fornito dai combustibili fossili. Anche in questo caso si può vedere una rappresentazione dettagliata in Figura 1.3:

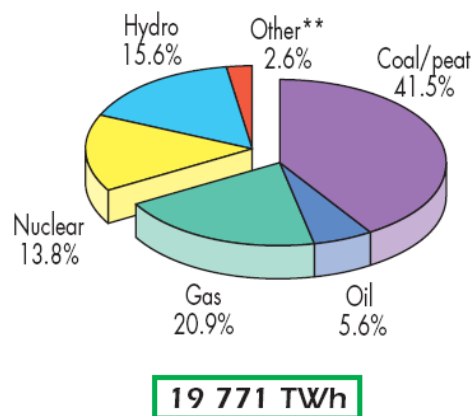


Figura 1.3 Contributo delle fonti energetiche alla produzione elettrica mondiale. La voce “Other” include fonti geotermiche, solari, eoliche, calore, etc., [1].

Nel “Key World Energy Statistics” [1], fornito annualmente dall’International Energy Agency, sono riportati anche i consumi nel settore dei trasporti. Dalla Tabella 1.1 si può notare che nel 2007, oltre il 94% dei consumi deriva dall’utilizzo di fonti fossili; nella voce “Altri” è inclusa la produzione di energia elettrica derivante da fonte geotermica, solare ed eolica mentre il settore dei

trasporti, nel suo complesso, include anche l'aviazione internazionale e i bunkeraggi adibiti alla marina internazionale:

Tabella 1.1 Contributo delle diverse fonti energetiche al settore dei trasporti nel 2007, [1].

Settore dei trasporti		
	Mtoe	%
Carbone	3,53	0,154
Petrolio greggio	0,01	0,000
Prodotti petroliferi	2160,94	94,087
Gas naturale	74,77	3,255
Combustibili rinnovabili e rifiuti	34,15	1,487
Altri	23,34	1,016
Totale	2296,74	100

Lo studio condotto dalla IEA riporta inoltre l'andamento dell'emissione di CO₂ a livello mondiale derivante dall'utilizzo di combustibili; anche in questo caso nel consumo vengono incluse l'aviazione internazionale e i depositi adibiti alla marina internazionale. Per il calcolo delle emissioni di CO₂ sono stati utilizzati i bilanci energetici propri della IEA, rivisti successivamente dall'IPCC. La voce "Other" include i rifiuti di origine industriale e i rifiuti municipali non rinnovabili. Come si può notare dal 1971 al 2007 (periodo di rilevazione dei dati) la produzione di CO₂, valutata in milioni di tonnellate l'anno, è pressoché raddoppiata:

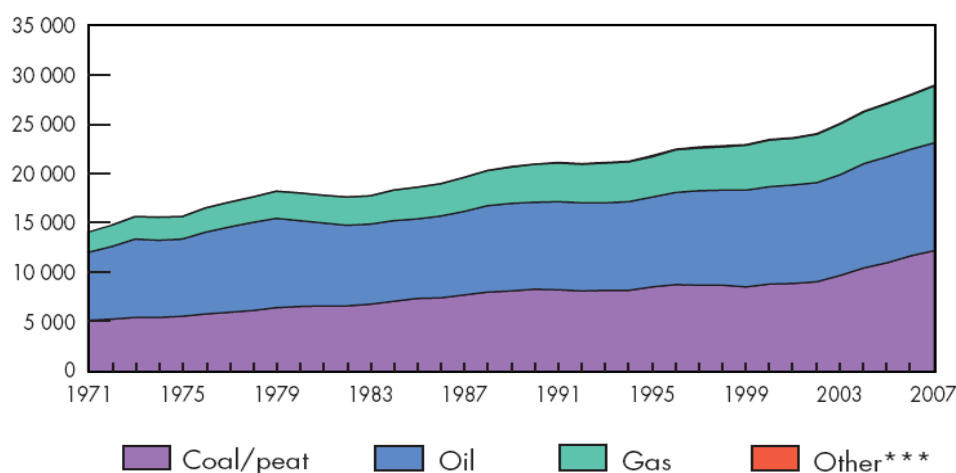


Figura 1.4 Emissioni di CO₂ nel periodo di riferimento (1971 – 2007), [1].

Secondo le previsioni condotte a medio e lungo termine, le fonti fossili tradizionali sono destinate, anche negli anni a venire, a coprire la maggior parte della richiesta energetica mondiale nonostante il prezzo elevato e la progressiva riduzione dei giacimenti. Vengono confrontati due scenari in particolare:

- RS – Reference Scenario: in questo scenario si ipotizza che le politiche energetiche non subiscano significative variazioni negli anni;
- 450 PS – 450 Policy Scenario: questo scenario si basa invece sull’attuazione, dal 2012 in poi, di politiche adatte a mantenere la concentrazione di CO₂ in atmosfera a un valore massimo di 450 ppm (come descritto nel paragrafo successivo proprio la crescente concentrazione di anidride carbonica pare essere la principale causa dell’effetto serra).

In Figura 1.5 vengono riportate le previsioni relative ai due scenari descritti. Il 450 PS compare ovviamente solo dal 2015 in avanti:

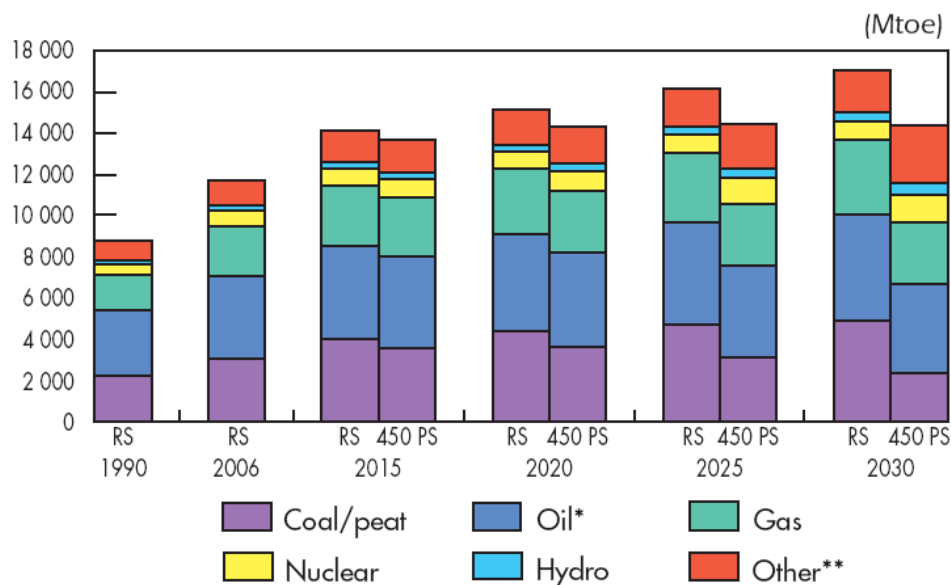


Figura 1.5 Andamento della richiesta della domanda energetica (periodo 1990 – 2006) e previsione della richiesta (periodo 2006 – 2015), [1].

Si può notare osservando i dati che le fonti fossili, come anticipato precedentemente, ricoprono ancora la maggior parte della richiesta energetica mondiale ma si nota una buona riduzione della produzione tramite fonti

convenzionali passando da uno scenario all'altro: infatti considerando il RS le fonti fossili, nel 2030, andrebbero a coprire circa l'80,5% mentre per il 450 PS coprirebbero il 67,1%. La variazione è dovuta principalmente ad una buona riduzione nell'utilizzo del carbone (circa il 12%) ed un aumento delle fonti nucleari e di tipo "Other" che includono combustibili rinnovabili e rifiuti, fonti geotermiche, eoliche e solari.

Nella previsione denominata "IEO2010" [2], viene fatta una stima della richiesta di energia partendo dai dati relativi al 2007 fino al 2035. In Figura 1.6 viene riportato l'andamento previsto per ogni tipologia di fonte energetica:

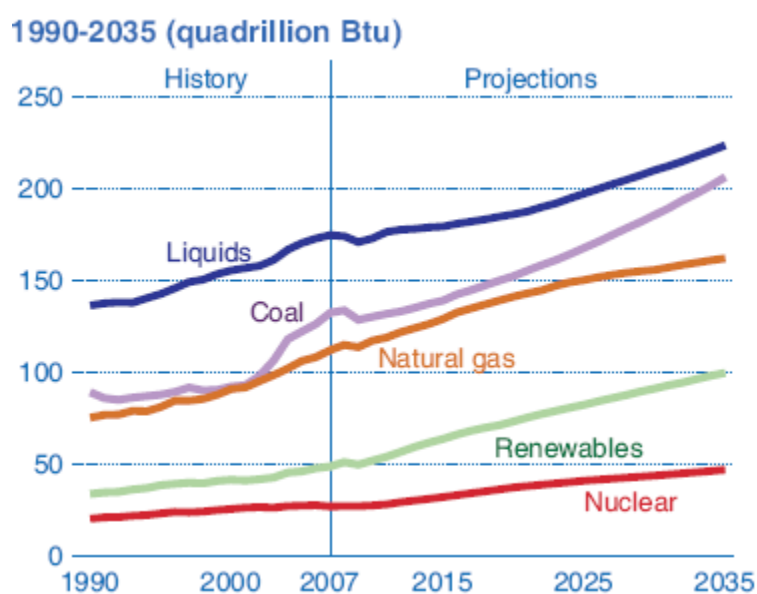


Figura 1.6 Andamento dell'impiego di fonti energetiche (periodo 1990 – 2007) e previsione dell'impiego (periodo 2007 – 2035). 1 Quadrillion Btu = 10¹⁵ Btu (British Thermal Unit), [2].

In questa situazione non vengono incluse particolari prospettive legislative o politiche. Si può vedere che il consumo energetico mondiale è destinato ad aumentare di circa il 49% dal 2007 al 2035. La crisi economica mondiale iniziata nel 2008 e continuata nel 2009 e 2010, ha avuto un profondo impatto con la domanda energetica mondiale, in particolare nel breve periodo. Si nota, infatti, una flessione della domanda nel 2008 di circa l'1,2% e in previsione per il 2009 una flessione del 2,2% poiché si è assistito a una riduzione della domanda di beni e servizi. Tuttavia questa recessione sembra essere arrivata al termine, ma il ritmo di ripresa è stato finora irregolare con Cina e India in forte

ripresa mentre Giappone e Unione Europea sembrano essere più in ritardo. Nel caso di riferimento si è assunto che la maggior parte delle nazioni ritornino al livello di crescita economica presente prima dell'inizio della crisi.

In ogni caso è previsto un continuo utilizzo in prevalenza di fonti fossili per soddisfare la domanda energetica. Sebbene questi rimangano la fonte principale, il continuo aumento del prezzo del petrolio porterà ad una riduzione dell'utilizzo di combustibili liquidi dal 35% al 30% entro il 2035; infatti è previsto, per il mercato statunitense, un aumento del prezzo del barile di petrolio dagli attuali 79\$ ai 108\$ nel 2020 e ai 133\$ nel 2035. Questo non toccherà il settore dei trasporti poiché, in assenza di tecnologie all'avanguardia in grado di sostituire quelle tradizionali, i combustibili liquidi rimarranno la principale fonte in grado di soddisfare la richiesta.

Con il riferimento a "IEO2010" [2] è comunque possibile constatare che i combustibili liquidi manterranno la loro predominanza sia nel settore industriale che nel settore dei trasporti. È prevista infatti un aumento dell'utilizzo del petrolio, dei suoi derivati, e di altri combustibili liquidi (compresi ad esempio bioetanolo, biodiesel, idrogeno liquido e combustibili derivanti da processi Fischer – Tropsch) dagli attuali 86,1 milioni di barili per giorno, ai 92,1 milioni di barili nel 2020, fino ai 110,6 milioni di barili nel 2035. Nella Figura 1.7 è riportata la previsione della richiesta suddivisa tra i paesi appartenenti all'OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries) e quelli non appartenenti; per quanto riguarda la voce "Unconventional" vengono considerate quelle risorse non derivanti dal petrolio, come biocombustibili o combustibili derivanti da processi coal-to-liquids o gas-to-liquids. Si nota che queste fonti hanno un aumento più marcato rispetto alle altre ed è prevista una produzione di 12,9 milioni di barili nel 2035 in grado di coprire per il 12% la richiesta energetica mondiale.

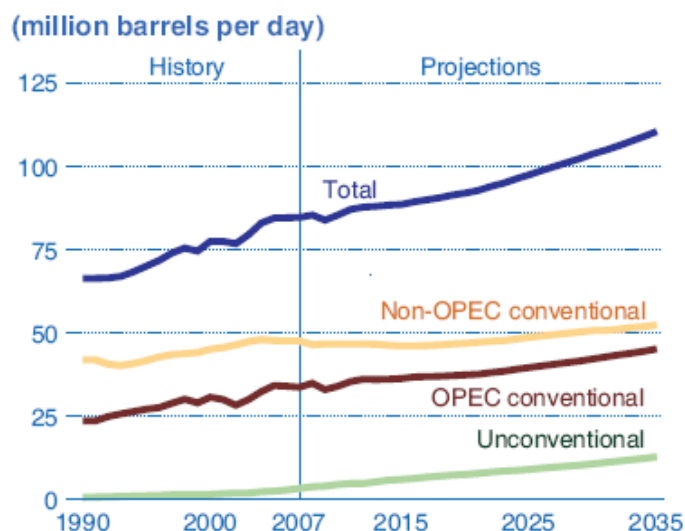


Figura 1.7 Previsione della richiesta mondiale in termini di barili di petrolio al giorno. Suddivisione in base ai paesi appartenenti all'OPEC e non e tra fonti convenzionali e non convenzionali, [2].

Nella previsione proposta in Figura 1.8 rientra ovviamente anche la richiesta per la produzione di energia elettrica:

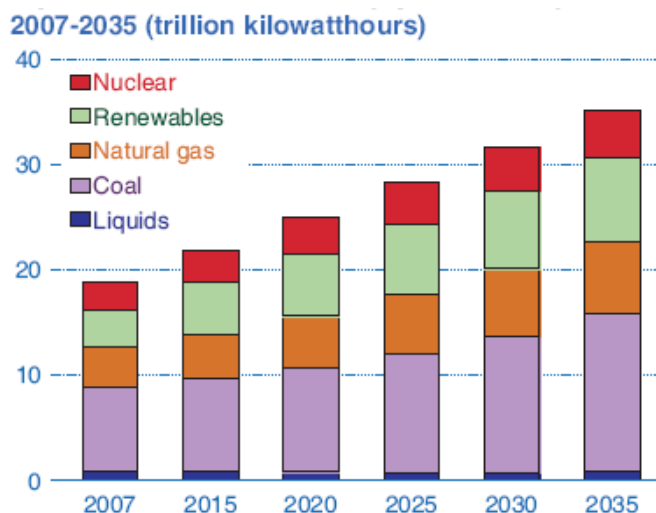


Figura 1.8 Generazione di energia elettrica mondiale e contributo delle diverse fonti energetiche. 1 Trillion kWh = 10¹² kWh, [2].

Si nota chiaramente una forte aumento della richiesta di energia elettrica principalmente dovuta alla crescita di paesi ad oggi in via di sviluppo. L'aumento è decisamente marcato infatti è previsto un passaggio dai 18,8

miliardi di MWh nel 2007 ad una richiesta di 35,2 miliardi di MWh nel 2035. Si parla quindi di un aumento della richiesta pari all'87%. Il modello non considera particolari politiche riguardanti le emissioni di gas serra, anche per questo si prevede un aumento dell'utilizzo del carbone. Si nota anche un buon incremento dell'utilizzo di fonti rinnovabili la cui quota verrebbe ricoperta principalmente da produzione idroelettrica (54%) e produzione eolica (26%), le uniche in grado di competere in termini di costo di generazione con le fonti non rinnovabili.

1.1.2 Il legame tra emissioni di anidride carbonica e mutamenti climatici del pianeta e il loro effetto

Secondo l'IPCC nei dati riportati nel "Fourth Assessment Report" [3], dalla seconda metà del ventesimo secolo fino ai giorni nostri si è assistito ad un aumento della concentrazione di gas serra in ambiente principalmente dovuto a cause antropiche. L'aumento dei gas serra in atmosfera viene vista come principale causa del riscaldamento globale del pianeta. In particolare nel periodo che va dal 1970 al 2004 le emissioni di gas serra dovute all'attività umana sono aumentate del 70% come riporta la figura seguente:

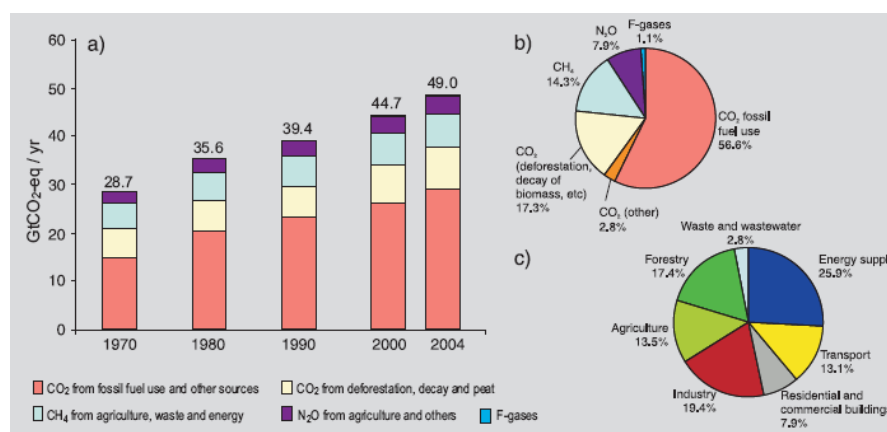


Figura 1.9 Emissioni globali di gas serra antropici dal 1970 al 2004 (a). Contributo dei differenti gas serra antropici alle emissioni totali per l'anno 2004 in termini di CO₂ equivalente (b). Contributo per i vari settori alle emissioni totali per l'anno 2004 in termini di CO₂ equivalente (silvicoltura inclusa deforestazione) (c), [3].

L'anidride carbonica è il più importante gas serra di tipo antropico. L'emissione di CO₂ dal 1970 al 2004 è cresciuta di circa l'80% passando da 21 a 38 miliardi di tonnellate e questo rappresenta circa il 77% delle emissioni totali di gas

antropici; la restante parte è rappresentata da altri gas antropici e in particolare metano, composti azotati e contenenti fluoro.

L'aumento di emissioni di gas serra così marcato negli ultimi decenni si può ricondurre alla crescente richiesta di energia elettrica, alla continua crescita dell'industria e quindi all'aumento dei trasporti ma, in misura minore, anche alle nuove costruzioni residenziali e commerciali, alla silvicoltura (inclusa la deforestazione) e al settore agricolo.

È stato possibile valutare la variazione dei gas serra in atmosfera, in particolare anidride carbonica, metano e protossido di azoto, effettuando dei carotaggi nei ghiacciai perenni esistenti da migliaia di anni: analizzando le caratteristiche del ghiaccio in determinati punti e profondità è possibile risalire alla concentrazione di anidride carbonica presente in passato. È possibile visualizzare il risultato dei carotaggi nella Figura 1.10. E' perfettamente visibile una "impennata" nella concentrazione di CO₂ in atmosfera negli ultimi 200 anni e in particolare nell'ultimo mezzo secolo:

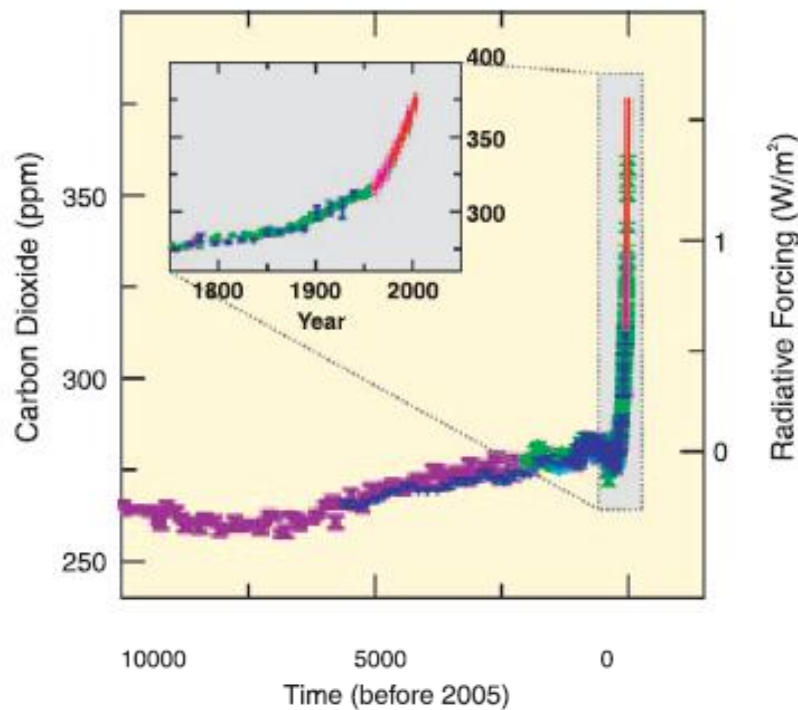


Figura 1.10 Concentrazione atmosferica di CO₂ negli ultimi 10000 anni. Le misurazioni sono riferite ai carotaggi effettuati in ghiacciai perenni, [3].

Allo stesso modo vengono valutate le concentrazioni degli altri elementi antropici. Si può affermare che la variazione della concentrazione di anidride carbonica è dovuta principalmente all'utilizzo di combustibili fossili, quella di metano è dovuta ad agricoltura e combustibili fossili mentre quella di protossido di azoto è legata principalmente al settore agricolo.

Il dibattito in corso riguarda le modalità con cui vengono svolte le analisi sui ghiacci e il loro legame con la concentrazione di CO₂ in atmosfera poiché non è ancora del tutto chiaro se sia proprio l'aumento della concentrazione a favorire il riscaldamento globale del pianeta.

La Figura 1.11 mostra una previsione a lungo termine (fino al 2100) in base ad assunzioni differenti riguardanti alcuni possibili scenari intrapresi dalle politiche energetiche:

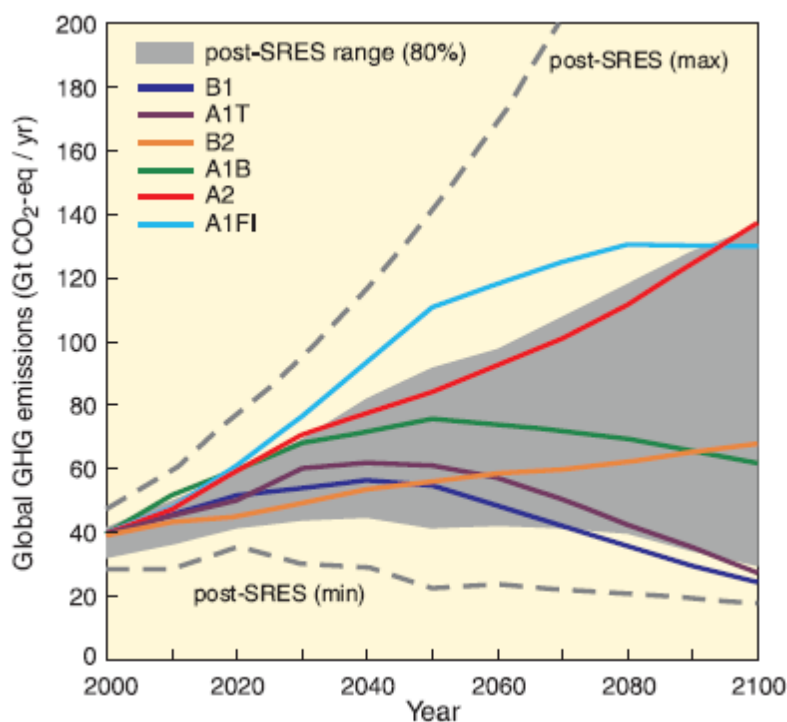


Figura 1.11 Emissioni globali di gas serra (in miliardi di tonnellate di CO₂ equivalente per anno) in assenza di apposite politiche climatiche. Sei scenari illustrativi presentati nello SRES (“Special Report on Emissions Scenarios”). Le emissioni includono CO₂, CH₄, N₂O e gas a base di fluoruri, [3].

Gli scenari principali sono i seguenti:

- A1: questo scenario prevede una rapida crescita economica e della popolazione fino a raggiungere un picco intorno al 2050; dal principale si ricavano poi tre sotto – scenari differenti:
 - “A1FI” nel quale si prevede un massiccio utilizzo di combustibili fossili.
 - “A1T” nel quale invece prevale l’utilizzo di fonti non fossili.
 - “A1B” dove invece si avrà un bilanciamento tra fonti fossili e non fossili.
- A2: in questo scenario viene prevista una rapida crescita della popolazione mondiale ma uno sviluppo economico rallentato rispetto al primo caso.
- B1: le condizioni sono simili a quelle del caso “A1” ma in questo scenario si ipotizza un cambiamento delle strutture economiche con più efficienti informazioni e servizi.
- B2: supponendo di ottenere uno sviluppo demografico ed economico non troppo spinto vengono studiate soluzioni sostenibili dal punto di vista economico ed ambientale.

Secondo l’IPCC gli scenari sopra descritti determineranno un incremento della temperatura media del pianeta come riportato dalla tabella successiva:

Tabella 1.2 Aumento stimato di temperatura media del pianeta dai differenti scenari, [3].

Case	Temperature change (°C at 2090-2099 relative to 1980-1999) ^{a, d}	
	Best estimate	Likely range
Constant year 2000 concentrations ^b	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

Si è già parlato della necessità di ridurre le emissioni di gas serra e in particolare della CO_2 . Esistono varie alternative per raggiungere questo obiettivo: la riduzione dei consumi, l'aumento dell'efficienza energetica, l'utilizzo delle fonti rinnovabili, l'utilizzo dell'energia nucleare. Queste soluzioni, ampiamente riconosciute, comportano però un radicale cambiamento nelle politiche energetiche, che necessitano quindi di un lungo periodo di attuazione. Accanto a queste soluzioni è possibile identificare una alternativa a medio termine denominata CCS, che non comporta il totale distacco dall'attuale sistema di generazione di energia basato sugli idrocarburi e sul carbone.

CCS è l'acronimo di "Carbon Capture And Storage (or Sequestration)" e identifica tutti quei processi utilizzati per la cattura e lo stoccaggio permanente dell'anidride carbonica presente nei prodotti di combustione delle tradizionali centrali che utilizzano combustibili fossili.

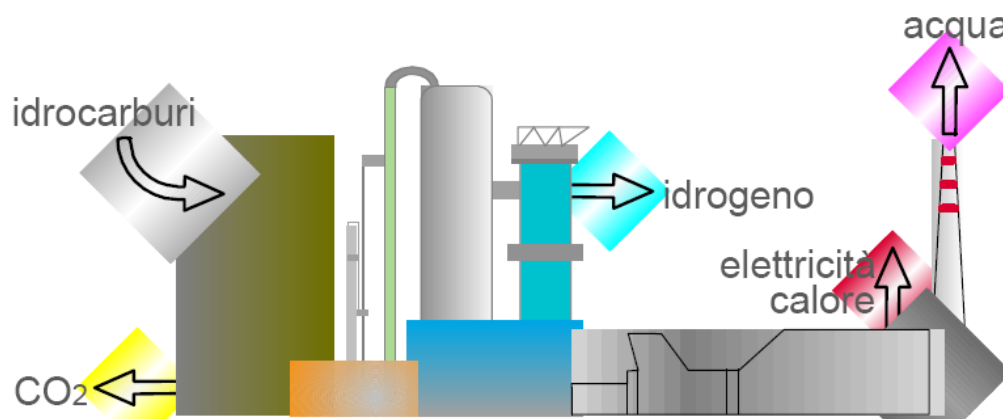


Figura 1.12 Rappresentazione schematica di un impianto con tecnologia CCS, [4].

I sistemi CCS prevedono la produzione di vettori energetici de-carbonizzati (in sostanza energia elettrica o idrogeno senza emissione di composti carboniosi) e la separazione e la compressione dell'anidride carbonica (che non viene rilasciata al camino ma prodotta come corrente pura allo stato liquido alla pressione di 100 – 150 bar) tale da essere disponibile per lo stoccaggio permanente previo trasporto in tubazioni dedicate. Questi sistemi sono in grado di ridurre le emissioni di CO_2 prodotte dagli impianti di potenza di un valore anche maggiore dell'85% ma comportano una perdita di efficienza (per via

dell'energia consumata nei vari processi) di circa l'8 – 12%, valori che dipendono dal tipo di separazione utilizzata. Dal report “IEA Energy Technology Essentials” [5] aggiornato al dicembre 2006 si possono fare considerazioni anche riguardanti i costi di separazione: si può dedurre che la separazione da processi di combustione risulta piuttosto dispendiosa e comporta un grande consumo di energia rispetto ad esempio alla separazione da gas naturale direttamente al pozzo di prelievo. Oggi i costi di separazione si attestano in un range che va da 30\$ a 90\$ per tonnellata di CO₂ catturata; questo valore dipende ovviamente dalla tecnologia utilizzata, dalla purezza della corrente di anidride carbonica e dal sito in cui si trova l'impianto. Il costo inoltre si può suddividere nei vari passaggi riguardanti la cattura:

- 20 – 80 \$/t per quanto riguarda la sezione di cattura.
- 1 – 10 \$/t per quanto concerne il trasporto valutato su 100 km.
- 2 – 5 \$/t per lo stoccaggio finale e il monitoraggio del sito.

L'impatto sul costo dell'energia elettrica prodotto è di circa 2 – 3 c\$/kWh prodotto. Ipotizzando un ragionevole miglioramento della tecnologia nei prossimi anni, le previsioni dei costi di separazione al 2030 sono intorno ai 25 \$/t_{CO2} con un impatto sul costo della generazione elettrica di 1 – 2 c\$/kWh.

La cattura della CO₂ comporta un effetto benefico per quanto riguarda l'inquinamento ambientale e in particolare l'effetto serra. Bisogna però considerare delle barriere che si oppongono allo sviluppo della tecnologia CCS e in particolare:

- Costo di grandi progetti dimostrativi su larga scala (si parla di centinaia di milioni di dollari per un singolo impianto di potenza).
- Costi operativi.
- Dimostrazione di uno stoccaggio sicuro e permanente.
- Necessità di una struttura di regolazione, di politiche governative e di incentivi alla riduzione delle emissioni.
- Approvazione da parte della comunità.

1.2.1 La cattura

In questa sezione verranno descritti più nel dettaglio quali sono i processi che rientrano nella cattura dell'anidride carbonica negli impianti di produzione dell'energia. La Figura 1.13 riporta sinteticamente quali possono essere i vari sistemi di cattura disponibili per la de-carbonizzazione descritta in precedenza; le principali vie disponibili sono dunque tre:

- Sistemi di cattura post – combustione.
- Sistemi di cattura pre – combustione.
- Sistemi di cattura con ossicombustione.

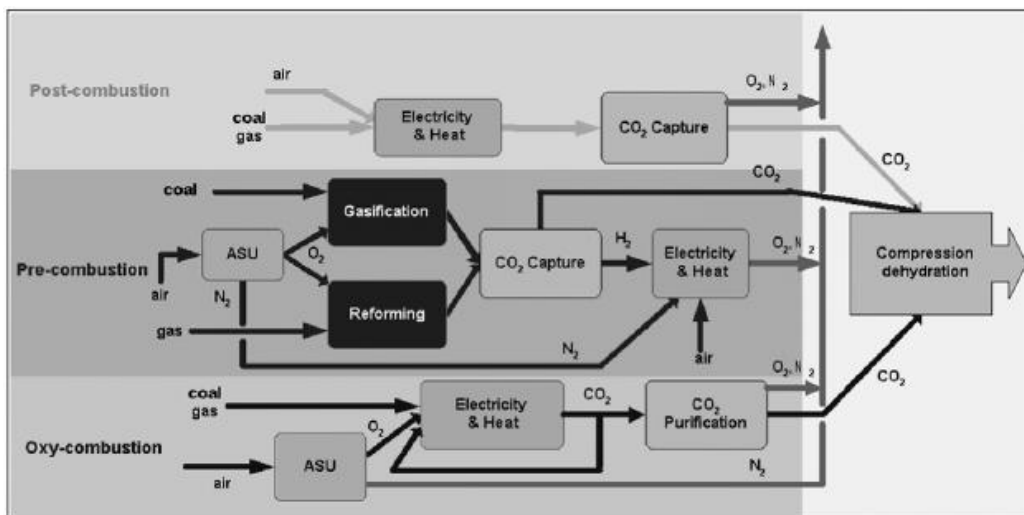


Figura 1.13 Sistemi di cattura della CO₂, [6].

1.2.2 Sistemi post – combustione

Questi sistemi prevedono la rimozione di anidride carbonica direttamente dal flusso di gas combustibili provenienti dalla combustione del combustibile fossile. Nei classici sistemi di produzione di energia elettrica i gas combustibili si trovano a pressione pressoché pari a quella ambiente. Se a questo aggiungiamo anche la frazione molare relativamente bassa della CO₂ il miglior sistema disponibile per la separazione è quello di tipo chimico, che utilizza sistemi di assorbimento basati sull'impiego di soluzioni acquose e solventi chimici. Per queste tipologie di impianto vengono impiegati solitamente le mono – etanol ammine (MEA) o le di – etanol ammine (DEA).

Il processo di assorbimento è esotermico e si ha la formazione di legami chimici tra il solvente e la CO₂ dei gas combustibili; questi legami vengono poi spezzati nella fase di rigenerazione del solvente nella quale si ottiene effettivamente il flusso puro di CO₂ mentre il solvente rigenerato viene inviato alla colonna di assorbimento per un nuovo ciclo di cattura. Si raggiungono livelli di cattura pari al 90% con problematiche non indifferenti:

- Le soluzioni impiegate hanno una concentrazione di ammine pari al 20 – 30%. È una percentuale bassa dovuta alla natura corrosiva della sostanza e solo aggiungendo opportuni inibitori della corrosione si riesce a spingere la concentrazione ai livelli superiori limitando le portate circolanti e quindi consentendo un buon risparmio energetico.
- Nonostante l'impiego di appositi additivi le ammine tendono a degradarsi per via dell'ossidazione visto che i fumi contengono alte frazioni molarie di ossigeno; è necessaria quindi una periodica sostituzione dei reagenti.
- Da un punto di vista puramente energetico si potrebbe pensare di incrementare il più possibile la pressione a cui lavora lo stripper visto che in questo modo si risparmierebbe sulla gravosa spesa energetica necessaria per la compressione della CO₂. Tuttavia oltre i 130 – 140°C le ammine non sono stabili e dunque la pressione massima è limitata da quei livelli di temperatura a 2 – 2,5 bar.
- Per i cicli IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) e NGCC (Natural Gas Combined Cycle) l'assorbitore viene alimentato con una corrente di gas combustibili di portata maggiore e quindi con minori pressioni parziali di CO₂: occorre quindi avere impianti di taglia più grande e solvente più puro per raggiungere le stesse percentuali di rimozione. Tutto questo ovviamente si traduce in un processo di stripping energeticamente più dispendioso.
- Per migliorare le prestazioni e limitare tale inconveniente è possibile operare un arricchimento di CO₂ nei gas combustibili introducendo in aspirazione del compressore l'aria necessaria alla combustione e una porzione di gas combustibili riciclati per la diluizione corretta. La concentrazione di anidride carbonica quindi aumenta e questo comporta una spesa minore per la separazione anche se occorre riprogettare alcuni componenti del ciclo (come ad esempio il combustore).

1.2.3 Sistemi pre – combustione

Tramite questi sistemi si cerca di rimuovere il carbonio contenuto nel combustibile fossile prima che esso venga inviato al ciclo di potenza. Sono sistemi impiegabili sia per la generazione di energia elettrica che per la produzione di idrogeno.

Occorre convertire il combustibile primario in una miscela, denominata “syngas”, composta da idrogeno e monossido di carbonio; successivamente la frazione di monossido di carbonio viene convertita in anidride carbonica e separata dalla corrente. Il syngas può essere ottenuto mediante processi di gassificazione (utilizzando combustibili solidi quali carbone e biomassa) oppure da processi di steam reforming per gas naturale. Il potere calorifico della corrente ottenuta è associato quasi esclusivamente alle frazioni di H_2 e CO in essa contenuti. Utilizzando poi la reazione di water gas shift (WGS) è possibile riallocare il potere calorifico incrementando la quota di H_2 :



Tale passaggio comporta la perdita di una frazione limitata di potere calorifico ma si ottiene un syngas da cui è possibile rimuovere la CO_2 abbastanza facilmente. L'idrogeno ottenuto può essere poi utilizzato come combustibile nella turbina a gas di un ciclo combinato o prodotto come vettore energetico.

1.2.3.1 Sistemi pre – combustione applicati al carbone

La tecnologia di partenza è quella relativa agli IGCC ai quali vanno aggiunte le sezioni di WGS e quella di rimozione della CO_2 dal syngas. La capacità di ridurre le emissioni di CO_2 è condizionata da due aspetti:

- L'efficacia con cui il sistema di WGS converte CO in CO_2 .
- La capacità del sistema di cattura di assorbire la CO_2 presente nel syngas.

Si riesce a catturare circa il 90% del carbonio contenuto nel combustibile ovviamente a costo di un minor rendimento dell'impianto.

1.2.3.2 Termodinamica WGS

La reazione di water gas shift è esotermica ed è dunque favorita alle basse temperature. Per spostare l'equilibrio di tale reazione verso destra è quindi opportuno operare a basse temperature e con ampio eccesso di H₂O. A valle del gassificatore, ovvero prima dei reattori di shift, sono possibili due scenari:

- Raffreddamento con quench: il syngas raffreddato contiene una grande quantità di acqua e non è necessario introdurne altra.
- Raffreddamento con syngas coolers: in questo caso si hanno scambiatori di tipo radiativo – convettivo che hanno il compito di raffreddare una corrente con una frazione molare di acqua al suo interno non sufficiente per far avvenire nei reattori di shift una conversione spinta del CO.

Si può tracciare un grafico che dia una rappresentazione della conversione che avviene nei reattori di shift in funzione della temperatura di funzionamento e del rapporto steam-to-carbon (S/C) con cui vengono alimentati:

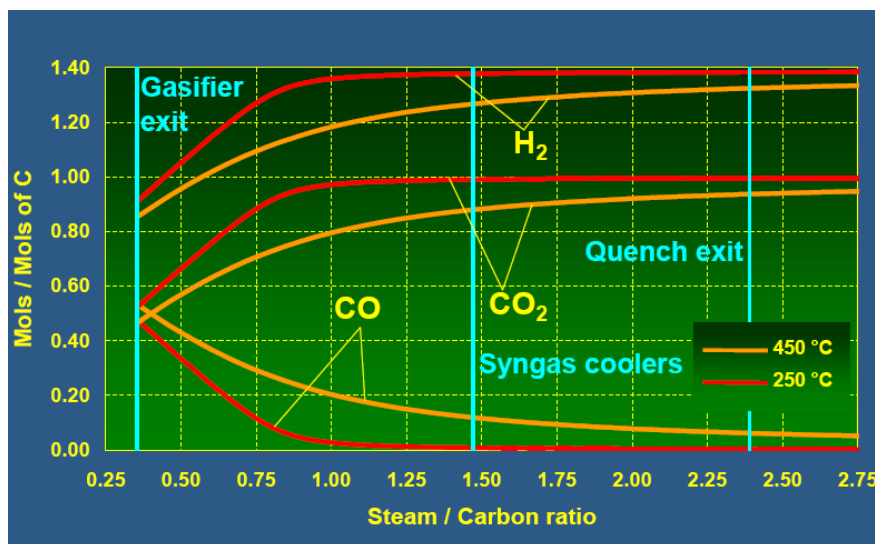


Figura 1.14 Conversione di CO, CO₂ e H₂ in funzione del rapporto steam-to-carbon per i processi con Quench e Syngas Coolers alle temperature di riferimento di 450°C e 250°C, [4].

Innalzando il rapporto S/C del syngas in ingresso al WGS si riesce a migliorare la conversione di CO in CO₂. Ovviamente si paga questo vantaggio con un minor potere calorifico del syngas in uscita dalla sezione di WGS come rappresentato dal grafico successivo:

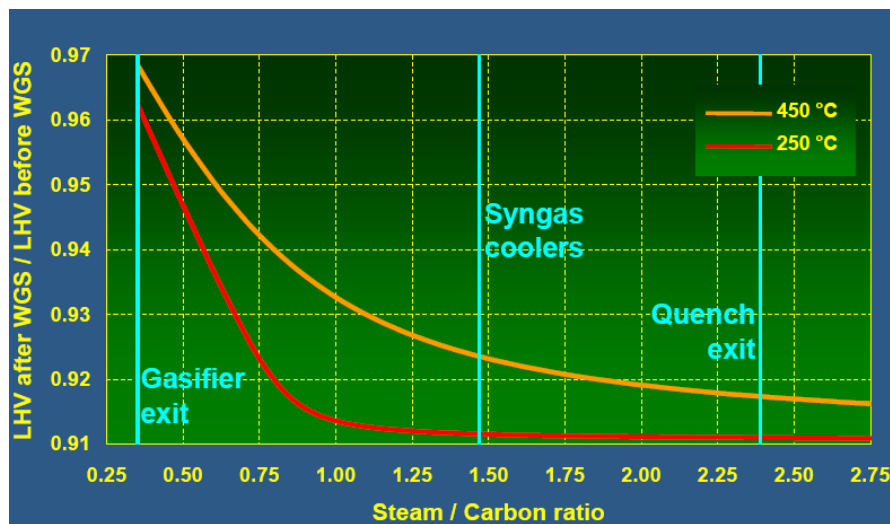


Figura 1.15 Variazione del potere calorifico in funzione del rapporto steam-to-carbon per i processi con Quench e Syngas Coolers alle temperature di riferimento di 450°C e 250°C, [4].

Per arrivare a livelli di conversione accettabili si suddivide l'operazione di shift in due reattori che operano rispettivamente tra 400 – 450°C e 200 – 250°C. A queste temperature le cinetiche chimiche sono tuttavia sfavorite e occorre impiegare dei catalizzatori per renderle soddisfacenti. In genere si utilizzano ossidi misti di ferro e cromo che non subiscono disattivazione a causa della presenza di zolfo. Si può sfruttare inoltre l'esotermicità della reazione di WGS per recuperare calore ad alta temperatura e produrre vapore di alta pressione.

1.2.3.3 Separazione e cattura della CO₂

Una volta rimosso l'H₂S ed eventuale H₂O ancora presente nel syngas è possibile procedere alla cattura della CO₂ in esso contenuta. L'anidride carbonica ha una pressione parziale di circa 10 bar (i processi di gassificazione e reforming avvengono a pressioni dell'ordine di 30 – 40 bar) ed è dunque possibile impiegare assorbimenti di tipo fisico risparmiando in questo modo sugli elevati costi di rigenerazione del solvente. Vengono utilizzati solventi fisici selettivi rispetto alla CO₂ (selexol) e la loro rigenerazione è effettuata in semplici camere di flash. Il solvente funziona bene ad alta pressione e bassa temperatura e in genere esso viene rigenerato utilizzando sezioni multiple di flash in modo tale da ridurre la richiesta di potenza per la compressione finale. Il selexol è in grado di catturare anche H₂S ed è quindi possibile pensare di

rimuovere contemporaneamente i due gas dalla corrente. Si risparmia quindi la sezione adibita alla cattura dell'H₂S (Processo Claus) ma occorre inviare allo stoccaggio una miscela di acido solfidrico e anidride carbonica. A differenza di quest'ultima l'H₂S è tossico e occorre quindi valutare attentamente la sicurezza e la non accessibilità del luogo destinato allo stoccaggio. Le problematiche si spostano a questo punto sulla turbina a gas del ciclo combinato la quale deve utilizzare come combustibile un flusso molto ricco di idrogeno. Con sistemi di questo tipo si raggiungono efficienze di rimozione della CO₂ prossime al 95%.

1.2.3.4 Sistemi pre – combustione applicati al gas naturale

Il trattamento del gas naturale può avvenire impiegando sistemi di steam reforming o di ossidazione parziale; in entrambi i casi il syngas prodotto subisce gli stessi trattamenti del caso del carbone ovvero WGS e separazione e cattura della CO₂. Il combustibile primario è tuttavia molto più pulito in quanto non contiene ceneri, polveri o metalli pesanti ed ha minime quantità di zolfo. I cicli a gas naturale hanno un livello di emissione di CO₂ più basso dei cicli a carbone: anche spingendo molto la cattura si avrà una percentuale di anidride carbonica catturata più bassa e dunque un costo maggiore per ottenere gli stessi livelli.

1.2.3.5 Processo di steam reforming

Questo processo è molto utilizzato nell'industria chimica per la produzione di idrogeno. La reazione di steam reforming è la seguente:



La reazione è fortemente endotermica e avviene con aumento del numero di moli: è dunque favorita alle alte temperature e alle basse pressioni. Operando a basse pressioni si avrebbero due problemi: i reattori dovrebbero avere dimensioni maggiori e dovendo poi comprimere il syngas ci si troverebbe a comprimere portate volumetriche molto più grandi rispetto all'alimentazione. Per questi motivi le pressioni non scendono mai sotto i 20 bar e quindi si ottiene una minore conversione di CH₄ a pari temperatura. Esistono principalmente due modalità per fornire il calore necessario alla reazione:

- F.T.R: Fired Tubular Reforming; le reazioni di reforming si sviluppano all'interno di tubi che vengono riscaldati all'esterno da apposite fiamme. Nei tubi sono alloggiati opportuni catalizzatori a base di nichel che

favoriscono le cinetiche; a questo proposito occorre rimuovere lo zolfo presente nel gas naturale in quanto ha un effetto de – attivante nei confronti dei siti attivi del catalizzatore. La CO₂ viene poi rimossa dal syngas a valle dei reattori di WGS usando sistemi PSA (Pressure Swing Adsorption); il gas di scarto che si ottiene viene inviato ai bruciatori e integrato con il combustibile.

Il reattore di reforming può essere preceduto da un pre – reformer in cui le catene di carbonio più lunghe vengono rotte facilitando in questo modo le operazioni di steam reforming e limitando i problemi di formazione di nero fumo.

- A.T.R: Auto Thermal Reforming; le reazioni di reforming sono sostenute dall'ossidazione parziale o totale del metano direttamente all'interno del reattore. Se si intende produrre idrogeno è conveniente usare ossigeno puro come ossidante poiché in questo modo risulta più semplificata la successiva purificazione con PSA.

Nei reattori di shift di bassa temperatura è possibile impiegare catalizzatori a base di rame dato che lo zolfo è stato rimosso dalla corrente di gas naturale. In questo caso la pressione parziale della CO₂ nel syngas a valle dei reattori di shift è scarsa: infatti la pressione operativa del processo di steam reforming non può essere troppo alta a causa dei problemi relativi all'equilibrio termodinamico spostato poco verso i prodotti a pressioni elevate. Inoltre il rapporto H/C nel combustibile primario è molto più alto rispetto al caso del carbone e quindi nel syngas saranno presenti meno moli di CO₂ a pari moli di H₂. Per questo motivo occorre utilizzare sistemi di assorbimento chimico per la cattura della CO₂. Vengono in genere impiegate soluzioni al 40% di metil-di-etanolo ammine (MDEA) che una volta sature vanno rigenerate impiegando calore fornito tipicamente dalla condensazione di vapore di bassa pressione spillato dalla turbina. Tali sistemi raggiungono efficienze di rimozione della CO₂ pari al 97% circa e nel caso si vogliano purezze maggiori si utilizzano a valle adsorbimenti con sistemi PSA. Per la rigenerazione delle ammine il consumo energetico dello stripper si assesta intorno a 1 MJ/kg_{CO2}.

1.2.4 Sistemi ad ossicombustione

In questi sistemi la spesa energetica (in termini di energia elettrica consumata) si sposta dai sistemi MEA – PSA all'ASU (Air Separation Unit) che ha il compito

di creare la corrente di ossigeno ad elevata purezza che viene usato come comburente. Il flusso di gas combusti a valle della linea classica di trattamento (come ad esempio SCR, ESP, FGD) è composto quasi esclusivamente da CO₂ e H₂O: eventuali impurità presenti possono essere dovute a eccesso di ossigeno richiesto dalla combustione, ossigeno con purezza inferiore al 100% (contenente quindi anche argon e azoto) oppure dovute all'ossidazione di specie contenute nel combustibile (che producono H₂O, NO_x, SO_x). Una volta separata la frazione di acqua presente tramite condensazione si ottiene già la CO₂ disponibile per la compressione e lo stoccaggio. Questi sistemi offrono le migliori performance con efficienze di rimozione del 98 – 99% e assenza di emissioni di altri inquinanti che restano in soluzione nella corrente di anidride carbonica liquida compressa. Esistono tuttavia delle problematiche rilevanti:

- I sistemi ASU risentono moltissimo dell'effetto scala, quindi è impensabile di applicarli a sistemi di generazione di piccola taglia. Inoltre non sono previste grosse evoluzioni tecnologiche rispetto ai sistemi attuali che nei migliori casi raggiungono consumi pari a 0,21 kWh per ogni kg di ossigeno prodotto.
- Per i casi in cui si operi con turbine a gas occorre riprogettare completamente turbina e compressore: il compressore si trova a lavorare con un flusso di diluizione che è CO₂ quasi pura con caratteristiche di comprimibilità del tutto diverse dall'aria infatti i rapporti di compressione sono maggiori (intorno a 30) e le portate volumetriche diminuiscono. Le modifiche possono portare ad avere turbomacchine più compatte ed economiche anche se occorre affrontare enormi costi in ricerca e sviluppo per la progettazione. La corrente di ossigeno pura non viene compressa insieme all'anidride carbonica poiché una parte di essa verrebbe persa con i flussi di raffreddamento in turbina.
- Le ASU sono impianti caratterizzati da grandi inerzie nell'avviamento e nelle variazioni di carico, possono infatti essere richiesti dei giorni per entrare in funzione, questo non è sempre compatibile con le caratteristiche degli impianti a cui sono associati.

1.3 Tecniche innovative di cattura

1.3.1 Chilled Ammonia

In questo processo di cattura si impiega un assorbimento di tipo chimico sfruttando come solvente una soluzione acquosa di ammoniaca. Operando a basse temperature ($0 - 20^{\circ}\text{C}$) la CO_2 forma con la soluzione di ammoniaca un sale (ammonio bicarbonato NH_4HCO_3) che precipita e dunque rimuove la CO_2 presente in fase liquida favorendo il procedere della reazione di assorbimento e aumentando quindi l'efficienza del processo di cattura. Si possono usare quindi minori portate di soluzione acquosa che tra l'altro può avere alte concentrazioni di ammoniaca.

La rigenerazione viene effettuata a pressioni comprese tra 20 e 40 bar conseguendo quindi un risparmio dal punto di vista del compressore della CO_2 a valle del processo di separazione. Effettuando uno stripping ad alta pressione si ottiene anche poca H_2O nel flusso di anidride carbonica.

La rigenerazione ha inoltre bisogno di poco calore e questo aspetto, unito alla minor portata di H_2O che evapora e alla ridotta capacità termica della soluzione ricca rendono possibile impiegare meno vapore per la fase di rigenerazione.

Questi risparmi energetici sono in grado di compensare la presenza di cicli frigoriferi per la refrigerazione del gas trattato e della soluzione di ammoniaca.

Secondo i calcoli effettuati tale sistema è in grado di ridurre la perdita di rendimento anche di 5 punti percentuali.

1.3.2 Membrane per la separazione gas

Sono strutture che consentono la separazione selettiva di gas. Successivamente viene riportata in Figura 1.16 la configurazione concettuale del sistema:

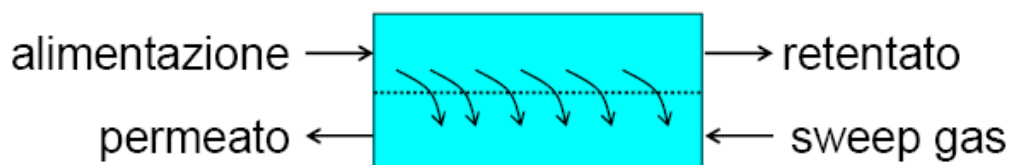


Figura 1.16 Principio di funzionamento di una membrana per separazione gas, [4].

La membrana risulta permeabile solo alla specie che si vuole separare dalla corrente alimentata. La “driving force” del processo è la differenza di pressione parziale della specie permeabile tra l'alimentato e il permeato. Se sono richieste alte efficienze di separazione occorre avere una pressione parziale della specie separata nel permeato molto bassa. Come sweep gas si utilizza ad esempio l'azoto.

L'efficienza di una membrana è legata a due parametri:

- Permeabilità: è la capacità della membrana di far passare una quantità di specie chimiche per unità di superficie, tempo e Δp .
- Selettività: è la capacità di far fluire una specie chimica piuttosto che altre. Se la selettività fosse infinita si avrebbe il passaggio di una sola specie.

In ottica di cattura della CO₂ le membrane più studiate sono di due tipi:

- Separazione di H₂ per sistemi di cattura pre – combustione e post – combustione.
- Separazione di O₂ per metodi basati sull'ossicombustione.

Le membrane per la separazione di H₂ possono essere di tre tipi: porose, dense o elettrolitiche. Le ultime forniscono le prestazioni migliori. Lo strato filtrante è in ogni caso molto sottile (5 – 100 μm) per favorire la permeabilità ed è in genere poggiate su un supporto poroso in grado di sopportare senza fessurarsi la differenza di pressione che incrementa il flusso specifico del permeato.

Viste le più alte temperature operative, le membrane elettrolitiche possono essere utilizzate per l'avanzamento delle reazioni di shift: sottraendo l'idrogeno prodotto dalla fase di reazione si sposta l'equilibrio verso i prodotti. Possono quindi essere impiegate in reattori di water gas shift membranati come illustrato nella Figura 1.17:

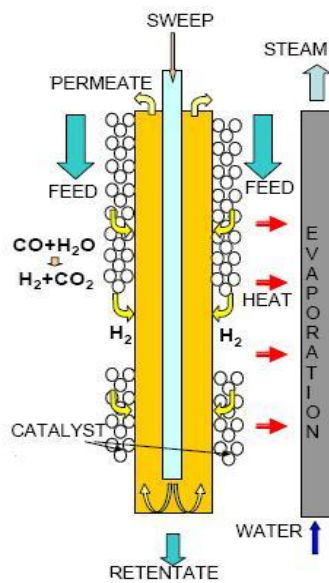


Figura 1.17 Funzionamento di un reattore di water gas shift che utilizza una membrana per separazione gas, [4].

Lo sweep gas può essere una corrente di azoto proveniente dall'ASU che ha anche la funzione di diluente nei confronti del combustibile.

Il medesimo concetto di spostamento a destra dell'equilibrio è applicabile alla reazione di reforming impiegando un reattore membranato alimentato da gas caldi come riportato in figura:

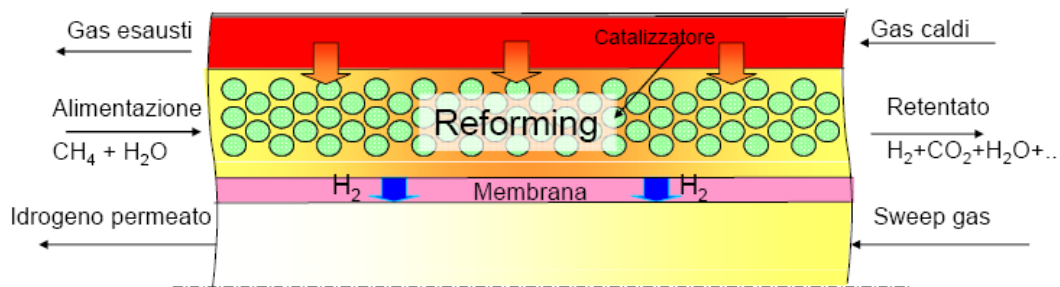


Figura 1.18 Funzionamento di un reattore di reforming che utilizza una membrana per separazione gas, [4].

Si hanno elevate conversioni del metano anche operando a basse temperature e usando minori rapporti S/C.

Per la separazione dell'ossigeno si utilizzano membrane OTM (Oxygen Transport Membrane) costituite da materiale ceramico non poroso capace di far fluire ioni O²⁻ ed elettroni in senso opposto come rappresentato in figura:

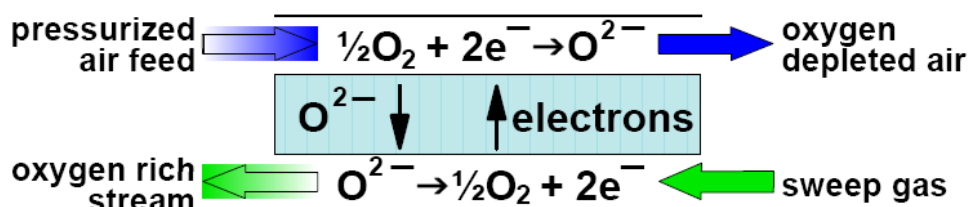


Figura 1.19 Funzionamento di una membrana per separazione ionica dell'ossigeno contenuto nell'aria, [4].

Operano a temperature elevate comprese tra 800 e 1000°C e possono essere impiegate in cicli IGCC al posto dell'ASU o in impianti in cui è prevista l'ossicombustione. Una soluzione avanzata è rappresentata dai cicli AZEP (Advanced Zero Emission Power Plant) in cui la membrana sostituisce il combustore della turbina a gas.

1.3.3 Cattura tramite CaO

Si basa sulla reazione di carbonatazione dell'ossido di calcio posto a contatto con il flusso di gas contenenti la CO₂. La reazione che avviene è la seguente:



È una reazione esotermica ed è quindi favorita alle temperature moderate ed è possibile recuperare calore generando vapore. L'ossido di calcio viene poi rigenerato facendo avvenire la reazione inversa, ossia quella di calcinazione, a temperature intorno ai 1000°C. Il calore al calcinatore può essere fornito dall'ossicombustione di gas naturale.

1.3.4 Ossido – riduzione di ossidi metallici

Si sfruttano dei metalli (ferro, nichel) per trasportare selettivamente l'ossigeno dall'aria al combustibile. Nel reattore di ossidazione si alimenta aria e si fa ossidare il metallo ad alta temperatura. Successivamente si separa l'aria e si invia il metallo ossidato al reattore di riduzione in cui si alimenta il gas naturale.

Il metallo si riduce rendendo disponibile ossigeno per l'ossidazione del gas naturale.

Lo schema più semplice prevede l'impiego di due letti:

- Occorre impiegare combustibili puliti per non avere problemi con le ceneri.
- Le temperature massime a cui si può far funzionare il sistema sono intorno ai 900°C a causa dei problemi legati alla resistenza dei materiali e alla movimentazione dei solidi; ciò determina limitazioni legate alla potenzialità del ciclo termodinamico.

Le prestazioni possono essere migliorate usando un sistema a tre letti nel quale, ad esempio, è possibile sfruttare i tre stati di ossidazione del ferro.

1.3.5 Processi SEWGS

L'acronimo SEWGS indica il processo "Sorption Enhanced Water Gas Shift": l'idea è quella di catturare la CO₂ nei reattori di WGS sottraendola dalla fase di reazione in modo da spingere l'equilibrio di tale reazione verso i prodotti.

L'anidride carbonica viene catturata per adsorbimento impiegando un opportuno materiale chiamato K₂CO₃ Promoted Hydrotalcite. Tale sorbente una volta saturo viene rigenerato utilizzando metodi PSA. È un funzionamento di tipo discontinuo quindi per una migliore efficienza è opportuno utilizzare più letti in parallelo.

1.3.6 Fuel cell ad alta temperatura

Si utilizzano fuel cell di tipo MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) o di tipo SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) in cui si trasporta lo ione carbonato CO₃²⁻ oppure O²⁻. Il vantaggio in entrambi i casi è quello di avere una concentrazione elevata di CO₂ all'anodo e quindi un flusso di gas da trattare con spese di separazione limitate. Le celle MCFC saranno analizzate più in dettaglio nel capitolo 3.

Di seguito viene riportato in Figura 1.20 lo schema di funzionamento delle due tipologie di celle menzionate:

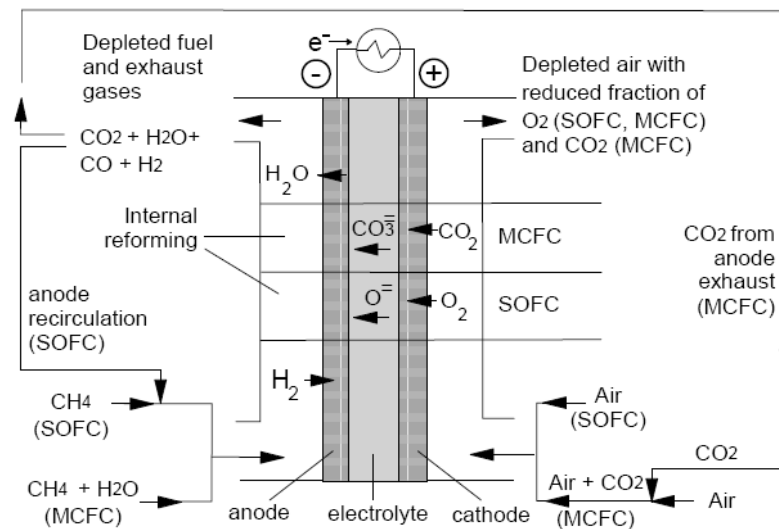


Figura 1.20 Principio di funzionamento delle celle a combustibile SOFC e MCFC, [7].

Esistono altri cicli basati sulle SOFC che hanno efficienze maggiori ed efficienze di rimozione della CO₂ superiori al 90%. Il contributo della cella alla potenza totale del ciclo termodinamico è di circa l'80% e questo è un problema non di poco conto visti i costi elevatissimi di questa tipologia di celle. Inoltre le condizioni operative del ciclo a gas, con basse TIT e piccoli rapporti di compressione, rendono necessario lo sviluppo di turbomacchine apposite.

Nel caso di cicli che utilizzano celle MCFC (come nel nostro lavoro) non si hanno problemi di questo tipo poiché la cella è sottoposta al ciclo di potenza della turbina a gas. Ovviamente si avranno efficienze minori rispetto al caso precedente ma si riducono le problematiche; l'efficienza di separazione si mantiene comunque alta.

1.4 Lo stoccaggio

Una volta ottenuta la corrente di CO₂ liquida con i processi di separazione bisogna individuare, o meglio avere a disposizione, dei siti adatti per il suo stoccaggio. Le caratteristiche ideali che tali siti dovrebbero avere sono:

- Stabilità geologica di lungo periodo per evitare le re – immissione delle sostanze stoccate in atmosfera.
- Costi di ricerca, utilizzo, controllo e manutenzione abbastanza contenuti.

- Eventuale redditività.

Sono possibili diverse soluzioni di seguito brevemente descritte.

1.4.1 Stoccaggio geologico

L'accumulo di CO₂ negli strati della crosta terrestre è un processo naturale che può dare origine ai carbonati minerali e a depositi di anidride carbonica pura o in miscela. L'idea è creare dei depositi artificiali di CO₂ iniettando il flusso catturato in sedimenti geologici simili a quelli naturali che in milioni di anni non hanno dato problemi di fughe.

La soluzione più redditizia riguarda l'iniezione di CO₂ in giacimenti petroliferi o di gas naturale: questa pressurizza il pozzo e disciogliendosi, ad esempio, nel petrolio, lo rende più fluido e ne facilita l'estrazione; tali sistemi prendono il nome di EOR (Enhanced Oil Recovery). Una volta estratto il petrolio questo viene separato dalla CO₂ la quale viene nuovamente re – immessa nel pozzo per una nuova estrazione. È una tecnica utilizzata già in numerosi paesi come Stati Uniti, Brasile, Turchia e Canada. Nei soli Stati Uniti vi sono oltre 70 progetti EOR che sono in grado di iniettare nei depositi più di 30 milioni di tonnellate di CO₂ (di questi il 90% di origine naturale e il 10% di origine antropica).

Un metodo meno redditizio è l'immissione di CO₂ in depositi esauriti di petrolio o di gas naturale dove si suppone che comunque possa rimanere senza problemi. Le capacità di stoccaggio sono quantificate tra i 675 e i 900 miliardi di tonnellate di anidride carbonica [4]. Sono però zone localizzate in specifiche aree geografiche del pianeta.

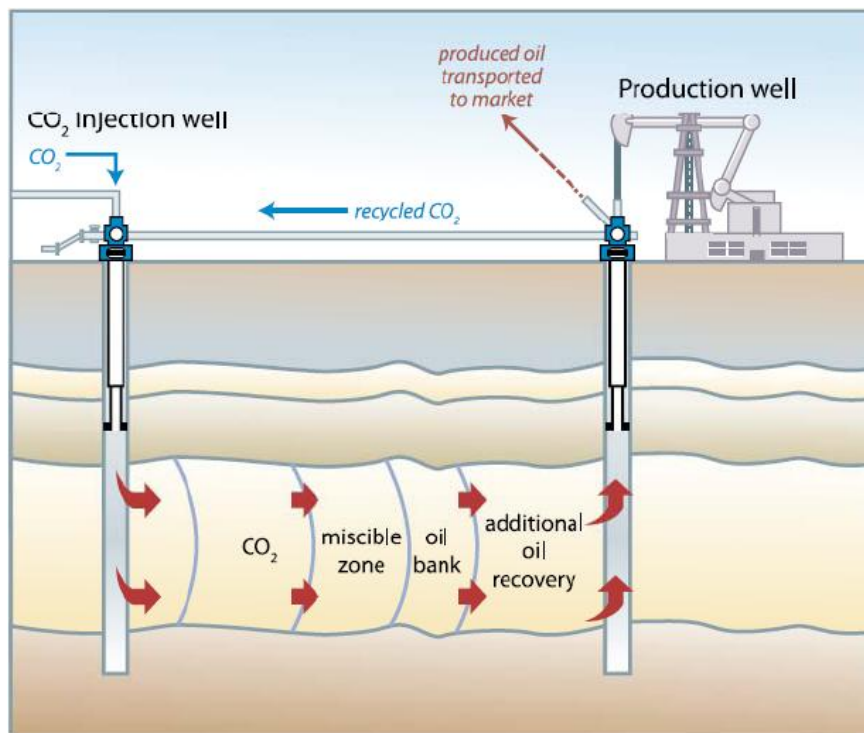


Figura 1.21 Schema applicativo di un sistema Enhanced Oil Recovery, [4].

1.4.2 Acquiferi salini

Sono formazioni rocciose sature di acqua in cui risultano disciolte elevate quantità di sali. Sono in genere sormontati da strati di roccia impermeabile (denominata caprock) e costituiscono un'alternativa interessante per lo stoccaggio della CO₂ a costi di qualche euro a tonnellata.

Sono dotati di alta stabilità geologica e hanno spessori e porosità adeguate a garantire un'elevata capacità di stoccaggio stimata intorno a 1000 miliardi di tonnellate, anche se alcuni studi amplificano questa capacità di un ordine di grandezza. La loro distribuzione è molto più omogenea sul pianeta rispetto ai pozzi petroliferi. Si trovano solitamente a profondità comprese tra 800 e 1000 metri dove si ha una pressione dell'ordine di 100 bar [4].

1.4.3 Sistemi ECBM (Enhanced Coal Bed Methane)

Tramite questi sistemi si inietta la CO₂ in vene carbonifere non sfruttabili. Grazie all'elevata affinità del carbone ad adsorbire la CO₂ è ipotizzabile che perforando dei pozzi e iniettando la corrente gassosa all'interno di una vena carbonifera, essa possa muoversi attraverso le fessure e rimanere poi adsorbita nei pori liberando in questo modo i gas presenti che, come il metano, presentano minore affinità.

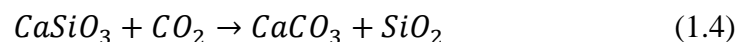
1.4.4 Stoccaggio oceanico

I mari e gli oceani sono assorbitori naturali di CO₂ di origine antropica: delle 24 miliardi di tonnellate emesse dall'uomo ogni anno questi ne assorbono circa 7 miliardi. L'assorbimento naturale è dovuto all'equilibrio fra gli strati marini superficiali e l'atmosfera; ciò ha portato nel tempo ad un progressivo aumento delle concentrazioni di anidride carbonica disciolta e ad una riduzione del PH di circa 0,1 unità [4].

L'immissione deliberata di CO₂ a grande profondità, tipicamente oltre i 1000 metri, ne causa l'intrappolamento per secoli evitandone l'immissione in atmosfera (a determinate profondità i moti delle acque risultano molto limitati). Si tratterebbe però di una soluzione "temporanea" poiché col passare dei secoli i moti diffusivi, dovuti ad una situazione di non equilibrio tra il punto in cui viene iniettato il gas e l'ambiente circostante, porterebbero il gas stesso a risalire verso la superficie. Secondo alcuni modelli nell'arco di alcuni millenni le concentrazioni di CO₂ in atmosfera non verrebbero influenzate e dunque questo tipo di stoccaggio non è visto come una soluzione a lungo termine.

1.4.5 Sequestro minerale

L'anidride carbonica viene fatta reagire con silicati naturali in modo che formi il corrispondente carbonato. Tipicamente viene utilizzata wollastonite (CaSiO₃) la quale reagendo con la CO₂ da origine a carbonato di calcio e silice come espresso dalla relazione chimica:



2 Introduzione al problema dell'integrazione di celle MCFC e della cattura della CO₂ in impianti a ciclo combinato

L'emissione di gas serra, quali l'anidride carbonica, da parte degli impianti di generazione di energia si presume sia la causa dei cambiamenti climatici in atto. Si è già visto come grandi sforzi siano stati fatti per trovare una soluzione a tale problema e come una possibile soluzione sia l'utilizzo di sistemi di cattura post – combustione della CO₂.

I classici metodi di cattura post – combustione della CO₂ utilizzano un sistema di assorbimento chimico della anidride carbonica, la quale tipicamente si trova a una pressione parziale troppo bassa per poter essere separata con metodi di assorbimento fisico. Tuttavia l'assorbimento chimico necessita di grandi quantità di energia per la rigenerazione del fluido assorbente in quanto è necessario scindere i legami chimici creati durante il processo.

Il sistema maggiormente utilizzato prevede l'assorbimento della CO₂ in soluzioni di ammine (MEA, DEA) che garantiscono una alta efficienza di rimozione, che può arrivare fino al 90%, ma che riduce il rendimento netto dell'impianto di circa otto punti. Inoltre il costo delle ammine è rilevante ed è necessario sostituire periodicamente parte del solvente a causa del degrado al quale esso va incontro a causa del contatto con l'ossigeno.

In un classico processo di combustione di una turbina a gas si ottiene un flusso in uscita dall'espansore composto per la maggior parte da azoto, acqua, anidride carbonica ed ossigeno. Si può pensare di utilizzare questo flusso, ad elevata temperatura, in una caldaia a recupero che produce vapore in alta, media e bassa pressione raffreddando la corrente fino ad una temperatura tale da evitare la condensazione dei composti acidi. La generazione di vapore permette di produrre energia elettrica utilizzando una serie di turbine adatte ai vari livelli di pressione.

Poiché il flusso di scarico dalla turbina a gas contiene una certa percentuale di anidride carbonica (solitamente intorno al 4%) è possibile utilizzare in questo punto dell'impianto una cella a carbonati fusi che opera a temperature che sono proprio quelle del flusso di scarico. La cella oltre a produrre energia elettrica è in grado di separare dalla corrente una grossa percentuale della CO_2 in essa contenuta in modo tale da ottenere un flusso quasi privo di anidride carbonica, che andrà nella caldaia a recupero e successivamente in ambiente, e un flusso ricco di anidride carbonica, monossido di carbonio ed idrogeno, utilizzato anch'esso per generare vapore all'interno della caldaia a recupero, ma tenuto separato dal flusso diretto in ambiente. La fuel cell è quindi interposta tra il ciclo a gas ed il ciclo a vapore: si parla quindi di "impianto integrato".

L'utilizzo della cella a combustibile produce quindi due effetti positivi:

- Genera un flusso in uscita dall'anodo che è ricco di CO_2 .
- Produce ulteriore potenza elettrica che permette di ottenere un aumento del rendimento dell'impianto.

L'integrazione permette quindi di effettuare una prima separazione della CO_2 dal flusso di gas combustibili ma in uscita dalla cella (lato anodico) si ottiene una corrente che contiene i "contaminanti" citati in precedenza. Mantenendo separati i due flussi in uscita dall'anodo e dal catodo anche all'interno della caldaia a recupero si ottengono due diverse correnti in uscita, una ad alta concentrazione di CO_2 e una a bassa concentrazione. A questo punto si può pensare ad un sistema che sia in grado di recuperare dalla corrente ad alta concentrazione di CO_2 prima che essa venga inviata allo stoccaggio la massima quantità possibile di CO ed H_2 i quali hanno un significativo potere calorifico e quindi possono essere utilizzati nuovamente per produrre energia, mentre la corrente a bassa concentrazione viene emessa in atmosfera tramite il camino.

La necessità di separare e recuperare i combustibili deriva dal fatto che la concentrazione di questi gas in uscita dal lato anodico della cella risulta tutt'altro che irrilevante. Come vedremo in seguito il buon funzionamento della cella è legato ad alcuni parametri operativi e in particolare al fattore di utilizzo del combustibile che non può essere del 100%. Questo significa che una notevole quota di combustibile non viene ossidato e viene perciò scaricato nei gas esausti.

In particolare in questo impianto, la portata di gas in uscita dall'anodo della cella è superiore ai 68 kg/s con una concentrazione molare di CO intorno al 4%

e di H₂ di oltre il 6%. A questa portata è associata una potenza termica di oltre 65 MW_t che andrebbe persa allo stoccaggio e che invece sarebbe utile sfruttare. Inoltre esiste una concentrazione limite del 4% di contaminanti oltre la quale non è possibile eseguire un sicuro stoccaggio geologico della CO₂.

Esiste infine una terza motivazione per cui può risultare conveniente la purificazione del flusso di CO₂: esso infatti deve essere compresso fino ad elevata pressione per poter essere stoccato ed eliminando i gas "contaminanti" che rappresentano oltre il 20% della frazione molare del gas (su base secca) si riduce la potenza elettrica necessaria per la compressione.

Per questi motivi risulta perciò conveniente concentrare l'attenzione per trovare una soluzione per recuperare la frazione di gas combustibili presenti nel flusso anodico.

Una prima soluzione per poter recuperare l'energia associata ai combustibili presenti nel flusso anodico, consiste nell'utilizzare un sistema ad ossicombustione affiancato sempre all'impianto a ciclo combinato integrato con la cella a combustibile. Questo sistema necessita di una Air Separation Unit in grado di produrre una corrente di ossigeno puro necessaria all'ossicombustione. I gas combusti in uscita dalla turbina a gas attraversano sempre la cella a combustibile: in questo caso però la corrente ricca di CO₂ e di gas combustibili entra nella caldaia a recupero e viene bruciata con la corrente di O₂ generando del calore utile alla produzione di vapore e permettendo di ottenere una corrente in uscita composta quasi esclusivamente da anidride carbonica e vapore. Se i flussi di scarico della cella a combustibile vengono tenuti separati all'interno dell'HRSG è semplice, effettuando una condensazione del vapore presente, ottenere un flusso quasi puro di CO₂ pronto per lo stoccaggio. Tuttavia questo tipo di impianto richiede l'utilizzo della ASU, un componente costoso e poco flessibile, inoltre l'utilizzo dei gas combustibili all'interno della caldaia a recupero riduce l'efficienza con cui il potere calorifico viene convertito in energia elettrica rispetto alla combustione direttamente in turbina a gas.

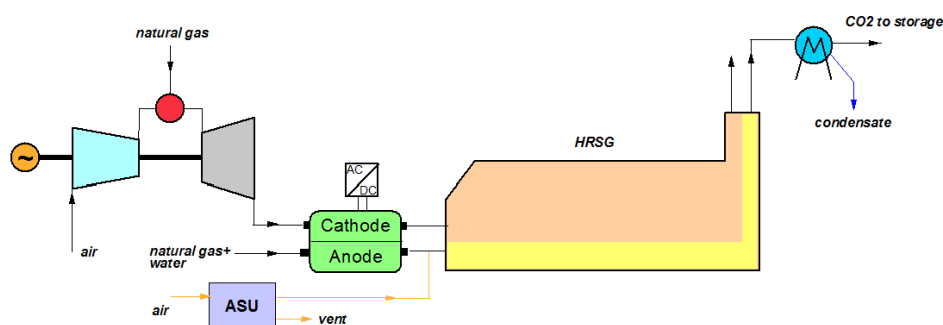


Figura 2.1 Layout generale dell'impianto che utilizza una ASU per la cattura della CO₂.

Sono possibili altre soluzioni per ottenere la separazione dei gas:

- Utilizzare impianti criogenici “interni” che utilizzano valvole di laminazione per mantenere il ΔT negli scambiatori e quindi permettere il raffreddamento dei flussi; questi impianti lavorano sulla differente temperatura di condensazione delle specie presenti nella corrente. Sono quindi in grado di creare un flusso di CO₂ quasi puro che viene compresso ed inviato allo stoccaggio.
- Utilizzare impianti criogenici “esterni” che utilizzano cicli frigoriferi appositi per questo processo. Il principio su cui si basano è lo stesso del caso precedente e lavorano quindi sulla differente temperatura di condensazione delle specie. In questa situazione però è possibile ottenere una corrente liquida che verrà poi pompata ed inviata allo stoccaggio. Il grosso della spesa energetica sarà quindi a carico dei compressori dei cicli frigoriferi.
- Utilizzare delle membrane per la separazione di idrogeno che al loro interno sono in grado di convertire, tramite una reazione di water gas shift, la frazione di monossido di carbonio contenuta nella corrente riallocando il potere calorifico all'idrogeno. Queste membrane sono scelte appositamente per garantire la massima efficienza di separazione (quindi la massima affinità con l'idrogeno). La corrente depurata da CO ed H₂ viene quindi compressa, resa liquida, ed inviata allo stoccaggio.

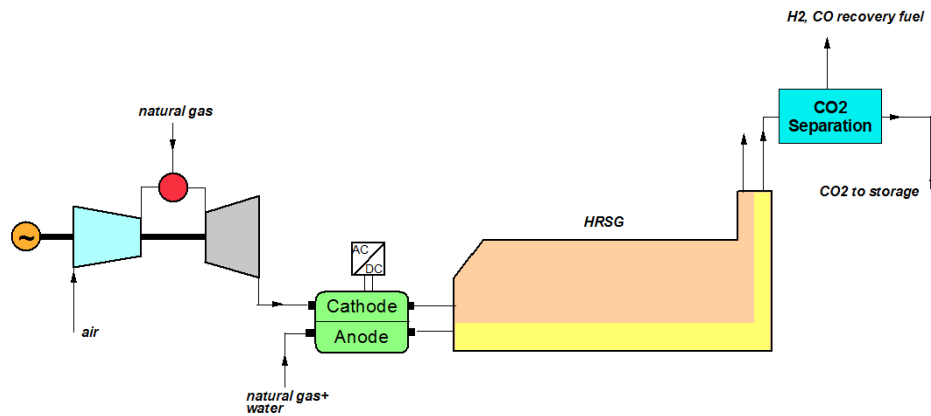


Figura 2.2 Layout generale dell'impianto dotato di sistema di cattura della CO₂ a valle del ciclo a recupero.

Nei capitoli successivi dopo una doverosa introduzione ai principi di funzionamento delle celle a combustibile e delle membrane per la separazione di idrogeno, che sono i componenti più innovativi ma anche più critici degli impianti, verranno analizzate nel dettaglio le possibili soluzioni per il recupero dei gas combustibili.

3 Le Fuel Cells

In questa sezione verranno dapprima introdotte le fuel cell per quanto riguarda la loro applicazione, il loro principio di funzionamento e la termodinamica chimica. Successivamente sarà descritta nel dettaglio la cella MCFC utilizzata negli impianti riguardanti il nostro lavoro.

3.1 Descrizione generale

La pila a combustibile (fuel cell) è un dispositivo elettrochimico che converte l'energia chimica di un combustibile direttamente in energia elettrica ed energia termica. Poiché non coinvolge un ciclo termodinamico, il quale rendimento ideale di conversione è soggetto al teorema di Carnot:

$$\eta_{id} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad T_1 > T_2 \quad (3.1)$$

può realizzare rendimenti di conversione dell'energia chimica che il combustibile libera durante la combustione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali. È comunque soggetta a perdite energetiche sia di tipo reversibile (termodinamico) che di tipo irreversibile (cinetico) che ne influenzano il rendimento.

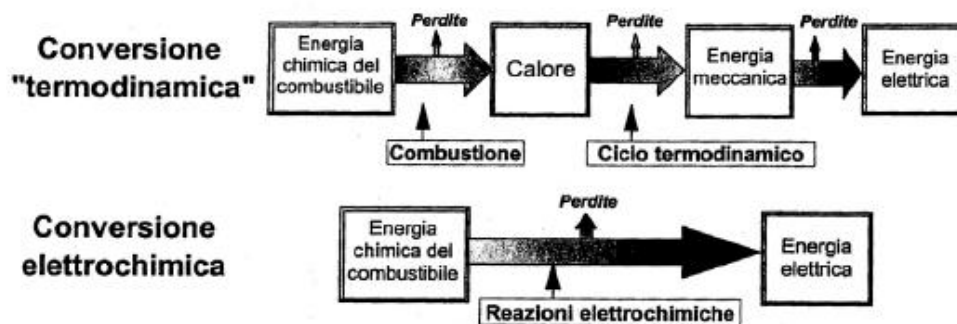


Figura 3.1 Confronto tra la classica conversione termodinamica rispetto a quella elettrochimica che avviene in una cella a combustibile, [8].

3.1.1 Elementi costitutivi

La fuel cell è principalmente composta dai seguenti elementi:

- Due elettrodi porosi, catodo e anodo, che catalizzano le semireazioni rispettivamente di ossidazione del combustibile e di riduzione dell'ossigeno ed ai capi dei quali si instaura una differenza di potenziale.
- Un elettrolita liquido o solido, che assicura la conduzione ionica.
- Un circuito esterno attraverso il quale fluiscono gli elettroni coinvolti nella reazione elettrochimica.
- Dei condotti di alimentazione del combustibile all'anodo e del comburente (O₂ o aria) al catodo.

Sono poi necessari, con le relative perdite energetiche, un impianto di produzione dell'H₂, un inverter ed un trasformatore che convertono la corrente continua generata dalla cella in corrente alternata alla tensione ed alla frequenza desiderate.

3.1.2 Classificazione

Di seguito vengono riportate le cinque categorie di fuel cell in commercio con le relative semireazioni anodiche e catodiche:

Tabella 3.1 Tipologie di celle a combustibile e loro reazioni interne, [8].

Tipo	Semireazione anodica	Semireazione catodica
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Quasi tutte le celle utilizzano H₂ come combustibile e si classificano a seconda dell'elettrolita che ne determina in modo chiave le condizioni operative (come

ad esempio la temperatura), i requisiti di funzionamento (purezza dei reagenti), le reazioni chimiche, la scelta dei materiali e le prestazioni. La figura seguente riporta in maniera sintetica lo ione che attraversa l'elettrolita per ogni cella e le relative temperature operative; le celle si suddividono in AFC (Alkaline Fuel Cell), PEMFC o SPFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell o Solid Polymer Fuel Cell), MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) e SOFC (Solide Oxide Fuel Cell).

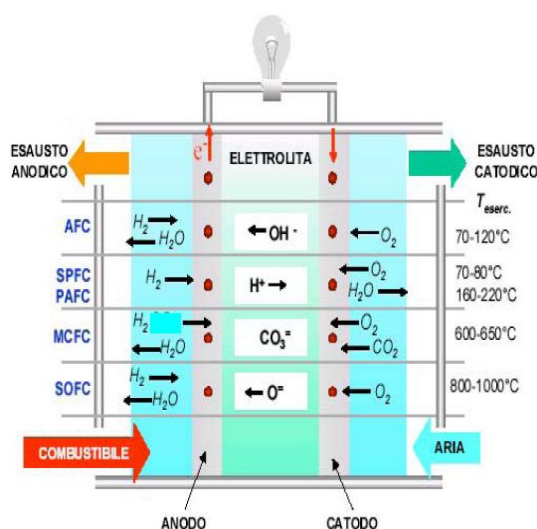


Figura 3.2 Rappresentazione delle temperature operative delle celle e dei rispettivi elettroliti, [8].

3.1.3 Elettrochimica e termodinamica

Le reazioni chimiche possono essere impiegate per produrre energia elettrica (nelle batterie e nelle fuel cell), o viceversa l'energia elettrica può essere impiegata per produrre trasformazioni chimiche (nelle celle elettrolitiche). Nella cella avvengono le seguenti reazioni:

- Riduzione: $A + e^- \rightarrow A^-$ al catodo (polo positivo nelle fuel cell).
La specie che si riduce (ossidante) acquista elettroni e vede ridursi il proprio stato di ossidazione.
- Ossidazione: $B \rightarrow B^+ + e^-$ all'anodo (polo negativo nelle fuel cell).
La specie che si ossida (riducente) cede elettroni e vede crescere il proprio stato di ossidazione.

Complessivamente le semireazioni di riduzione ed ossidazione dovranno rispettare un bilancio di carica, ovvero coinvolgere lo stesso numero di elettroni. Dalle fuel cell viene estratto lavoro utile elettrico L_U . Se immaginiamo di condurre il processo in modo reversibile all'equilibrio termodinamico sarà:

$$\Delta G + L_U = 0 \quad (3.2)$$

Per mole di combustibile l'energia massima disponibile per la conversione in energia elettrica in una cella sarà:

$$L_U = -\Delta G = n \cdot F \cdot E \quad (3.3)$$

dove “n” è il numero di elettroni coinvolti nel processo di ossido – riduzione, “F” è la costante di Faraday ed “E” è la differenza di potenziale agli elettrodi (reversibile). Ricordiamo che, se i reagenti e i prodotti sono gassosi e con comportamento ideale, è possibile scrivere:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod_i a_i^{v_i} = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod_i P_i^{v_i} \quad (3.4)$$

Si deduce quindi la legge di Nernst:

$$E = \frac{-\Delta G^0}{n \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \prod_i P_i^{v_i} \quad (3.5)$$

La legge di Nernst descrive l'effetto delle condizioni operative (temperatura, pressione e composizione) sul comportamento della cella in condizioni reversibili (equilibrio termodinamico, circuito chiuso). È quindi fondamentale per il calcolo del rendimento elettrico di cella in condizioni reversibili.

3.1.4 Rendimenti delle fuel cell

Si definisce L_{REV} il lavoro elettrico reversibile che coincide con la variazione di energia libera. ΔH^0 è la variazione di entalpia associata alla conversione di una mole di combustibile in condizioni standard e rappresenta l'energia termica teoricamente convertibile in energia elettrica ed è equivalente, a meno del segno, al potere calorifico inferiore o superiore a secondo che si consideri H_2O gassosa o liquida. Si possono ricavare quindi i rendimenti delle fuel cell:

- Rendimento elettrico ideale: dipende dalle condizioni operative della cella (legge di Nernst).

$$\eta_{id} = \frac{L_{REV}}{\Delta H^0} = \frac{\Delta G}{\Delta H^0} \quad (3.6)$$

- Rendimento di tensione: tiene conto che a causa di fenomeni irreversibili associati a fattori cinetici, la differenza di potenziale agli elettrodi V è più bassa di quella reversibile a circuito chiuso E .

$$\eta_V = \frac{V}{E} \quad (3.7)$$

- Rendimento di corrente: tiene conto del fattore di utilizzazione del combustibile ovvero del rapporto tra il combustibile alimentato e quello effettivamente utilizzato.

$$\eta_I = \frac{I}{I_{MAX}} = U \quad (3.8)$$

- Rendimento globale di cella: tiene conto anche delle perdite dovute alla trasformazione del combustibile in H_2 e della corrente continua in corrente alternata.

$$\eta_{tot} = \eta_{ref} \cdot \eta_{inv} \cdot \eta_{id} \cdot \eta_V \cdot \eta_I \quad (3.9)$$

Per caratterizzare compiutamente il rendimento energetico del sistema occorre considerare anche il calore messo a disposizione ai differenti livelli di temperatura caratteristici nelle diverse celle a combustibile ed il recupero del combustibile non utilizzato.

3.1.5 Perdite irreversibili

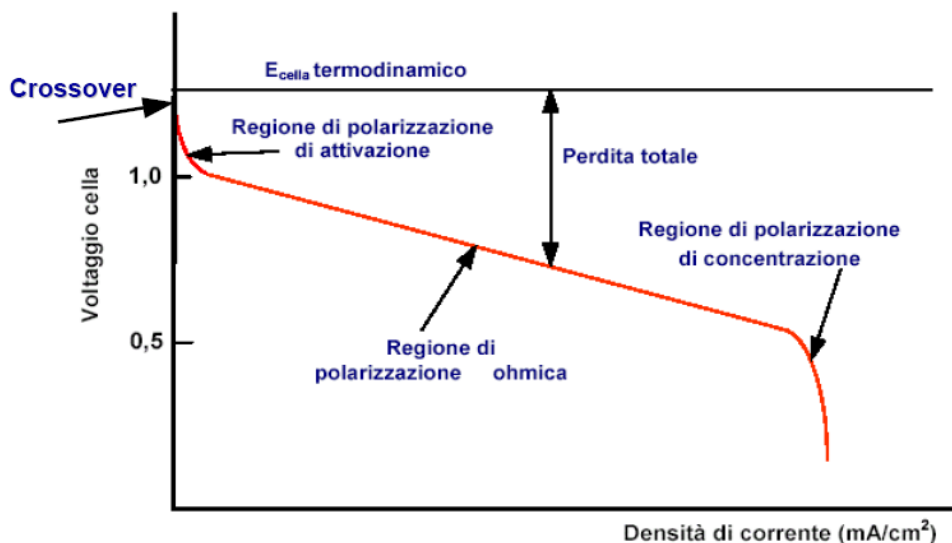


Figura 3.3 Andamento del potenziale di cella in funzione della densità di corrente e delle perdite, [8].

L'andamento della tensione agli elettrodi in funzione della densità di corrente (curva di polarizzazione) evidenzia che il rendimento di tensione diminuisce all'aumentare della velocità del processo elettrochimico. La ragione di fondo di questo comportamento risiede nel fatto che fissate certe condizioni (temperatura, pressione, composizione, materiali) un processo evolve tanto più velocemente quanto più è distante dalle condizioni di equilibrio e nel caso delle fuel cell quanto più la tensione si discosta da quella reversibile di equilibrio. L'entità dello scostamento dipende quindi dalla cinetica del processo. L'andamento della curva di polarizzazione presenta un andamento complesso poiché in funzione della velocità del processo, ovvero della densità di corrente, sono diversi i fenomeni che ne controllano la cinetica. Sono infatti coinvolte: le reazioni elettrochimiche che avvengono agli elettrodi (polarizzazione di attivazione), il trasferimento di carica attraverso l'elettrolita e l'interfaccia elettrolita – elettrodo ed elettrodo – elettrodo (polarizzazione ohmica) e il trasferimento di materia dei reagenti dalla fase gassosa alla superficie attiva degli elettrodi (polarizzazione di concentrazione). Vi sono inoltre perdite che si verificano a circuito aperto ($i=0$).

3.1.5.1 Polarizzazione di attivazione

Esiste una tensione di attivazione che le specie reagenti devono superare per dar luogo alla reazione (analoga all'energia di attivazione). La polarizzazione di attivazione è collegata allo stadio lento della reazione; contribuiscono a questo tipo di polarizzazione processi che implicano adsorbimento di reagenti, reazioni chimiche di superficie, trasferimento di elettroni attraverso il doppio strato, desorbimento di prodotti. Il potenziale di polarizzazione, anche detto sovratensione all'elettrodo, si calcola con l'equazione di Tafel:

$$\Delta V_C = -\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln \frac{i}{i_0} \quad (3.10)$$

dove:

- “n” sono gli elettroni coinvolti nella reazione.
- “α” è il coefficiente di trasferimento di carica ($0 < \alpha < 1,0$) e dipende dalla reazione e dai materiali degli elettrodi.
- “i₀” è la densità di corrente di scambio; dipende dalle condizioni operative della cella (temperatura, pressione, composizione dei reagenti) e dai materiali degli elettrodi.

Rappresentano perdite consistenti nelle celle a bassa temperatura (i₀ basso), specialmente al catodo. Un aumento di temperatura, nonostante compaia al numeratore, fa crescere maggiormente i₀ con l'effetto di diminuire le perdite di attivazione (aumenta la velocità di reazione). Queste perdite si possono ridurre:

- Aumentando la temperatura.
- Aumentando la concentrazione dei reagenti.
- Aumentando la pressione.
- Utilizzando catalizzatori maggiormente attivi.
- Aumentando la porosità degli elettrodi.

3.1.5.2 Polarizzazione ohmica

Le perdite ohmiche sono causate dalla resistenza al flusso di ioni nell'elettrolita e di elettroni attraverso gli elettrodi e nelle connessioni tra gli elettrodi. La perdita più significativa è quella che si verifica nell'elettrolita e può venire ridotta diminuendo la distanza tra gli elettrodi e utilizzando elettroliti ad elevata conducibilità ionica. Seguono la legge di Ohm: $\Delta V_{\text{Ohm}} = I \cdot R$ [V].

3.1.5.3 Polarizzazione di concentrazione

Si verificano quando la diffusione dei reagenti attraverso gli elettrodi è lenta rispetto alla reazione elettrochimica. I fenomeni di trasporto di massa ostacolano le reazioni agli elettrodi, specie ad elevate correnti erogate. La velocità di trasporto di massa può essere descritta dalla legge di Fick:

$$i = \frac{n \cdot F \cdot D}{\delta} \cdot (C_b - C_s) \quad (3.11)$$

dove:

- “D” è il coefficiente di diffusione delle specie reagenti.
- “C_b” è la concentrazione delle specie reagenti nel bulk.
- “C_s” è la concentrazione sulla superficie dell’elettrodo.
- “δ” è lo spessore dello strato di diffusione.

Quando l’elettrodo è governato solo da fenomeni di diffusione si raggiunge una corrente limite: $i_L = (n \cdot F \cdot D \cdot C_b) / \delta$.

3.1.5.4 Perdite per “crossover” di combustibile e correnti interne

Sono dovute alla diffusione di combustibile verso il catodo, a reazioni parassite di ossidazione ed alla migrazione di elettroni attraverso l’elettrolita (corto circuito). Per celle a bassa temperatura è causa di significative perdite (0,2 V) anche a circuito aperto. Si quantificano misurando il consumo del combustibile a circuito aperto.

3.2 MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell

Le fuel cell a carbonati fusi sono classificate come celle ad alta temperatura ed operano approssimativamente a temperature di 650°C. Le elevate temperature operative sono necessarie perché l’elettrolita raggiunga una sufficiente conduttività ma anche per permettere l’utilizzo di componenti metallici a basso costo all’interno della cella stessa. Un beneficio associato all’uso delle alte temperature è infatti quello di non dover utilizzare metalli nobili come catalizzatori per i processi elettrochimici di ossidazione e riduzione. Le celle a carbonati fusi sono state sviluppate per l’utilizzo in impianti industriali a gas naturale e carbone, per utilizzi elettrici e per applicazioni militari.

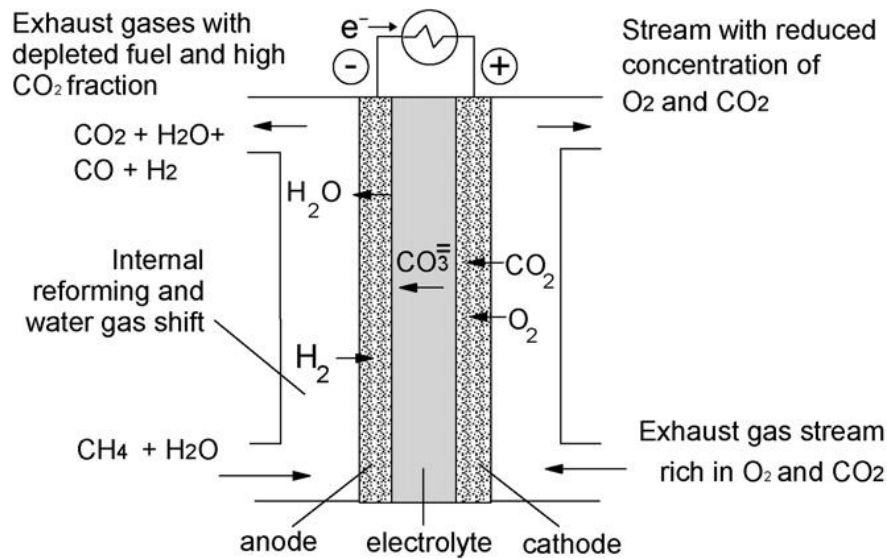
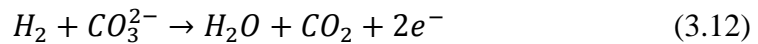
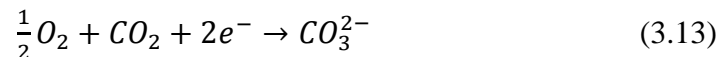


Figura 3.4 Schema di funzionamento di una cella MCFC, [7].

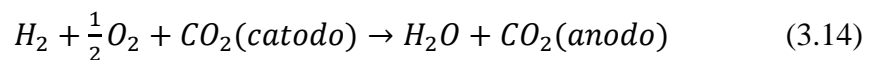
All'anodo della cella si ha la seguente reazione:



Mentre al catodo avviene:



La reazione complessiva è quindi:



L'equazione (3.14) dimostra il trasferimento di CO_2 dal flusso di gas al catodo al flusso di gas all'anodo tramite lo ione CO_3^{2-} . Il potenziale reversibile di una cella MCFC è dato dalla legge di Nernst, che per la combustione di H_2 risulta:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{P_{CO_2,c}}{P_{CO_2,a}} \quad (3.15)$$

dove i pedici "c" ed "a" si riferiscono alla pressione parziale di CO_2 al catodo e all'anodo rispettivamente. Quando la pressione parziale di CO_2 è uguale sia all'anodo che al catodo il potenziale della cella dipende solamente dalla pressione parziale di H_2 , O_2 e H_2O . Tipicamente però la pressione parziale della

CO₂ è differente tra i due elettrodi quindi il potenziale della cella si comporta come descritto dall'equazione (3.15).

3.2.1 Effetto della pressione

La dipendenza del potenziale reversibile della cella dalla pressione è evidenziata dall'equazione di Nernst. Per un cambiamento di pressione da P₁ a P₂ la variazione di potenziale reversibile è dato da:

$$\Delta V_p = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{P_{1,a}}{P_{2,a}} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{P_{2,c}^{\frac{3}{2}}}{P_{1,c}^{\frac{3}{2}}} \quad (3.16)$$

Se si avesse una cella MCFC con anodo e catodo alla stessa pressione l'equazione (3.16) risulterebbe la seguente:

$$\Delta V_p = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.17)$$

che, se valutata alla temperatura operativa di riferimento di 650°C diventa:

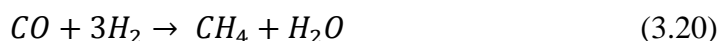
$$\Delta V_p (mV) = 20 \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.18)$$

In questo modo, aumentando la pressione di un fattore dieci, si riesce ad aumentare di 46 mV il potenziale reversibile della cella (alla temperatura sopra indicata).

Aumentando la pressione operativa della cella quindi si riesce ad incrementare anche il suo potenziale poiché aumentano le pressioni parziali dei reagenti, aumenta la solubilità del gas e aumenta la frazione di massa trasportata. A questo beneficio però si oppone un effetto negativo dovuto alle pressioni elevate rappresentato da una deposizione di carbonio (reazione di Boudouard):



e la formazione di metano (reazione di metanazione):

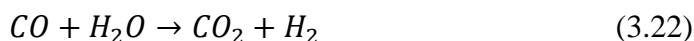


È comunque possibile una decomposizione del CH₄ in carbonio e H₂:



ma questa reazione è sfavorita alle alte pressioni. In accordo con il principio di Le Châtelier un aumento di pressione favorirà la deposizione di carbonio tramite l'equazione (3.19) e la formazione di metano tramite le equazioni (3.20) e (3.21).

La reazione di water gas shift:



non risulta influenzata dall'incremento di pressione poiché il numero di moli gassose dei reagenti e dei prodotti sono le stesse. La deposizione di carbonio all'interno di una MCFC è da evitare perché esso può ostruire i passaggi del gas all'anodo. La produzione di metano è dannosa rispetto alla performance della cella poiché per la formazione di ogni mole si consumano tre moli di H_2 , che rappresentano una considerevole perdita di reagenti e quindi riducono l'efficienza dell'impianto.

L'aggiunta di H_2O e CO_2 al combustibile modifica la composizione del gas all'equilibrio e in questo modo si sfavorisce la formazione di CH_4 . Inoltre aumentando la pressione parziale dell' H_2O nel gas si riduce anche la deposizione di carbonio.

La Figura 3.5 mostra l'andamento del potenziale della cella e della densità di corrente in base alla variazione della pressione operativa e al contenuto di CO_2 :

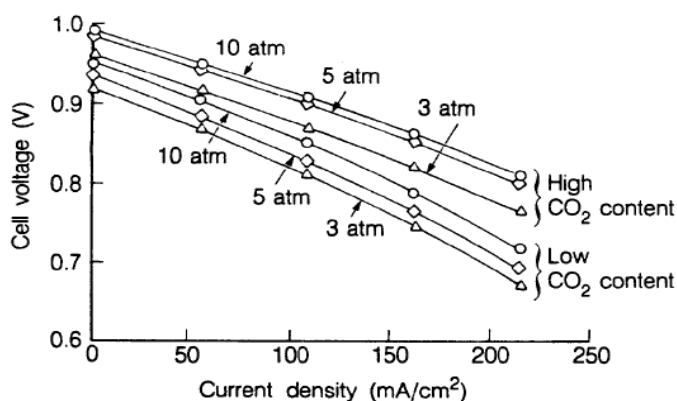


Figura 3.5 Influenza della pressione rispetto alle performance per una MCFC con superficie pari a $70,5 \text{ cm}^2$ e temperatura operativa di 650°C . Il contenuto di CO_2 varia da 3,2% a 18,2%, [9].

3.2.2 Effetto della temperatura

L'influenza della temperatura sul potenziale reversibile di una cella MCFC dipende da diversi fattori uno dei quali coinvolge la composizione all'equilibrio del gas combustibile¹. La reazione di water gas shift raggiunge rapidamente l'equilibrio all'anodo della cella e conseguentemente la CO serve come fonte indiretta per l'H₂. La costante di equilibrio K:

$$K = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}} \quad (3.23)$$

aumenta con la temperatura e la composizione all'equilibrio cambia con la temperatura stessa incidendo sul voltaggio della cella.

L'influenza della temperatura sul voltaggio della MCFC è illustrata dall'esempio seguente: si consideri una cella che lavora con una miscela di gas ossidante composta da 30% O₂, 60% CO₂ e 10% N₂ e una miscela di gas combustibile composta da 80% H₂ e 20% CO₂. Una volta che il combustibile viene portato a saturazione tramite H₂O (sottoforma di vapore) a 25°C la sua composizione diventa 77,5% H₂, 19,4% CO₂ e 3,1% H₂O. Dopo aver considerato l'equilibrio stabilito dalla reazione di water gas shift possono essere calcolate le concentrazioni all'equilibrio dei vari componenti. Queste vengono poi sostituite nell'equazione (3.15) in modo tale da determinare il potenziale in funzione della temperatura.

Successivamente viene riportata una tabella che riassume i valori ricavati utilizzando temperature pari a 800 K, 900 K e 1000 K:

¹ Per una composizione fissata del gas in termini di H₂, H₂O, CO, CO₂, e CH₄ c'è una temperatura sotto la quale la reazione esotermica di Boudouard è termodinamicamente favorita ed una temperatura sopra la quale la formazione di carbonio dovuta alla decomposizione endotermica del CH₄ è termodinamicamente favorita.

Tabella 3.2 Composizione all'equilibrio del gas combustibile e potenziale reversibile della cella in funzione della temperatura, [9].

Parameter ^a	Temperature (°K)		
	800	900	1000
P _{H₂}	0.669	0.649	0.643
P _{CO₂}	0.088	0.068	0.053
P _{CO}	0.106	0.126	0.141
P _{H₂O}	0.137	0.157	0.172
E ^b (V)	1.155	1.143	1.133
K ^c	0.2474	0.4538	0.7273

Interpretando i valori riportati in Tabella 3.2 si nota un cambiamento della composizione del gas all'equilibrio con la temperatura. Le pressioni parziali di CO e dell'H₂O aumentano alle alte temperature per via della dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura. Il risultato della variazione della composizione del gas e del decremento di E⁰ con l'aumento della temperatura è una diminuzione del potenziale E. Di contro in una cella la polarizzazione è minore alle alte temperature.

Le misure dei potenziali agli elettrodi in una cella di 3 cm² dimostrano che la polarizzazione al catodo è maggiore di quella all'anodo e la polarizzazione si riduce in maniera più consistente al catodo con l'aumento della temperatura. A una densità di corrente di 160 mA/cm² la polarizzazione al catodo si riduce di circa 160 mV quando la temperatura passa da 550°C a 650°C mentre la corrispondente riduzione all'anodo è di soli 9 mV circa (tra 600°C e 650°C non ci sono significative differenze di polarizzazione all'anodo).

Baker, et al. hanno condotto uno studio [10], con il compito di valutare l'effetto della temperatura in un range compreso tra 575°C e 650°C sulle performance di una piccola cella di 8,5 cm². Utilizzando come combustibile gas naturale sottoposto a processo di steam reforming e come ossidante una miscela di 30% CO₂ e 70% aria, il voltaggio della cella² a una densità di corrente pari a 200

² La cella opera a portate massiche costanti, per questo l'utilizzazione cambia con la densità di corrente.

mA/cm^2 decresce di $1,4 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ per una riduzione da 650°C a 600°C e di $2,16 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ passando da 600°C a 575°C . Passando invece da una temperatura di 650°C a una temperatura di 700°C l'analisi dei dati porta ad evidenziare un incremento di $0,25 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. Le relazioni seguenti riassumono i dati ottenuti nei diversi range di temperatura:

$$\Delta V_T(\text{mV}) = 2,16 \cdot (T_2 - T_1) \quad 575^\circ\text{C} \leq T < 600^\circ\text{C} \quad (3.24)$$

$$\Delta V_T(\text{mV}) = 1,40 \cdot (T_2 - T_1) \quad 600^\circ\text{C} \leq T < 650^\circ\text{C} \quad (3.25)$$

$$\Delta V_T(\text{mV}) = 0,25 \cdot (T_2 - T_1) \quad 650^\circ\text{C} < T \leq 700^\circ\text{C} \quad (3.26)$$

I due maggiori contributi responsabili della variazione del voltaggio della cella con la temperatura sono la polarizzazione ohmica e la polarizzazione degli elettrodi. È apparso che nel range di temperatura da 650°C a 575°C circa un terzo della variazione totale del voltaggio è dovuto ad un aumento della polarizzazione ohmica mentre il rimanente alla polarizzazione dell'anodo e del catodo.

La maggior parte delle celle MCFC operano a una temperatura media di 650°C . molti carbonati non rimangono allo stato fuso sotto i 520°C e come si è visto dai dati riportati precedentemente un incremento della temperatura migliora le performance della cella. Al di là di 650°C , tuttavia, si ha una diminuzione dei vantaggi. In aggiunta si ha un aumento delle perdite all'elettrolita dovute ad evaporazione e corrosione dei materiali. In definitiva una temperatura operativa di 650°C è in grado di offrire il miglior compromesso tra elevate prestazioni e durata della cella.

3.2.3 Effetto della composizione dei gas reagenti e dell'utilizzazione

Il potenziale di una cella MCFC varia con la composizione dei gas reagenti. L'effetto della pressione parziale dei gas, tuttavia, è molte volte difficile da analizzare. Una ragione coinvolge la reazione di water gas shift all'anodo a causa della presenza di monossido di carbonio, mentre l'altro aspetto è relativo al consumo sia dell'anidride carbonica che dell'ossigeno al catodo. L'analisi dei dati dimostra che incrementando il fattore di utilizzo dei gas reagenti le performance della cella diminuiscono.

Il voltaggio della cella diminuisce per via della polarizzazione (attivazione, concentrazione) e per il cambiamento della composizione del gas. Questi effetti sono relativi alla pressione parziale dei gas reagenti.

Ossidante: le reazioni elettrochimiche al catodo coinvolgono il consumo di due moli di CO₂ per ogni mole di O₂ e il rapporto tra i due fornisce le prestazioni ottimali al catodo. L'influenza del rapporto tra le concentrazioni di anidride carbonica e ossigeno è illustrato nella figura seguente:

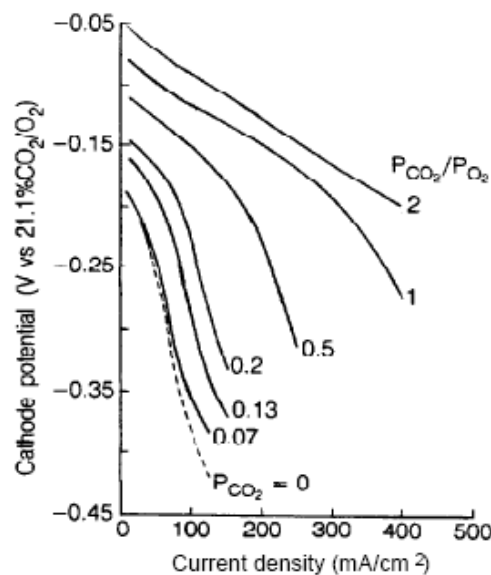


Figura 3.6 Effetto del rapporto CO₂/O₂ sulle prestazioni al catodo di una MCFC, la pressione dell'O₂ è 0,15 atm, [9].

Come si può notare una diminuzione del rapporto porta ad avere delle prestazioni catodiche inferiori sia per quanto riguarda il potenziale che per quanto riguarda la densità di corrente.

La variazione del voltaggio medio in funzione del fattore di utilizzo è riportata nella figura successiva; in questa pila il voltaggio a 172 mA/cm² diminuisce di circa 30 mV quando si incrementa del 30% l'utilizzo dell'ossidante (si passa dal 20% al 50%). In base a questi dati le perdite dovute all'utilizzo dell'ossidante possono essere descritte dalle seguenti equazioni:

$$\Delta V_{catodo}(mV) = 250 \cdot \log \frac{\left(\bar{P}_{CO_2} \cdot \bar{P}_{O_2}^{\frac{1}{2}}\right)_2}{\left(\bar{P}_{CO_2} \cdot \bar{P}_{O_2}^{\frac{1}{2}}\right)_1}, \quad 0,04 \leq \left(\bar{P}_{CO_2} \cdot \bar{P}_{O_2}^{\frac{1}{2}}\right) \leq 0,11 \quad (3.27)$$

$$\Delta V_{catodo}(mV) = 99 * \log \frac{\left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{\frac{1}{2}}\right)_2}{\left(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{\frac{1}{2}}\right)_1}, \quad 0,11 < \left(\bar{P}_{CO_2} \cdot \bar{P}_{O_2}^{\frac{1}{2}}\right) \leq 0,38 \quad (3.28)$$

Dove \bar{P}_{CO_2} e \bar{P}_{O_2} sono le pressioni parziali medie di anidride carbonica e ossigeno nel sistema.

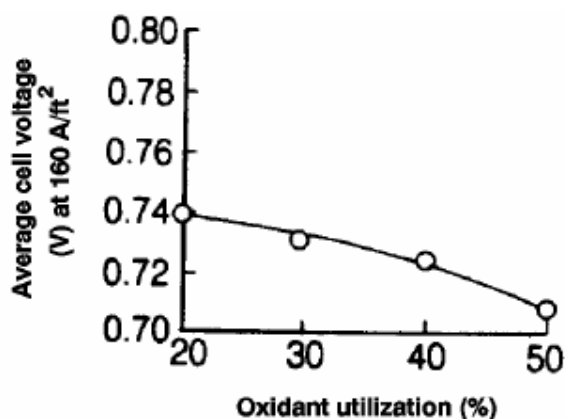


Figura 3.7 Influenza del fattore di utilizzo dei reagenti sul voltaggio medio in una pila MCFC, [9].

Combustibile: i dati riportati in Tabella 3.3 illustrano la dipendenza del potenziale anodico in base all'utilizzo di cinque diversi gas combustibili. I calcoli mostrano la composizione del gas e il potenziale anodico in circuito aperto dopo avere considerato l'equilibrio della reazione di water gas shift e di steam reforming del metano.

Si nota che nella composizione dei gas all'equilibrio, ottenuta dalle reazioni di shift e di steam reforming, il contenuto di H_2 e CO_2 nei gas all'equilibrio diminuisce, mentre CO e CH_4 restano presenti nei gas.

Il potenziale anodico varia in funzione del rapporto:

$$\frac{[H_2]}{[H_2O] \cdot [CO_2]} \quad (3.29)$$

Un potenziale maggiore si ottiene con rapporti più alti.

Tabella 3.3 Influenza della composizione del combustibile sul potenziale anodico reversibile a 650°C, [11].

Typical Fuel Gas ^a	Gas Composition (mole fraction)						-E ^b (mV)
	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	
<i>Dry gas</i>							
High Btu (53 °C)	0.80	-	-	0.20	-	-	1116±3 ^c
Intermed. Btu (71 °C)	0.74	-	-	0.26	-	-	1071±2 ^c
Low Btu 1 (71 °C)	0.213	-	0.193	0.104	0.011	0.479	1062±3 ^c
Low Btu 2 (60 °C)	0.402	-	-	0.399	-	0.199	1030± ^c
Very low Btu (60 °C)	0.202	-	-	0.196	-	0.602	1040± ^c
<i>Shift equilibrium</i>							
High Btu (53 °C)	0.591	0.237	0.096	0.076	-	-	1122 ^d
Intermed. Btu (71 °C)	0.439	0.385	0.065	0.112	-	-	1075 ^d
Low Btu 1 (71 °C)	0.215	0.250	0.062	0.141	0.008	0.326	1054 ^d
Low Btu 2 (60 °C)	0.231	0.288	0.093	0.228	-	0.160	1032 ^d
Very low Btu (60 °C)	0.128	0.230	0.035	0.123	-	0.484	1042 ^d
<i>Shift and Steam-reforming</i>							
High Btu (53 °C)	0.555	0.267	0.082	0.077	0.020	-	1113 ^d
Intermed. Btu (71 °C)	0.428	0.394	0.062	0.112	0.005	-	1073 ^d
Low Btu 1 (71 °C)	0.230	0.241	0.067	0.138	0.001	0.322	1059 ^d
Low Btu 2 (60 °C)	0.227	0.290	0.092	0.229	0.001	0.161	1031 ^d
Very low Btu (60 °C)	0.127	0.230	0.035	0.123	0.0001	0.485	1042 ^d

Da considerazioni sull'equazione di Nernst e dalle analisi è dimostrato che il potenziale di cella raggiunge il suo valore massimo per composizioni dei gas reagenti tali che il rapporto tra le concentrazioni di CO₂ e O₂ sia pari a 2.

Infatti un aumento del rapporto [CO₂]/[O₂], causato da un maggiore apporto di gas inerti al catodo, comporta una diminuzione del potenziale reversibile.

Al contrario, un aumento delle concentrazioni di inerti all'anodo incrementa il potenziale di cella, questo è causato dal fatto che 2 moli di prodotto sono diluite per ogni mole di H₂ reagita con effetti favorevoli sul rapporto [H₂]/[CO₂][H₂O]. In ogni caso l'aggiunta di gas inerti al flusso principale di gas può concorrere all'aumento della polarizzazione di concentrazione.

La dipendenza delle perdite di potenziale dovute a differenti fattori di utilizzazione del combustibile può essere ricavata tramite l'equazione (3.30):

$$\Delta V_{anode}(mV) = 173 \log \frac{\left(\frac{\bar{P}_{H_2}}{\bar{P}_{CO_2} \cdot \bar{P}_{H_2O}}\right)_2}{\left(\frac{\bar{P}_{H_2}}{\bar{P}_{CO_2} \cdot \bar{P}_{H_2O}}\right)_1} \quad (3.30)$$

La Figura 3.8 descrive l'andamento del voltaggio della cella in funzione del fattore di utilizzazione del combustibile, si può notare come un incremento del 30% nell'utilizzo del combustibile (da 30% a 60%) comporta una riduzione di 30 mV.

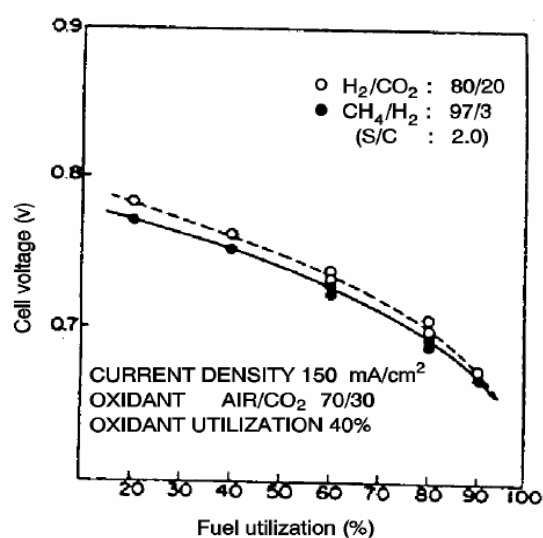


Figura 3.8 Andamento del potenziale della cella in funzione del fattore di utilizzazione del combustibile, [9].

3.2.4 Effetto delle impurità

Nel caso di utilizzo di gas sintetico derivato dalla gassificazione del carbone come combustibile alimentato alla cella, un problema rilevante è la presenza di contaminanti nel flusso gassoso.

Tabella 3.4 Principali impurità riscontrabili e loro effetti sulle prestazioni e sulla vita utile della cella, [9].

Class	Contaminant	Potential Effect
Particulates	Coal fines, ash	<ul style="list-style-type: none"> • Plugging of gas passages
Sulfur compounds	H ₂ S, COS, CS ₂ , C ₄ H ₄ S	<ul style="list-style-type: none"> • Voltage losses • Reaction with electrolyte via SO₂
Halides	HCl, HF, HBr, SnCl ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion • Reaction with electrolyte
Nitrogen compounds	NH ₃ , HCN, N ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Reaction with electrolyte via NO_x
Trace metals	As, Pb, Hg, Cd, Sn Zn, H ₂ Se, H ₂ Te, AsH ₃	<ul style="list-style-type: none"> • Deposits on electrode • Reaction with electrolyte
Hydrocarbons	C ₆ H ₆ , C ₁₀ H ₈ , C ₁₄ H ₁₀	<ul style="list-style-type: none"> • Carbon deposition

Le concentrazioni di impurità tollerabili dalle MCFC senza significative riduzioni nelle prestazioni sono riportate nell'ultima colonna della Tabella 3.5.

Tabella 3.5 Tipica composizione dei gas in uscita da un gassificatore alimentato a carbone a valle di una sezione di Hot Gas Up e relative tolleranze limite, [9].

Fuel Gas ^a (mol percent)	Contaminants ^{b,c}	Content ^{b,c}	Remarks ^b	Tolerance ^{c,d} Limit
19.2 CO	Particulates	<0.5 mg/l	Also includes ZnO from H ₂ S cleanup stage	<0.1 g/l for large particulates >0.3 μm
13.3 H ₂	NH ₃	2600 ppm		<10,000 ppm
2.6 CH ₄	AsH ₃	<5 ppm		< 1 ppm
6.1 CO ₂	H ₂ S	<10 ppm	After first-stage cleanup	<0.5 ppm
12.9 H ₂ O	HCl	500 ppm	Also includes other halides	<10 ppm
45.8 N ₂	Trace Metals	<2 ppm <2 ppm <2 ppm <2 ppm	Pb Cd Hg Sn	<1 ppm 30+ ppm 35+ ppm NA
	Zn	<50 ppm	From H ₂ S hot cleanup	<20 ppm
	Tar	4000 ppm	Formed during desulfurization cleanup stage	<2000 ppm ^e

È chiaro che utilizzando un combustibile più “pulito” rispetto al carbone come il gas naturale, le complicazioni dovute alle impurità sono ridotte.

3.2.5 Effetto della densità di corrente

Il voltaggio disponibile in uscita da una fuel cell è ridotto anche a causa delle perdite ohmiche all'interno della cella stessa, a causa delle perdite di attivazione e delle perdite per concentrazione; tutte queste sono in parte legate alla densità di corrente e aumentano all'aumentare di tale densità.

In particolare le perdite ohmiche dipendono linearmente dalla densità di corrente (i_R), possono essere descritte dalle equazioni (3.31) e (3.32):

$$\Delta V_j \text{ (mV)} = -1.21\Delta J \quad \text{per } 50 \leq J \leq 150 \quad (3.31)$$

$$\Delta V_j \text{ (mV)} = -1.76\Delta J \quad \text{per } 150 \leq J \leq 200 \quad (3.32)$$

Dove J rappresenta la densità di corrente (mA/cm^2) a cui opera la cella.

3.2.6 Effetto della vita della cella

Uno dei principali problemi per la commercializzazione delle celle a carbonati fusi è proprio la vita utile ridotta della cella. Le prestazioni dovrebbero essere mantenute ad alti livelli per tempi elevati di funzionamento con un degrado del potenziale, se possibile, inferiori a $2 \text{ mV}/1.000 \text{ ore}$ per una vita media di 40.000 ore . In realtà allo stato dell'arte le perdite di potenziale sono dell'ordine dei $5 \text{ mV}/1.000 \text{ ore}$.

3.2.7 Internal Reforming

La reazione di Steam Reforming è una reazione endotermica che viene fatta avvenire a circa 650°C , per produrre una sufficiente quantità di H_2 è necessario operare con catalizzatori a base Ni. In un sistema convenzionale a FC il combustibile a base di carbonio viene alimentato a un reattore esterno in cui, reagendo con vapore, si produce H_2 , oltre ad altri prodotti come CO e CO_2 , che viene poi portato all'elettrolita e ossidato.

Un tipico esempio per il metano:



Le celle MCFC con reforming interno eliminano la necessità di operare con un reattore separato alimentando direttamente idrocarburi alla cella. Questo è possibile nelle celle ad alta temperatura grazie all'utilizzo di catalizzatori opportuni.

Le configurazioni possibili per il reformer interno sono di 2 tipi:

- IIR: Indirect Internal Reformer; il reformer è separato dalla cella ma adiacente all'anodo, in modo da sfruttare il calore fornito dalla cella senza essere influenzato dalle condizioni della cella. La conversione è però più bassa.
- DIR: Direct Internal Reformer; il reformer è direttamente collegato all'anodo, il consumo di idrogeno riduce la pressione parziale dello stesso spostando l'equilibrio verso i prodotti, facilitando quindi la conversione. Inoltre il vapore necessario è fornito dall'ossidazione dell'idrogeno. Sono possibili problemi dovuti alla disattivazione del catalizzatore da parte di carbonati alcalini presenti nell'ambiente anodico.

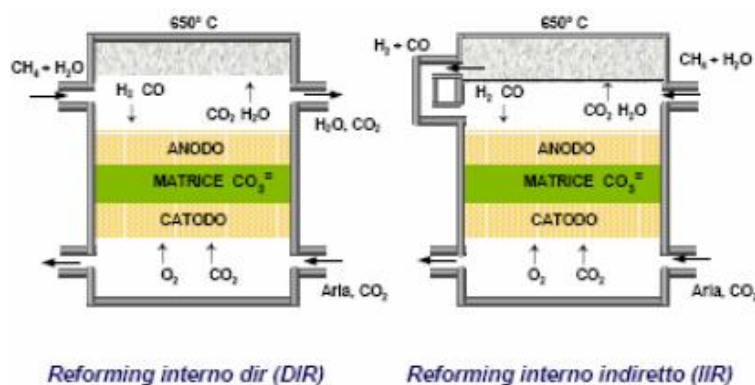


Figura 3.9 Rappresentazione schematica dei possibili processi di reforming che avvengono all'interno della cella.

La conversione del metano è favorita per un alto livello di utilizzazione del combustibile nella cella, ma già al 65% di utilizzazione la conversione del metano risulta sufficientemente elevata.

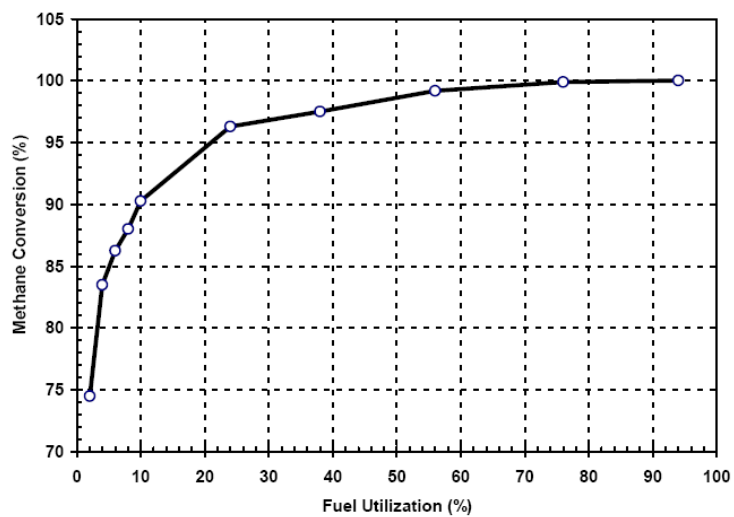


Figura 3.10 Diagramma di conversione del metano in funzione del fattore di utilizzazione del combustibile, [9].

4 Membrane per la separazione dell'idrogeno

Come descritto nel paragrafo 1.3.2, un metodo innovativo per la separazione e cattura dell'anidride carbonica prevede l'utilizzo di particolari membrane in grado di separare una specifica specie gassosa da una corrente di gas.

Queste membrane possono essere di due tipi: una prima tipologia è utilizzata in sistemi ad ossicombustione in quanto in grado di separare l'ossigeno dall'aria atmosferica, evitando l'utilizzo di una unità di frazionamento dell'aria (ASU); una seconda tipologia è invece quella delle membrane in grado di separare idrogeno che viene solitamente utilizzata per sistemi di cattura pre – combustione.

Si propone in questo lavoro un utilizzo non convenzionale di una membrana per separazione di H_2 , applicando tale componente all'impianto di riferimento, per effettuare un recupero post – combustione dei gas non combustibili ovvero idrogeno e monossido di carbonio convertito tramite reazione di water gas shift.

4.1 Tipologie di membrana, prestazioni e principi di funzionamento

Le membrane per separazione di H_2 possono essere classificate secondo quattro differenti tipologie:

- Membrane porose.
- Membrane dense.
- Membrane composite.
- Membrane supportate.

Per la valutazione delle prestazioni e dei principi di funzionamento di ogni tipo di membrana è necessario introdurre quattro grandezze che caratterizzano il funzionamento delle membrane:

Permeabilità (Pe): è una caratteristica intrinseca del materiale esprimibile come:

$$Pe = S \cdot D \quad (4.1)$$

dove “D” è la diffusività del gas di interesse all’interno della membrana espressa in m^2/s e “S” è la solubilità del gas in $mol/(m^3 \cdot Pa^y)$ in cui y dipende dal meccanismo che controlla il trasporto. La permeabilità si misura perciò in $mol/(m \cdot s \cdot Pa^y)$.

Permeanza (Per): è una caratteristica della specifica membrana che dipende dal tipo di materiale e dagli spessori degli strati di cui è composta la membrana. Si tratta in pratica del flusso di permeazione del gas per unità di superficie e per unità di salto di pressione. È definita in $mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)$.

Resistenza (R): è di fatto il reciproco della permeanza ed esprime la resistenza opposta dalla membrana al flusso di materia:

$$R = \frac{1}{Per} = \frac{t}{Pe} \quad (4.2)$$

Selettività: esprime la capacità della membrana di permeare il gas prescelto, nel nostro caso idrogeno, impedendo il passaggio degli altri gas. Si misura come rapporto tra le permeabilità dei differenti gas presenti in miscela. Se la selettività fosse infinita la membrana permetterebbe il passaggio di un singolo gas.

4.1.1 Membrane porose

La separazione avviene per diffusione molecolare attraverso il setto poroso che separa il flusso di gas da raffinare e lo sweep gas. In funzione della dimensione dei pori è possibile definire le membrane porose e microporose. Questa tipologia è caratterizzata da una buona permeabilità unita a una scarsa selettività.

La driving force del processo è la differenza di pressione parziale imposta ai lati della membrana:

$$J = \frac{Pe}{t} (p_1 - p_2) \quad (4.3)$$

dove:

- “J” [$mol/(s \cdot m^2)$] è il flusso di permeazione.

- “Pe” [mol/(m•s•Pa)] è la permeabilità della membrana che dipende in parte dal regime fluidodinamico che si instaura nella membrana.
- “t” [m] è lo spessore del setto poroso.
- “p₁” e “p₂” [Pa] sono le pressioni parziali dal lato di alimentazione e dal lato di sweep.

Le membrane porose sono solitamente costituite da strati di materiali ceramici sovrapposti. Lo sviluppo tecnologico di tali materiali ha portato al raggiungimento di ottimi valori di permeabilità e ridotto i problemi di scarsa selettività; tuttavia per poter ottenere valori di selettività comparabili con le altre tecnologie di membrana è necessario ridurre il diametro dei pori, compromettendo la permeanza e innalzando notevolmente i costi di produzione.

Questa tipologia di membrana paga quindi, rispetto alle altre, problemi di costi di produzione e di prestazioni ridotte uniti peraltro a una scarsa affidabilità.

4.1.2 Membrane dense

Sfruttano una particolare caratteristica di alcuni metalli tra i quali il palladio, il vanadio e il tantalio che risultano permeabili a specifici gas. Il trasporto di massa attraverso questo tipo di membrane è controllato da due processi distinti:

- La diffusione dell'idrogeno nel metallo.
- L'adsorbimento o desorbimento del gas dalla superficie.

La molecola di idrogeno a contatto col metallo viene scissa in due atomi distinti i quali diffondono nel materiale andando ad occupare le vacanze del reticolo cristallino. Accanto a questo fenomeno avviene la solubilizzazione dell'idrogeno nel reticolo cristallino.

Il flusso di permeato in condizioni di equilibrio tra i due processi può essere calcolato con la seguente formula e si può notare come esso dipenda dalla differenza tra le radici quadrate delle pressioni:

$$J = \frac{D \cdot S}{t} \cdot (\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) = \frac{Pe}{t} \cdot (\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) \quad (4.4)$$

In condizioni di non equilibrio, dovute a basse pressioni parziali di gas, il trasporto risulta controllato da un solo processo e il flusso risulta proporzionale alla differenza delle pressioni parziali:

$$J = Per \cdot (p_1 - p_2) \quad (4.5)$$

Questa tipologia di membrana è caratterizzata da una totale selettività ma la permeabilità risulta inferiore alle membrane porose. Una caratteristica di fondamentale importanza, vista la necessità di operare sotto forti salti di pressione, è l'ottima resistenza meccanica garantita dall'utilizzo dei materiali come il palladio.

4.1.3 Membrane composite

In questa categoria rientra un innovativo tipo di membrane costituite da un sottilissimo strato di palladio (o sue leghe) depositato su entrambe le facce di un foglio in vanadio o tantalio (metalli poco costosi e con ottima permeabilità agli ioni di idrogeno) che conferisce la necessaria resistenza meccanica alla membrana.

Il principio di funzionamento è analogo a quello delle membrane dense: gli strati di palladio catalizzano i processi di adsorbimento e dissociazione dell'idrogeno sul lato di alimentazione e di ricombinazione/desorbimento sul lato di estrazione, mentre l'effettiva separazione è affidata alla migrazione dei protoni attraverso il reticolo metallico dello strato di vanadio, preclusa alle altre specie gassose in miscela. Questa struttura multistrato promette sensibili vantaggi: innanzitutto sembrano possibili più elevati flussi di idrogeno rispetto al caso precedente dove la diffusione veniva ostacolata dalla struttura cristallina a facce centrate tipica del palladio. Alternativamente, a pari flusso, la membrana può essere decisamente più spessa garantendo una migliore resistenza meccanica e facilità di preparazione. In secondo luogo queste membrane risultano significativamente più economiche in quanto vanadio e tantalio sono molto meno costosi del palladio, richiesto solamente per due sottilissimi strati e quindi in quantità sensibilmente ridotta rispetto al caso di membrane dense. La possibilità di realizzare strati ultrasottili di palladio si giustifica con la circostanza che non risulta necessario depositare un film continuo poiché eventuali fratture non compromettono la funzionalità della membrana. I gas in miscela infatti non riescono a permeare attraverso lo strato di vanadio e l'unico inconveniente è che ci sono piccole porzioni di membrana non operative in quanto in assenza dello strato di palladio non viene catalizzato il processo.

I limiti di questa tecnologia sono invece legati da un lato alle difficoltà di realizzazione e alla scarsa affidabilità finora dimostrata, dall'altro al ristretto

campo di temperature di funzionamento, limitato nell'intorno dei 300°C. temperature maggiori renderebbero infatti più efficace l'azione del palladio ma la diffusione reciproca fra lo strato di vanadio e il ricoprimento cresce esponenzialmente con la temperatura portando al rapido degrado delle prestazioni.

Le prestazioni si differenziano in base al tipo di supporto utilizzato che può essere vanadio o tantalio.

4.1.4 Membrane con supporto continuo

Allo scopo di massimizzare i flussi di permeazione attraverso le membrane dense recentemente sono stati sviluppati studi per realizzare membrane metalliche in film sottili (0,1 – 20 μm) supportati su tubi ceramici oppure reti metalliche così da conferire loro la necessaria resistenza meccanica.

Il materiale ceramico utilizzato per realizzare il supporto continuo di una membrana deve possedere due requisiti molto importanti:

- Presentare una grossa dimensione dei pori ($>10 \mu\text{m}$) e una considerevole porosità al fine di offrire una piccola resistenza ai flussi di permeazione.
- Permettere la realizzazione di un film metallico di elevata qualità e garantire una buona adesione in corrispondenza dell'interfaccia. Questa condizione è in generale favorita dalla riduzione delle dimensioni dei pori del materiale ceramico sulla cui superficie viene effettuato il rivestimento.

Nella pratica, l'adesione del film metallico sul supporto ceramico è garantita adottando tecniche opportune per la deposizione. I processi comunemente utilizzati sono il CVD (Chemical Vapor Deposition), l'electroless plating e lo sputtering. Un accorgimento da seguire è quello di prendere un metallo denso che conferisca la funzione di selettività e che non risenta eccessivamente del fenomeno di idrogenazione, che potrebbe portare al distacco del film metallico dal supporto. Il meccanismo di trasporto è illustrato nella figura successiva in cui il lato di alimentazione è a contatto con il supporto ceramico:

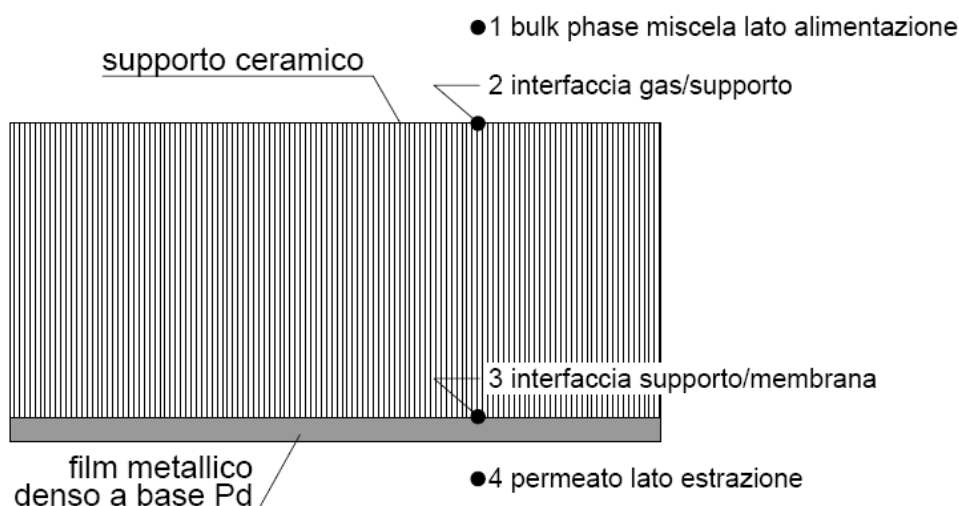


Figura 4.1 Rappresentazione schematica di una membrana con film depositato su supporto ceramico, [12].

Nelle membrane supportate l'espressione del flusso di permeazione considera le resistenze al trasferimento di materia del film gassoso sul lato di alimentazione, dei vari strati ceramici e del film metallico; l'espressione globale considerando le varie resistenze risulta essere la seguente:

$$J = \frac{-(R_F + R_C + 2 \cdot R_M \sqrt{p_4}) + \sqrt{((R_F + R_C + 2 \cdot R_M \sqrt{p_4}) + 4 \cdot R_M^2 (p_1 - p_4))}}{2 \cdot R_M^2} \quad (4.6)$$

dove:

- "J" [mol/(s·m²)] è il flusso che attraversa tutto il sistema.
- "R_F" [(m·s·Pa)/mol] è la resistenza al trasporto di materia del film gassoso.
- "R_C" [(m·s·Pa)/mol] è la resistenza al trasporto di materia nel supporto ceramico.
- "R_M" [(m·s·Pa)/mol] è la resistenza al trasporto di materia nella membrana metallica.
- "p₄" [Pa] è la pressione parziale dell'idrogeno a valle (lato di estrazione).
- "p₁" [Pa] è la pressione parziale dell'idrogeno sul lato di alimentazione.

Le variabili che influenzano il trasporto di massa, come evidenzia l'equazione (4.6), sono la pressione e le resistenze opposte dai materiali al passaggio di materia. Questo tipo di membrane ha sempre sofferto di notevoli problemi di

affidabilità che solo recentemente sono in via di superamento. Si ha inoltre un elevato costo di realizzazione di collegamenti a prova di trafilamento tra il materiale composito ceramico di consistente spessore che funge da supporto con la struttura metallica del reattore (o permeatore) che sostiene le membrane.

Dal punto di vista fisico le membrane supportate sono costituite da due parti aventi funzioni ben distinte: la prima, generalmente in contatto con la miscela contenente l'idrogeno da separare, ha lo scopo di estrarre quest'ultimo impedendo il passaggio degli altri gas in miscela. In tutte le realizzazioni finora effettuate, questa zona vede la presenza di palladio come strato superficiale depositato al fine di sfruttarne le proprietà catalitiche nei confronti dell'idrogeno. L'altra parte invece ha la funzione di irrobustire la membrana stessa dato che, per elevare la permeanza e diminuire il costo dell'insieme, è bene che il film di palladio sia quanto più sottile possibile. La prestazione dell'insieme è influenzata relativamente poco dalla presenza del supporto.

4.1.5 Membrane con supporto discontinuo

Una soluzione sperimentata di recente in questo settore è quella legata all'utilizzo di reti (o molle metalliche) in abbinamento ad una membrana densa. Le reti hanno lo scopo di non opporre alcuna resistenza al flusso di materia e contemporaneamente conferire resistenza meccanica alla membrana metallica costituita da sottili fogli di lega di palladio. Questo tipo di soluzione promette evidenti vantaggi (in termini di elevata permeanza e bassi costi) a fronte di alcune controindicazioni. In particolare è ancora da verificare l'affidabilità a lungo termine a causa dell'effetto di intaglio causato dal supporto sulla membrana.

Le prestazioni di questa tipologia di membrane sono funzione della tipologia di maglia utilizzata la quale dipende principalmente dalla pressione. In generale si può dire che:

- Pressioni più elevate richiederanno reti a maglie più fitte.
- Al decrescere dello spessore della membrana la rete dovrà avere maglie più fitte.

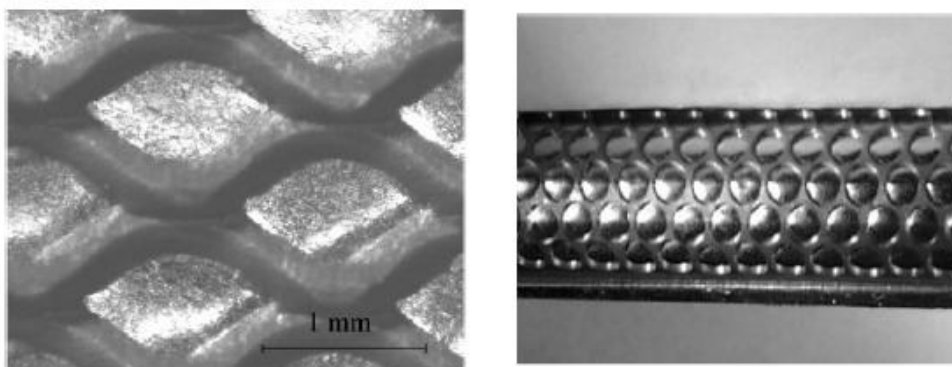


Figura 4.2 Esempi di possibili sostegni utilizzabili in questa tipologia di membrane, [12].

4.2 Membrane a base palladio

4.2.1 Introduzione

Attualmente la quasi totalità delle membrane per la separazione di idrogeno studiate è basata sul palladio o leghe di palladio.

La scelta di tale metallo è basata su considerazioni riguardanti sia l'elevata permeabilità nei confronti dell'idrogeno sia la bassa resistenza superficiale.

Il grafico in Figura 4.3 rappresenta l'andamento della permeabilità nei confronti dell'idrogeno di alcuni metalli in funzione della temperatura operativa. Il grafico sembra contraddire la scelta del palladio come materiale costitutivo per le membrane, in quanto altri metalli, appartenenti al quinto gruppo, come il vanadio, il niobio, il tantalio hanno permeabilità maggiore su tutto il campo operativo rappresentato; tali metalli sono caratterizzati in effetti da una permeabilità maggiore rispetto al palladio ma, allo stesso tempo, presentano una elevata resistenza superficiale al trasporto e hanno la tendenza a formare ossidi che ne ridurrebbero ulteriormente le prestazioni.

Il palladio invece, entrando a contatto con l'idrogeno molecolare, funge da catalizzatore favorendo la scissione della molecola in due atomi distinti in grado di oltrepassare più facilmente la superficie esterna.

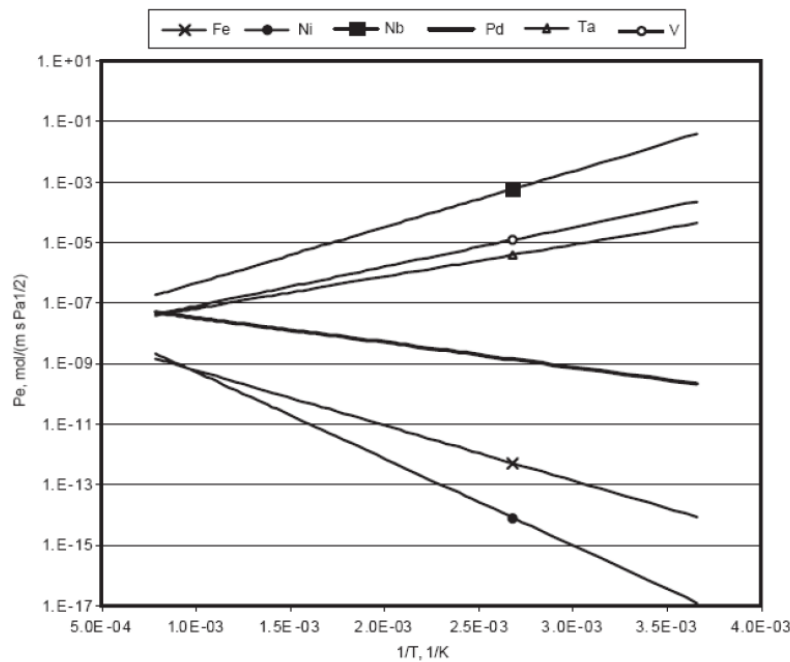


Figura 4.3 Andamento della permeabilità per l'idrogeno in funzione della temperatura, [12].

Un aspetto negativo dell'utilizzo del palladio è rappresentato dalla grande solubilità dell'idrogeno all'interno del reticolo cristallino, che se da un lato ne favorisce il trasporto e quindi la permeabilità, dall'altro favorisce l'idrogenazione. Per idrogenazione si intende il fenomeno per il quale parte dell'idrogeno che attraversa il materiale rimane intrappolato nel reticolo cristallino andandone a modificare la struttura con conseguente dilatazione, fino a comportare la rottura della membrana se non adeguatamente supportata.

Per questi motivi il palladio viene spesso utilizzato in lega con altri metalli per poterne sfruttare le capacità catalitiche senza compromettere la resistenza strutturale della membrana a causa dell'idrogenazione. Inoltre alcune leghe del palladio presentano una permeabilità superiore al palladio puro.

Le membrane a base palladio di maggiore interesse sono:

- Membrane di palladio puro.
- Membrane in lega Pd – Cu.
- Membrane in lega Pd – Y e Pd – Ce.
- Membrane in lega Pd – Ag.

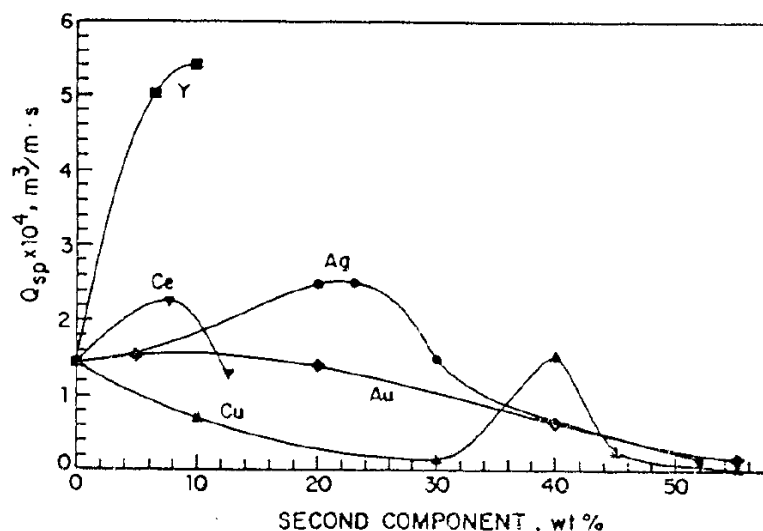


Figura 4.4 Andamento della permeabilità in differenti leghe binarie a base palladio in funzione della percentuale in peso dell'alligante, [12].

4.2.2 Membrane Pd – Ag

È opportuno approfondire il discorso riguardante le membrane composte da leghe Pd – Ag in quanto sono quelle che verranno applicate all'impianto di nostro interesse.

La lega Pd – Ag è quella più comunemente utilizzata per costruire membrane in quanto non presenta il fenomeno dell'idrogenazione e ha una permeabilità all'idrogeno superiore a quella del metallo puro. Questa lega può essere sia utilizzata per costruire membrane dense, sia per essere utilizzata in membrane composite o anche inserita su supporti ceramici. Nonostante nel corso degli anni si siano sviluppate membrane dense basate su questa lega, lo sviluppo della tecnologia delle membrane composite e supportate ha ultimamente affievolito l'interesse sulla prima tecnologia.

Le temperature operative a cui sono state testate queste membrane sono comprese tra i 250 – 300 °C a seconda della tipologia e i 400 °C, la permeabilità risulta variabile in maniera significativa con la temperatura.

Tabella 4.1 Permeabilità a differenti temperature di uno strato di Pd – Ag, [12].

Temperatura, °C	Permeabilità mol/m-s-Pa ^{0.5}
300	3.74 x 10 ⁻⁹
350	5.11 x 10 ⁻⁹
400	6.68 x 10 ⁻⁹

Le membrane composite di questo tipo si possono suddividere in membrane a base vanadio e membrane a base tantalio.

Membrane a base vanadio: come detto precedentemente il vanadio è uno dei metalli che ha la più alta permeabilità all'idrogeno. Uno studio condotto da Ozaky e Zhang sulla modalità di deposizione del film e sulla permeabilità della membrana al variare della lega utilizzata come supporto ha portato a risultati interessanti: i test di permeabilità sono stati svolti per temperature comprese tra i 200 e i 400 °C e per pressioni fra i 10 ed i 100 kPa (0,1 e 1 bar). Il confronto è stato condotto rispetto a deposizione electroless e deposizione elettrolitica. La tabella sottostante riporta la permeabilità di membrane in cui il catalizzatore è sempre una lega Pd – Ag25 (in peso) mentre lo strato intermedio è costituito alternativamente da puro vanadio o una lega V – Ni (15% in peso di Ni). I risultati testimoniano come nel caso di electroless plated le prestazioni siano molto buone, soprattutto considerando il basso spessore di palladio utilizzato e quindi il costo contenuto. Per confronto sono riportate anche le prestazioni di membrane dense in Pd e lega Pd – Ag25 di identico spessore.

Tabella 4.2 Permeabilità delle membrane al variare della tipologia di deposizione, della composizione del supporto e della temperatura operativa, [12].

Permeabilità, mol/m-s-Pa ^{0.5}	Temperatura °C				
	400	350	300	250	200
Tipologia					
Electroless plated V-15Ni	3.00E-08	3.00E-08	3.00E-08	3.00E-08	3.00E-08
Electroplated V-15Ni	2.50E-08	2.60E-08	2.65E-08	2.50E-08	2.20E-08
Electroless plated V	3.50E-07	4.50E-07		3.50E-07	
Electroplated V	1.50E-07	1.10E-07			
Pd-25Ag	2.50E-08	2.20E-08	2.00E-08	2.00E-08	2.00E-08
Pd	1.00E-08	9.00E-09	8.00E-09	7.00E-09	6.00E-09

In un secondo studio condotto da Ozaky è stata valutata l'influenza della variazione di alluminio nella lega di vanadio – nichel al fine di determinarne gli

effetti sulla diffusione. In queste condizioni è stato verificato che il flusso è inversamente proporzionale allo spessore della membrana e quindi il fattore limitante del fenomeno di trasporto è la diffusione entro il metallo e non la dissociazione molecolare. Tutte le tipologie di leghe analizzate dimostrano una discreta permeanza; sperimentando la permeabilità di lunga durata alcuni dei risultati non risultano uguali poiché si ha un decadimento più o meno accentuato delle prestazioni.

Un terzo studio ha investigato l'effetto di una variazione della percentuale dei metalli presenti nella lega Pd – Ag di cui è costituito lo strato di catalizzatore. La deposizione è stata effettuata tramite sputtering, tecnologia che consente di ottenere spessori di deposizione molto piccoli ma nello stesso tempo uniformi, anche se a costi molto elevati e di difficile applicazione ai tubi (il campione studiato è un disco di forma circolare). La tabella successiva riporta le analisi di permeabilità per ogni lega a temperature differenti:

Tabella 4.3 Permeabilità delle membrane al variare della composizione chimica dello strato di catalizzatore, [12].

Permeabilità, mol/m-s-Pa ^{0.5}	Temperatura, °C					
	394	352	298	253	203	162
Tipologia						
Pd	2.50E-08	2.40E-08	2.40E-08	2.20E-08	2.00E-08	1.30E-08
Pd8Ag	2.30E-08	2.15E-08	2.35E-08	2.25E-08	2.10E-08	1.40E-08
Pd25Ag	2.25E-08	2.00E-08	2.35E-08	2.25E-08	2.10E-08	1.40E-08
Pd30Ag	2.15E-08	2.10E-08	2.40E-08	2.35E-08	2.10E-08	1.80E-08
Pd45Ag	2.15E-08	2.20E-08	2.25E-08	2.30E-08	2.35E-08	1.70E-08

Tabella 4.4 Permeanza delle membrane al variare della composizione chimica dello strato di catalizzatore, [12].

Permeanza, mol/m ² -s-Pa ^{0.5}	Temperatura, °C					
	394	352	298	253	203	162
Tipologia						
Pd	6.25E-04	6.00E-04	6.00E-04	5.50E-04	5.00E-04	3.25E-04
Pd8Ag	5.75E-04	5.38E-04	5.88E-04	5.63E-04	5.25E-04	3.50E-04
Pd25Ag	5.63E-04	5.00E-04	5.88E-04	5.63E-04	5.25E-04	3.50E-04
Pd30Ag	5.38E-04	5.25E-04	6.00E-04	5.88E-04	5.25E-04	4.50E-04
Pd45Ag	5.38E-04	5.50E-04	5.63E-04	5.75E-04	5.88E-04	4.25E-04

Membrane a base tantalio: questo studio è stato condotto da Peachey, il quale ha valutato le prestazioni di membrane al palladio su base tantalio, prodotte con tecnologia dello sputtering. La membrana con maggior spessore di tantalio è stata sottoposta a pulizia della superficie tramite bombardamento neutronico

prima della deposizione del palladio. I valori ottenuti sono buoni ma non tanto quanto quelli ottenuti nei casi precedenti e se a questo si sommano i molti problemi di affidabilità dimostrati durante la prova, legati anche ai piccoli spessori di tantalio utilizzati, si può affermare come questa non sia una soluzione ottimale.

Tabella 4.5 Permeanza delle membrane a base tantalio in funzione della temperatura operativa e dello spessore, [12].

Temperatura, °C	Permeanza, mol/m ² -s-Pa ^{0.5}	
	Spessore Ta 13 μm	Spessore Ta 10 μm
280	2.63E-04	
300	2.96E-04	
315	3.28E-04	
330	3.55E-04	
340	3.87E-04	1.98E-04
370	4.34E-04	2.36E-04
390		2.58E-04

5 Modellizzazione

Per le simulazioni delle prestazioni dell'impianto sono stati utilizzati tre differenti codici di calcolo: GS [13], AspenPlus [14] e RefProp [15].

Il codice GS è utilizzato per la simulazione delle prestazioni dell'impianto complessivo inserendo l'impianto criogenico di separazione della CO₂ all'interno dell'impianto a ciclo combinato integrato con le fuel cell per la produzione di energia elettrica.

Il software AspenPlus è stato utilizzato per la modellizzazione dell'impianto di separazione, cattura e compressione della CO₂. Grazie ai modelli di liquefazione e compressione e di scambio termico e di massa costituiti con Aspen è stato possibile ricavare i valori di potenza termica ed elettrica richiesta per questa fase e di conseguenza la penalizzazione di rendimento di impianto e i parametri di funzionamento per il ciclo frigorifero accoppiato.

Il software RefProp è stato utilizzato per eseguire i calcoli sul ciclo frigorifero.

È stato inoltre utilizzato un modello di calcolo per le prestazioni della membrana al palladio sviluppato in Matlab dal Prof. Viganò del Politecnico di Milano.

Per la valutazione delle prestazioni della cella a combustibile impiegata in questi sistemi viene utilizzato un codice implementato all'interno del programma GS.

5.1 Il codice di calcolo GS

Questo è un codice sviluppato in ambito accademico dal Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. La sigla GS è un acronimo di Gas – Steam Cycle Simulation Code.

Inizialmente concepito per il calcolo di cicli termodinamici a gas e vapore è stato progressivamente ampliato e ora è in grado di eseguire calcoli di sistemi più complessi comprendenti reattori chimici, unità di trattamento dei gas, torri di

saturazione, celle a combustibile, sezioni a vapore a più livelli di evaporazione, ecc. . Il software ha raggiunto uno sviluppo tale da poter essere utilizzato su qualsiasi tipo di impianto di produzione di energia da combustibili fossili.

5.1.1 Componenti del sistema

Con questo codice il sistema deve essere definito modularmente inserendo per ogni componente le caratteristiche, la tipologia e le interconnessioni.

Non esistono limiti al numero di componenti e flussi se non i limiti di memoria e tempo dovuti alle prestazioni del calcolatore utilizzato. Per i sistemi solitamente analizzati il numero di componenti medio non supera normalmente le 70 unità e il numero di flussi è inferiore a 250 per cui un computer attuale non ha problemi ad eseguire i calcoli in tempi brevi.

Il codice in base al componente e all'input rende disponibile risultati tali da poter valutare le condizioni termodinamiche di ogni flusso entrante e uscente. Alcuni componenti tra i quali il miscelatore e lo scambiatore di calore eseguono inoltre calcoli di equilibrio chimico (minimizzando l'energia libera di Gibbs), sono perciò in grado di variare la composizione chimica dei flussi. Per il combustore è valida l'ipotesi di completa ossidazione del combustibile.

Esistono due modelli per definire le prestazioni della turbina:

- Nel modello “zero – D” l'espansione è definita nel piano termodinamico ipotizzando geometria e condizioni semplificate.
- Il modello “1 – D” è invece più complesso e l'espansione è calcolata in base a un progetto mono – dimensionale con un metodo blade-to-blade che ricostruisce i dati di base riguardanti la geometria dello stadio in esame (corde, passi, altezze di pala, diametri, ecc.) e i triangoli di velocità al diametro medio.

Vengono inoltre eseguiti una serie di calcoli riguardanti i flussi di raffreddamento delle pale per ottenere la quantità di aria necessaria e gli effetti del miscelamento col flusso principale di gas. In questo calcolo si tiene conto delle caratteristiche geometriche sopra citate, della tecnologia di raffreddamento utilizzata (film, impingement, convezione), dei coefficienti di scambio termico, delle perdite di carico, ecc.

Il calcolo della sezione del ciclo a recupero a vapore è eseguito in maniera tale che il sistema risulti come se fosse un unico componente complesso costituito

dai vari componenti elementari (HRSG da 1 a 3 livelli di pressione e risurriscaldamento, turbina, pompe di alimento, condensatore, spillamenti, ecc).

Questa semplificazione comporta numerosi vantaggi: semplifica la definizione degli input senza dover eseguire una serie di bilanci termici per tutte le sezioni della caldaia a recupero, consente di eseguire i calcoli della sezione a vapore con algoritmi specifici e differenti dal resto dell'impianto, consente di incorporare le iterazioni dal resto del sistema alleggerendo i calcoli con benefici quindi alla stabilità.

5.1.2 Caratteristiche e vantaggi del codice

I principali vantaggi del codice risiedono nella possibilità di prevedere in maniera precisa le prestazioni dei singoli componenti, e di conseguenza dell'intero impianto, pur con una ridotta quantità di input necessari per caratterizzare il sistema termodinamico in esame.

Le caratteristiche distintive sono le seguenti:

- I rendimenti e i principali parametri operativi delle turbomacchine, sia del ciclo a gas che del ciclo a vapore, tengono conto dell'effetto scala e sono calcolati tramite correlazioni con le prestazioni di numerose macchine reali. Non è necessario che l'utente ipotizzi i rendimenti che sono di fondamentale importanza per ottenere delle previsioni accurate riguardo alle prestazioni del ciclo. Inoltre le prestazioni di numerosi altri componenti "minori" quali il generatore, i motori, le pompe sono calcolati con principi simili.
- Il calcolo dei flussi di raffreddamento dell'espansore della turbina a gas, necessari per mantenere a livelli accettabili le temperature delle palette esposte al flusso di gas caldi, è eseguito con un complesso modello che tiene conto delle proprietà termo fisiche dei fluidi e delle differenti tecnologie di raffreddamento. È perciò possibile simulare il raffreddamento con aria, vapore o altre miscele di gas. Oltre alle portate di refrigerante, vengono calcolati i profili di temperatura e l'influenza del miscelamento dei gas di raffreddamento con i gas combustibili.
- La sequenza delle sezioni dell'HRSG è definita automaticamente in modo da massimizzare la potenza ottenibile dall'impianto a recupero. Il codice dispone le sezioni in maniera tale da minimizzare le differenze di

temperatura tra gas caldi e acqua/vapore nei vari punti del generatore di vapore a recupero. Per far questo vengono disposti, se necessario, vari livelli di pressioni e più sezioni in parallelo.

- Acqua e vapore, se presenti come unica specie chimica, vengono trattati tramite le equazioni di stato del Sistema Internazionale (Steam Properties in S.I.). Per il resto il codice opera con miscele di gas e solidi ideali e per il calcolo delle proprietà termodinamiche delle specie chimiche vengono utilizzati i polinomi JANAF i cui coefficienti si possono trovare in apposite tabelle. Questa semplificazione risulta adeguata per il calcolo dei cicli combinati e dei processi che riguardano tali cicli.

Qualora non fosse possibile utilizzare tale schematizzazione, ad esempio per il calcolo dei processi di cattura della CO₂, è necessario ricorrere a software commerciali quali AspenPlus.

5.1.3 Convergenza e risultati

Una volta definito il sistema termodinamico e verificata la coerenza delle caratteristiche dei vari componenti e dei flussi inseriti dall'utente, il codice esegue in maniera sequenziale i bilanci di massa, energia e delle specie atomiche per ogni componente dell'impianto fino alla convergenza delle condizioni termodinamiche in tutti i punti del ciclo.

Il GS è in grado inoltre di effettuare una completa analisi entropica, valutando le perdite di rendimento e la distruzione di exergia di ogni singolo componente dell'impianto.

5.1.4 Limiti e campo di applicazione

GS è utilizzabile per svariate tipologie di impianto di produzione di energia.

È stato impiegato per il calcolo di: cicli combinati, cicli misti gas – vapore, centrali di gassificazione di carbone, residui di raffineria, reflui industriali, cicli con cattura della CO₂, 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.

Molte di queste referenze sono disponibili su pubblicazioni in prestigiose sedi internazionali.

È stata quindi accumulata una notevole esperienza e casistica grazie alla quale il software è costantemente aggiornato e ampliato perfezionando i metodi di calcolo. Si possono perciò ritenere assolutamente valide le previsioni e l'accuratezza dei risultati ottenibili.

È tuttavia necessario tener conto di alcune limitazioni:

- È necessario assumere sempre come stazionario il regime di funzionamento, infatti il codice non include modelli di cinetica chimica né di fenomeni di trasporto di calore, massa, quantità di moto. Non può perciò fornire dati riguardo alla evoluzione temporale delle condizioni di funzionamento.
- Ad eccezione dell'acqua non è possibile trattare gas reali.
- I calcoli sono di tipo "on – design" cioè tutti i componenti si presume che siano progettati per funzionare alle condizioni impostate
- Le correlazioni che permettono di calcolare l'effetto scala e i parametri di progetto delle turbomacchine sono calibrate in modo da riprodurre le prestazioni di impianti di taglia medio – grande di ultima generazione. L'applicazione ad impianti di tipo sperimentale o non convenzionali, a impianti di piccole dimensioni e a impianti progettati non allo stato dell'arte per motivi di contenimento dei costi, può portare a un calcolo sovrastimato delle prestazioni.
- È possibile calcolare alcuni parametri in modo da massimizzare il rendimento; a causa però delle numerose variabili dipendenti, è possibile che il tempo di calcolo risulti elevato e i risultati possono non essere completamente affidabili.

5.1.5 Assunzioni e calibrazione

Per poter svolgere i calcoli di un qualsiasi impianto è necessario introdurre alcune assunzioni riguardo alle caratteristiche dell'impianto che servono a completare i dati di funzionamento e sono molto importanti per ottenere le esatte prestazioni. Per esempio per un ciclo combinato sono particolarmente importanti i rendimenti del turbomacchine, le differenze di temperatura negli scambiatori, le perdite di pressione.

Le assunzioni nel software GS sono stabilite in due modi:

- Con complessi modelli interni al codice stesso. Ad esempio come nel caso delle turbine a vapore e a gas con un metodo stadio per stadio.
- Con una serie di dati standard che rappresentano i valori più utilizzati nei normali impianti come ad esempio i rendimenti delle macchine elettriche o le perdite di carico.

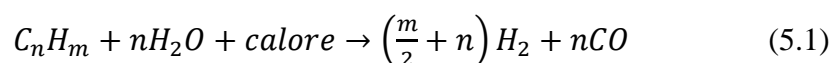
Tali valori possono comunque essere manipolati da parte dell'utente modificando le correlazioni di calcolo oppure, qualora si fosse in possesso di riferimenti precisi (ad esempio un impianto esistente), è possibile inserire direttamente il valore specifico.

La fase in cui si controllano e modificano le assunzioni è detta "calibrazione" ed è di fondamentale importanza per l'esatta ricostruzione delle prestazioni. Effettuando una buona calibrazione si può essere certi della validità dei calcoli e della metodologia di calcolo e si rendono affidabili anche successivi calcoli per configurazioni impiantistiche modificate o sotto differenti condizioni di funzionamento.

5.1.6 Analisi della cella utilizzata

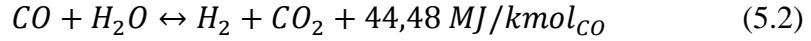
La cella è stata simulata attraverso un determinato modello sviluppato all'interno del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. In questa trattazione non verrà valutato nello specifico quello che succede al suo interno³. Il modello richiede l'assegnazione delle proprietà dei reagenti all'ingresso della cella (temperatura, pressione, composizione chimica e portata massica) e il fattore di utilizzo della CO₂ all'interno della stessa. Il fattore di utilizzo (U_{CO_2}) è definito come il rapporto tra la portata massica di CO₂ trasferita attraverso la cella come ioni carbonati CO₃²⁻ e quella introdotta nel catodo.

Basandoci su queste informazioni è possibile calcolare la corrente prodotta dalla cella (proporzionale al flusso molare reagito) e la composizione del flusso in uscita. Per quanto riguarda il lato anodico si presume che la cella esegua un reforming interno degli idrocarburi secondo la reazione:



³ Il comportamento della cella per quanto riguarda quello che succede al suo interno è discusso più nel dettaglio in [31].

Dove si presume che la reazione sia completamente spostata verso i prodotti grazie all'abbondante quantità di vapore miscelata col combustibile e generata dall'ossidazione dell'idrogeno. La reazione di water gas shift:



che stabilisce di fatto la composizione del flusso all'uscita del catodo, si suppone che raggiunga l'equilibrio termodinamico alla temperatura operativa della cella (assunta come media delle temperature in ingresso e in uscita dal catodo e risultante 650°C).

Il potenziale di cella è calcolato con la già descritta equazione di Nernst:

$$E = \frac{\Delta G}{2 \cdot F} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{P_{CO_2,c}}{P_{CO_2,a}} \quad (5.3)$$

La variazione dell'energia libera di Gibbs, la quale dipende solamente dalle proprietà termodinamiche delle specie coinvolte nell'ossidazione dell'idrogeno, è determinata dalla relazione:

$$\Delta G = 242000 - 45,8 \cdot T \quad (\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}) \quad (5.4)$$

che dipende dalla temperatura operativa della cella ([16], [9]). Seguendo un approccio noto, il potenziale è successivamente ottenuto considerando le perdite della cella, le quali dipendono dalla densità di corrente ([17], [18], [11]):

$$V_{cell} = E_{Nernst} - (R_{an} + R_{ca} + R_{ohm}) \cdot i_c \quad (5.5)$$

dove la resistenza della cella è suddivisa tra i sopra – potenziali di anodo e catodo (che dipendono dalla composizione dei reagenti e dalla temperatura) e la resistenza ohmica (resistenza ionica ed elettronica determinata da un'espressione di tipo Arrhenius dipendente dalla temperatura). Le resistenze sono determinate dalle seguenti equazioni ([18]):

$$R_{an} = 2,27 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{E_{act,an}}{R \cdot T}\right) \cdot p_{H_2}^{-0,42} \cdot p_{CO_2}^{-0,17} \cdot p_{H_2O}^{-1,0} \quad (5.6)$$

$$R_{ca} = 7,505 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{E_{act,ca}}{R \cdot T}\right) \cdot p_{O_2}^{-0,43} \cdot p_{CO_2}^{-0,9} \quad (5.7)$$

$$R_{ohm} = 0,5 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left[3016 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{923}\right)\right] \quad (5.8)$$

dove:

- “ P_k ” è la pressione parziale della k-esima specie.
- “ E_{act} ” è l’energia di attivazione di anodo e catodo assunta 53500 kJ/kmol per l’anodo e 77229 kJ/kmol per il catodo ([19], [9]).
- “ T ” è la temperatura della cella calcolata come media valutata alle condizioni di ingresso ed uscita del catodo.

Tra i tre contributi dovuti alle perdite, la polarizzazione del catodo mantiene un ruolo prevalente, seguito dalla polarizzazione ohmica⁴. La Figura 5.1 riporta la curva di polarizzazione risultante ottenuta per la cella che opera nei vari impianti e alle condizioni riportate nella Tabella 7.1.

La scelta della densità di corrente è un aspetto critico per definire le performance dell’impianto poiché questo parametro influisce pesantemente sull’efficienza della cella a combustibile. Per una determinata produzione di corrente, l’area attiva “ A ” della cella è attualmente scelta come compromesso tra i costi e l’efficienza poiché questi sono entrambi crescenti con essa; l’efficienza e il potenziale della MCFC sono più elevati alle basse densità di corrente. Per lo scopo di questo lavoro la densità di corrente della cella è fissata a 1500 A/m² in combinazione con un fattore di utilizzo della CO₂ pari al 75% alle condizioni operative nominali dell’impianto. I valori ottenuti sono paragonabili a quelli determinati da Ansaldo Fuel Cells a temperature e composizioni comparabili [20].

⁴ Valori determinati in [31].

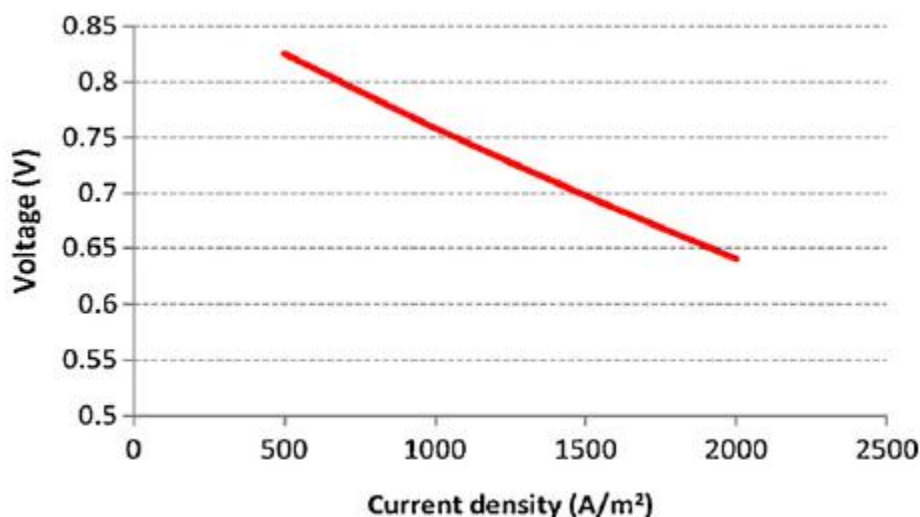


Figura 5.1 Curva di polarizzazione della cella utilizzata negli impianti, [7].

5.2 Il software AspenPlus

Si tratta di un software commerciale di proprietà di AspenTech che permette la modellizzazione, l'ottimizzazione e il controllo delle prestazioni di impianti per i più svariati scopi, da applicazioni energetiche, all'industria chimica, alla produzione di metalli, alla lavorazione dei minerali. Il software è la parte principale di una più ampia suite di applicazioni denominata AspenONE Process Engineering.

5.2.1 Caratteristiche principali

Di seguito vengono elencate le principali caratteristiche e potenzialità di questo codice di calcolo:

- AspenPlus contiene il più grande database al mondo di componenti puri e in equilibrio di fase per prodotti chimici convenzionali, elettroliti, polimeri e solidi. Il database è aggiornato in accordo con il U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST).
- AspenPlus è integrato con un potente codice di analisi degli scambiatori di calore tramite il quale è possibile analizzare e dimensionare varie tipologie di scambiatori, da quelli con flussi separati alle colonne di

distillazione. È inoltre possibile eseguire direttamente un'analisi dei costi.

- È in grado di simulare anche impianti di grandi dimensioni, processi molto complessi e impianti integrati ricavandone le migliori condizioni di funzionamento e le prestazioni globali.
- È allo stato dell'arte per il calcolo dei flussi e delle perdite di carico.
- Fornisce le migliori tecnologie per il calcolo del trasferimento di massa e per la distillazione. Questa tecnologia è stata impiegata nel modello di cattura della CO₂ tramite soluzioni a base di ammine e altre tecnologie di separazione.
- AspenPlus permette di identificare le miscele azeotropiche e le curve residue consentendo la progettazione di sistemi di separazioni non ideali.
- Tramite AspenPlus Dynamics è possibile valutare anche le prestazioni nei transitori, all'avvio e spegnimento.
- Si presenta con una semplice e intuitiva interfaccia grafica.

5.2.2 Assunzioni

Per i calcoli effettuati con tale software è possibile selezionare una svariata serie di modelli termodinamici per il calcolo del comportamento dei gas reali. Nel nostro caso si è deciso utilizzare il modello Peng – Robinson.

5.2.3 L'equazione di stato Peng – Robinson

In chimica, fisica e termodinamica una equazione di stato è una equazione costitutiva che descrive lo stato della materia sotto un dato insieme di condizioni fisiche. Fornisce una relazione matematica tra due o più grandezze fisiche come temperatura, pressione, volume o energia interna. Le equazioni di stato sono utili nella descrizione delle proprietà dei fluidi e delle loro miscele e dei solidi.

Il principale uso di una equazione di stato consiste nella determinazione dei parametri di stato relativi a gas e liquidi. Una di queste equazioni, tra le più semplici e utilizzate, è la legge dei gas perfetti (anche detta Legge di Clapeyron) valida per gas in condizioni di bassa pressione e alta temperatura (comportamento ideale). Tale trattazione matematica diviene però poco accurata in condizioni lontane dall'idealità e non è in grado di predire la liquefazione di

un gas. Sono state quindi sviluppate diverse equazioni di stato più accurate per gas e liquidi. Attualmente non esiste una singola equazione di stato che descriva accuratamente le proprietà di tutte le sostanze nelle diverse condizioni possibili.

5.2.3.1 Sviluppo e applicazioni della Peng – Robinson EOS

Tra le varie equazioni di stato risulta particolarmente adatta per lo studio dei sistemi a gas naturale e per l'industria petrolifera l'equazione di stato sviluppata negli anni '70 da D. Peng e D.B. Robinson, rispettivamente studente e professore presso la University of Calgary. La ricerca fu finanziata direttamente dal Canadian Energy Board e fu espressamente richiesto di concentrarsi sui sistemi a gas naturale. Le caratteristiche distintive dell'equazione sono:

- I parametri dell'equazione sono esprimibili in funzione di proprietà critiche e fattore acentrico ω .
- Il modello è particolarmente accurato in prossimità del punto critico, in particolare nel calcolo del fattore di comprimibilità e della densità del liquido.
- Le regole di miscelazione impiegano un singolo parametro di interazione binaria indipendente da temperatura, pressione e composizione.
- L'equazione è applicabile a tutti i calcoli delle proprietà dei fluidi utilizzati nell'ambito dei processi che utilizzano gas naturale.

Confrontando l'equazione così sviluppata con l'equazione RKS (Redlich – Kwong – Soave), fino a quel momento utilizzata per lo studio dei sistemi utilizzanti idrocarburi, ci si accorge che esse portano a risultati molto simili nella maggior parte delle condizioni, ma la PR EOS risulta molto più accurata nelle condizioni vicine al punto critico. Per esempio le equazioni RKS predicono il valore del volume specifico dell' n-butano con un errore non superiore al 7%, rispetto alle misurazioni sperimentali, per temperature ridotte fino a 0,65 ma avvicinandoci al punto critico tale errore tocca valori del 27%.

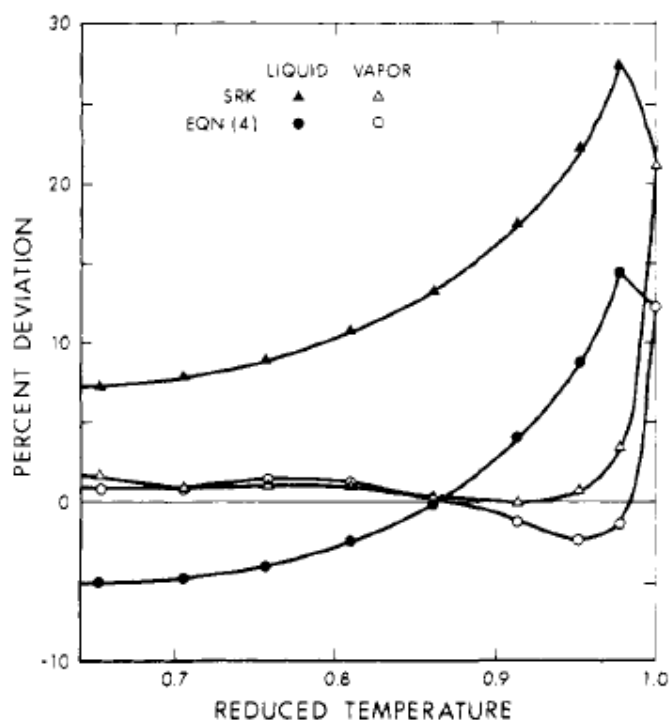


Figura 5.2 Previsione del volume specifico per l'n-butano.

L'equazione di stato Peng – Robinson risulta molto più precisa nel calcolo di sistemi in cui sono presenti gas in condensazione, nello specifico tale EOS è la più utilizzata per il calcolo dei sistemi di cattura della CO_2 .

5.2.3.2 L'equazione di stato

Le equazioni di stato sono generalmente esprimibili come somma di due termini: una pressione di repulsione P_r e una pressione di attrazione P_a .

$$P = P_r + P_a \quad (5.9)$$

Nell'equazione di Peng – Robinson in particolare è stato modificato il termine relativo alla pressione di attrazione molecolare che è composto al numeratore dalla funzione di temperatura e al denominatore dalla funzione di volume.

La Peng – Robinson EOS è la seguente:

$$P = \frac{R \cdot T}{v-b} - \frac{a \cdot T}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \quad (5.10)$$

In funzione delle proprietà al punto critico si calcolano i coefficienti “a” e “b”:

$$a(T_c) = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (5.11)$$

$$b(T_c) = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (5.12)$$

$$Z_c = 0,307 \quad (5.13)$$

L'equazione riscritta in forma cubica è:

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 3 \cdot B^2 - 2 \cdot B) \cdot Z - (A \cdot B - B^2 - B^3) = 0 \quad (5.14)$$

dove i coefficienti sono:

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad (5.15)$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad (5.16)$$

$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \quad (5.17)$$

Per temperature diverse da quella critica si calcola diversamente il coefficiente “a” in funzione della temperatura ridotta e del fattore acentrico “ ω ”, moltiplicandolo per un fattore “ α ”:

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (5.18)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + k \cdot \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}}\right) \quad (5.19)$$

$$k = 0,37464 + 1,5422 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (5.20)$$

dove i vari termini rappresentano:

- “P” la pressione.
- “T” la temperatura, “ T_c ” la temperatura critica, “ T_r ” la temperatura ridotta (T/T_c).
- “v” il volume molare.
- “R” costante universale dei gas.
- “ ω ” il fattore acentrico per la specie.

5.2.3.3 Confronto RKS e PR

Come anticipato l'equazione di stato Peng – Robinson risulta essere più precisa per la stima delle proprietà fisiche per miscele contenenti metano e altri idrocarburi, comunemente impiegati nel settore energetico, rispetto alla equazione Redlich – Kwong – Soave .

Per dimostrare la maggiore affidabilità dell'equazione da loro sviluppata Peng e Robinson hanno confrontato i dati ricavati sperimentalmente della pressione di vapore rispetto a quelli ricavabili tramite le equazioni di stato. Sono stati poi calcolati tre differenti errori:

Deviazione:

$$AAD = \frac{\sum_{i=1}^N |d_i|}{N} \quad (5.21)$$

Scostamento:

$$BIAS = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N} \quad (5.22)$$

Deviazione quadratica:

$$RMS = \frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{N} \quad (5.23)$$

Il termine “ d_i ” indica gli errori mentre “ N ” il numero di punti.

In tabella sono riportati i risultati del confronto per differenti specie del carbonio:

Tabella 5.1 Errore assoluto nella previsione della pressione di vapore.

Sub- stance	No. of data points	Absolute error, psia					
		AAD		BIAS		RMS	
		SRK	Eq 4	SRK	Eq 4	SRK	Eq 4
C ₁	28	3.08	1.82	2.82	1.72	4.31	2.83
C ₂	27	1.12	0.58	0.87	-0.58	1.38	0.65
C ₃	31	2.68	1.09	2.66	1.06	3.37	1.47
<i>i</i> -C ₄	27	1.83	0.54	1.78	0.50	2.33	0.71
<i>n</i> -C ₄	28	1.45	0.50	1.38	0.03	2.05	0.62
<i>i</i> -C ₅	15	0.64	0.95	0.22	-0.95	0.86	1.48
<i>n</i> -C ₅	30	1.65	0.69	1.56	0.28	2.26	0.95
<i>n</i> -C ₆	29	2.86	1.69	2.81	1.53	3.97	2.65
<i>n</i> -C ₇	18	2.29	1.34	2.29	1.30	3.24	2.02
<i>n</i> -C ₈	16	2.61	1.55	2.61	1.54	3.30	2.08
N ₂	17	0.74	0.38	0.60	-0.10	1.07	0.48
CO ₂	30	2.77	1.95	2.73	-0.82	3.87	2.44
H ₂ S	30	1.68	1.18	1.57	-0.53	2.52	1.42

L'equazione di stato sviluppata da Peng e Robinson ("Eq 4" della tabella) risulta più accurata nella maggior parte dei casi e in particolare per i casi di maggior interesse per il lavoro in oggetto. L'accuratezza nella previsione delle caratteristiche della CO₂ e dell' N₂ risulta migliore e, sebbene le altre specie di interesse (CO, H₂O, H₂) non siano state considerate nell'analisi degli errori, si è deciso di utilizzare tale equazione che risulta peraltro già implementata all'interno del modello di calcolo utilizzato dal software AspenPlus e risulta essere la più utilizzata nel calcolo per i sistemi della filiera CCS.

5.3 Il software RefProp

RefProp è l'acronimo di REference fluid PROPERTIES. È un programma sviluppato dal National Institute of Standards and Technology (NIST) e fornisce tabelle e grafici per il calcolo delle proprietà termodinamiche e di trasporto di numerosi fluidi di importanza industriale e delle loro miscele, in particolare refrigeranti e idrocarburi.

Il codice è basato sui più accurati modelli attualmente disponibili per i fluidi puri e per le miscele. Implementa tre modelli per il calcolo delle proprietà termodinamiche dei fluidi puri:

- Le equazioni di stato esplicite per l'energia di Helmholtz.
- Le equazioni di stato modificate di Benedict – Webb – Rubin.

- L'extended corresponding states model (ECS).

Per le miscele viene utilizzato un modello misto secondo le regole dell'energia di Helmholtz applicate ai componenti della miscela.

La viscosità e la conduttività termica sono calcolate con specifiche correlazioni che utilizzano l'ECS o, in alcuni casi, con un metodo basato sulla teoria dell'attrito (friction theory method).

Il modello è stato poi implementato in varie subroutine in linguaggio Fortran. Grazie a queste è possibile calcolare le proprietà termodinamiche e di trasporto per un determinato stato introducendo una coppia di variabili (T,ρ,x).

Una routine iterativa consente di calcolare le proprietà di saturazione per un determinato stato (T,x oppure p,x). Sono possibili calcoli per composizioni monofase e bifase fornendo un'ampia combinazione di input iniziali (phx, pTx, ecc.)

RefProp contiene una libreria dinamica (.dll) tramite la quale è possibile l'utilizzo del programma collegando le funzioni di calcolo delle proprietà dei fluidi al software Excel. Incorporando il foglio di lavoro RefProp all'interno di un normale foglio di lavoro Excel si rendono disponibili le macrofunzioni e il database per il calcolo delle proprietà.

5.4 Il codice di calcolo Matlab per le membrane

Come anticipato, per il calcolo delle prestazioni della membrana, è stato utilizzato un modello di calcolo sviluppato in Matlab dal Prof. Viganò del dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. Tramite questo codice è possibile effettuare delle previsioni anche sulla superficie attiva necessaria alla separazione dell'idrogeno dalla corrente gassosa di alimentazione.

Questo software richiede inizialmente l'inserimento dei parametri operativi, quali temperatura e pressione delle due correnti in ingresso, e le composizioni in termini di frazione molare delle specie chimiche che compongono le correnti.

Successivamente è necessario inserire le proprietà della membrana quali: l'esponente della pressione necessario per il calcolo del flusso di permeato (che nel caso di membrane dense risulta essere 0,5), la permeabilità della membrana e l'energia di attivazione. Qualora non fossero reperibili tali valori sono impostati dei valori di default.

In seguito è necessario impostare alcuni parametri per il calcolo in base al tipo di membrana utilizzata, al flusso e alle reazioni che avvengono all'interno. È necessario, ad esempio, definire se i flussi si trovano in controcorrente o sono equi – corrente, se la membrana è da considerarsi come semplice permeatore o come reattore di water gas shift. Una volta definiti tali parametri si può inserire la variabile di convergenza sulla quale saranno eseguiti i calcoli; in questo caso si può scegliere se il risultato dell'analisi sia eseguito in maniera tale da raggiungere un determinato valore del recovery factor (efficienza di separazione) o una determinata superficie di membrana.

Una volta finita la fase di calibrazione del modello è possibile procedere all'esecuzione del calcolo. Al termine della simulazione il software fornisce una serie di dati riguardo le prestazioni e le dimensioni del componente e fornisce in output i grafici dello scambio termico, del flusso di massa e dell'andamento della pressione parziale di H₂ nei flussi in funzione della superficie.

6 Impianti di riferimento

6.1 Impianto a ciclo combinato

L'impianto a ciclo combinato è l'impianto base su cui vengono svolte le analisi successive; questo sistema prevede l'accoppiamento in cascata tra una turbina a gas e un ciclo a vapore d'acqua in cui il calore entrante nel ciclo a vapore è ottenuto dal raffreddamento dei gas combusti scaricati dalla turbina. Si distingue il ruolo del ciclo "topping" a gas, che opera alle temperature più elevate, e del ciclo "bottoming" a vapore, che ne utilizza il calore scaricato ad un livello termodinamicamente inferiore.

L'accoppiamento tra le due tecnologie del ciclo a gas e del ciclo a vapore porta all'ottenimento di rendimenti di conversione molto superiori a quelli delle singole tecnologie. L'elevato rendimento è il motivo principale dell'enorme successo industriale dei cicli combinati a gas naturale, a cui hanno contribuito anche i ridotti costi di investimento e le emissioni estremamente contenute. L'impianto di riferimento lavora utilizzando la turbina 9FB General Electric. La Tabella 6.1 riporta i principali parametri operativi riguardanti il ciclo a gas e quello a vapore e le prestazioni dell'impianto NGCC di riferimento.

Tabella 6.1 Caratteristiche della sezione a gas e della sezione a vapore del ciclo combinato di riferimento e prestazioni, [7].

Turbina a gas		
Rapporto di compressione	18,3	
Portata massica di aria al compressore	637,9	kg/s
Temperatura del GN post-preriscaldamento	156	°C
TIT	1360	°C
Ciclo a vapore		
Livelli di pressione	130 / 36 / 4	bar
Temperature massime di SH e RH	565	°C
ΔT Pinch, subcooling, approach	08 / 10 / 25	°C
Pressione di condensazione	0,048 (32°C)	bar
Efficienza idraulica delle pompe	80	%
Efficienza isoentropica del ventilatore	85	%
Efficienza organica/elettrica delle pompe	94	%
Perdite termiche negli scambiatori dell'HRSG	0,7 (dell'input termico)	%
Perdite di pressione nell'HRSG	4	kPa
Potenza elettrica TG	272,29	MW
Potenza elettrica TV	149,24	MW
Pompe ciclo a vapore	1,92	MW
Potenza netta in uscita	419,61	MW
Potenza in ingresso col combustibile	715,05	MW
Efficienza elettrica netta	58,68	%

6.2 Impianto integrato NGCC con MCFC

Anche se l'applicazione più interessante di una cella MCFC inserita in un ciclo combinato riguarda la possibilità di raggiungere una elevata efficienza con basse emissioni di CO₂ dall'impianto, viene proposta, per confronto, in Figura 6.1, una configurazione alternativa non dotata di alcun sistema di rimozione della CO₂. Le temperature operative di una fuel cell a carbonati fusi sono molto simili alle temperature che si trovano allo scarico di una turbina a gas, può perciò risultare conveniente inserire all'interno di un ciclo combinato una batteria di celle di questo tipo tra lo scarico della ciclo a gas e il generatore di vapore a recupero.

Tale operazione non comporta onerose modifiche impiantistiche e l'unico parametro che richiede una modifica è la pressione di scarico del turbogas che deve essere leggermente superiore per poter garantire una adeguata pressione operativa all'interno della cella.

In questo caso il combustibile di scarto dell'anodo della cella viene bruciato nell'HRSG utilizzando l'ossigeno contenuto nel flusso uscente dal catodo, e tutta l'anidride carbonica derivante dall'ossidazione del carbonio contenuto nel gas naturale è rilasciata in ambiente dopo il recuperatore. In principio questa configurazione potrebbe fornire un buon aumento di efficienza se confrontata con un ciclo combinato convenzionale ma questi limitati guadagni, come sarà chiaro più avanti, non promettono di riequilibrare sul lato economico l'onere relativo all'aggiunta di un componente costoso come una MCFC all'impianto originale. Tuttavia, questo tipo di impianto viene assunto come riferimento per calcolare il decadimento di efficienza relativo alla cattura della CO₂ negli impianti descritti nei capitoli successivi e per questa ragione viene rappresentato in Tabella 6.3 il bilancio energetico anche per questa configurazione.

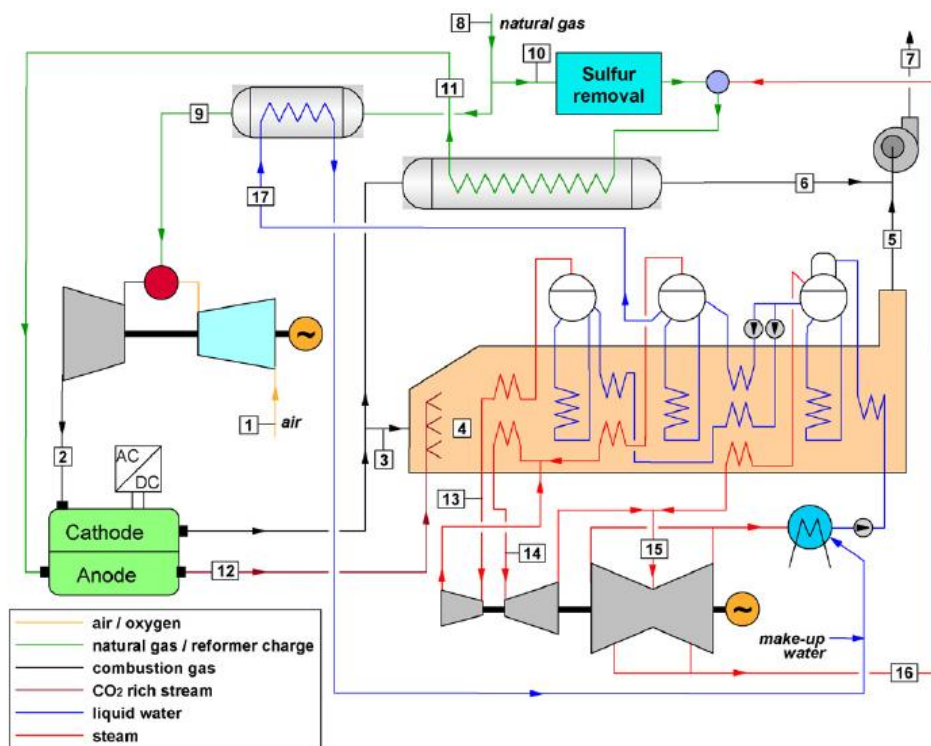


Figura 6.1 Schema di impianto MCFC + HRSG con post - combustione nella caldaia a recupero e privo di cattura della CO₂, [7].

6.3 Impianto ad ossicombustione

6.3.1 Descrizione impianto

L'impianto ad ossicombustione prevede l'utilizzo di una Air Separation Unit (ASU), in grado di produrre una corrente di ossigeno pura utile ad ossidare il combustibile ancora presente all'uscita dell'anodo della cella. L'ASU produce una corrente di ossigeno avente purezza del 98% e la invia ad una caldaia dove avviene la combustione con il combustibile di scarto; il calore generato da questo processo viene utilizzato per produrre vapore di alta pressione. Il flusso di scarto viene quindi raffreddato in un canale separato dell'HRSG, evitando in questo modo di essere miscelato con quello proveniente dal catodo della cella. Il flusso principale (13) quindi contiene principalmente vapore e CO₂; dopo aver provveduto a far condensare il vapore, il contenuto di contaminanti nel flusso di anidride carbonica secca è minore del 4%. Secondo la letteratura riguardante il sequestro geologico della CO₂ questo è il valore massimo per il quale è possibile inviare il flusso allo stoccaggio di lungo termine senza ulteriori trattamenti di purificazione. Le impurità sono dovute principalmente all'azoto contenuto nel gas naturale, all'azoto e all'argon provenienti dall'ASU ed all'ossigeno in eccesso aggiunto per assicurare una combustione completa. Al termine del raffreddamento il flusso ricco di CO₂ è compresso fino ad 80 bar in un compressore a cinque stadi interrefrigerato, il quale garantisce la liquefazione del gas, e successivamente pompato ad una pressione finale di 110 bar.

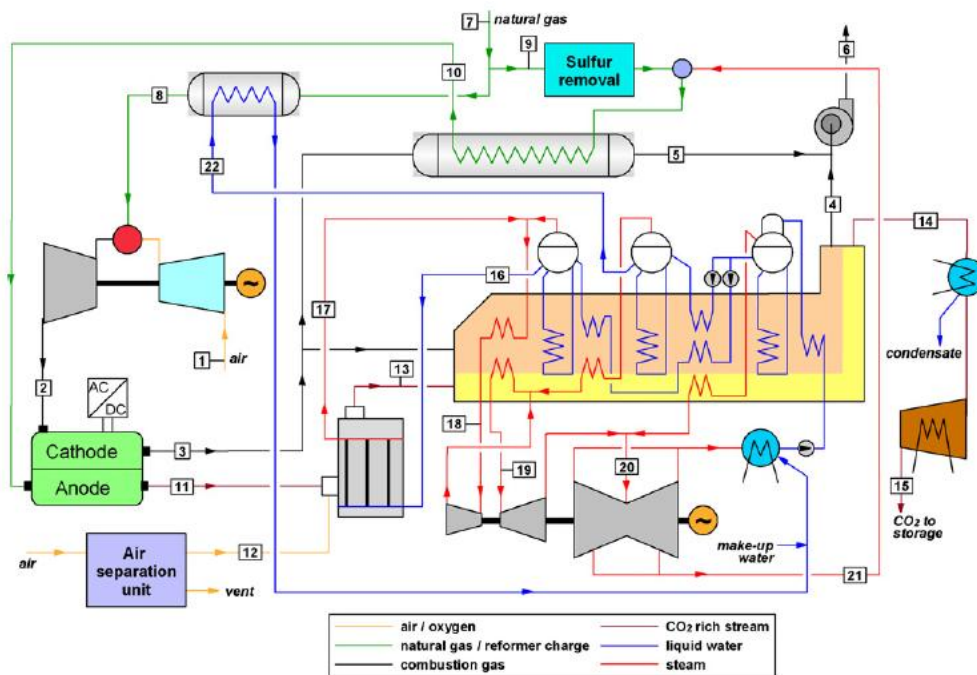


Figura 6.2 Schema di impianto MCFC + HRSG ad ossicombustione con separazione della CO₂ tramite condensazione del vapore, [7].

6.3.2 Modello e assunzioni

Il modello di calcolo è stato descritto nel capitolo 5 e le assunzioni principali adottate per l'impianto sono le medesime di quelle descritte nel paragrafo 6.1. Per questo caso verranno solo riportate le condizioni del flusso in uscita dall'ASU e quelle del flusso di CO₂ inviato allo stoccaggio. Si assume che il flusso di ossigeno puro (al 98%, con 0,67% di N₂ e 1,33% di Ar) sia prodotto a pressione atmosferica da un impianto criogenico a doppia colonna; la compressione della CO₂ è stata calcolata tramite il software AspenPlus utilizzando le equazioni di stato di Peng – Robinson.

Tabella 6.2 Caratteristiche ASU e compressione della CO₂, [7].

ASU		
Consumo di potenza specifico dell' ASU	0,295	kWh _{EL} /kg _{PUREO2}
Purezza O ₂	98	%vol.
Pressione O ₂ prodotto dall'ASU	1,05	bar
Compressione CO₂		
Rapporto di compressione CO ₂ per stadio	~ 2,5	
Efficienza isoentropica/organica/elettrica	0,85 / 0,96 / 0,96	
Temperatura in uscita dagli intercooler	30	°C
Perdita di pressione negli intercooler	1(della pressione in ingresso)	%
Condizioni CO ₂ liquida	25°C , 110 bar	

6.4 Risultati

La Tabella 6.3 riassume i risultati per gli impianti introdotti in precedenza. Le prestazioni del ciclo combinato di riferimento sono riportate nella prima colonna, mentre le altre due riportano i risultati per gli impianti integrati con cella a combustibile con e senza cattura della CO₂. Analizzando le potenze dei vari componenti si nota che nel caso in cui si ha la presenza della MCFC la potenza della turbina a gas si riduce di 2 MW per via della pressione più elevata allo scarico, mentre il contributo della cella alla potenza complessiva è circa il 16%. Inoltre rispetto al caso di riferimento si ha anche un aumento della potenza della turbina a vapore di circa il 25% grazie al maggior calore contenuto nei gas di scarico in ingresso all'HRSG. Trascurando la cattura della CO₂, l'impianto integrato raggiunge un'efficienza superiore a quella del ciclo combinato convenzionale di 1,2 punti percentuali; questo è essenzialmente dovuto al ciclo ibrido (MCFC + HRSG), il quale converte circa un quarto della potenza totale in ingresso col combustibile.

D'altra parte, l'impianto dotato di cattura della CO₂ è in grado di rimuovere circa l'80% del carbonio contenuto nel gas naturale alimentato, ma paga una diminuzione di efficienza di circa 1 punto percentuale rispetto al caso di riferimento. In questo caso la penalità è dovuta all'elevato dispendio energetico necessario per la compressione della CO₂ che rappresenta circa il 3% della potenza elettrica erogata.

Tabella 6.3 Prestazioni a confronto dei cicli termodinamici, [7].

		NGCC di riferimento	NGCC + MCFC con cattura ad ossicombustione	NGCC + MCFC senza cattura
MCFC				
U_a/U_f	%	-	75/75	75/75
Densità di corrente	A/m ²	-	1500	1500
Superficie	m ²	-	89890	89890
Potenza elettrica	MW	-	88,6	88,6
Potenza elettrica TG	MW	272,29	270,87	270,87
Potenza elettrica TV	MW	149,24	190,79	190,79
Ausiliari				
Pompe ciclo a vapore	MW	1,92	2,63	2,64
ASU	MW	-	4,32	-
Compressore CO ₂	MW	-	16,26	-
Ventilatore di estrazione	MW	-	6,07	7,75
Potenza elettrica netta	MW	419,61	520,98	540,24
Potenza in ingresso col combustibile	MW	715,05	715,05	715,05
Potenza in ingresso col combustibile alla MCFC	MW	-	187,36	187,36
Efficienza elettrica netta	%	58,68	57,73	59,87

7 Impianti con sistema di cattura criogenico

7.1 Introduzione

Come descritto nei capitoli precedenti esistono diverse modalità per la cattura e la separazione della CO₂ sia con processi post – combustione sia con processi che agiscono prima che il combustibile venga bruciato. L'applicazione della cattura post – combustione a un ciclo combinato a gas naturale convenzionale (NGCC) comporta normalmente l'utilizzo di assorbimenti di tipo chimico per via della bassa pressione parziale della CO₂ nei gas di scarico del processo di combustione (tipicamente minore di 0,05 bar). L'assorbimento tramite ammine è in grado di catturare più del 90% della CO₂ ma l'efficienza energetica dell'impianto di potenza decade di un valore pari all'8%, principalmente per via della riduzione della potenza fornita dalla turbina a vapore dovuta all'estrazione di una precisa quota del vapore stesso necessario a rigenerare le ammine. Ricordiamo che il consumo energetico di tale processo si assesta su valori di almeno 3 MJ/kg_{CO2} catturata. Sistemi come quello ad ossicombustione necessitano di una apposita unità di separazione dell'aria in grado di rendere disponibile l'ossigeno; questo componente ha un elevato costo energetico e nei casi migliori, cioè nelle unità di grandissima taglia, si raggiungono valori di 0,21 kWh/kg_{O2} separato con una necessità di oltre 3000 tonnellate al giorno di ossigeno. Esistono inoltre anche tecniche adottabili prima della combustione ma che comportano comunque l'aggiunta di componenti, principalmente reattori in grado di convertire il combustibile in ingresso, anch'essi con un costo non trascurabile.

Gli impianti descritti in precedenza utilizzano, escluso quello convenzionale a ciclo combinato, una cella a combustibile in grado di generare un flusso ricco di anidride carbonica da un lato e povero da un altro. La soluzione proposta con questo impianto innovativo valuta le potenzialità di riduzione delle emissioni di CO₂ tramite l'utilizzo di celle MCFC in una cattura post – combustione di gas naturale in un ciclo combinato. L'applicazione della cattura post – combustione ha il vantaggio di richiedere limitati cambiamenti all'assetto base del ciclo

termodinamico, per questo è facilmente adottata negli impianti già esistenti; infatti la turbina a gas opera alle stesse condizioni di un ciclo combinato convenzionale eccetto per una pressione allo scarico leggermente più alta, necessaria per evitare condizioni sub – atmosferiche all'interno della cella. Per evitare una pressione troppo elevata allo scarico, che può risultare dannosa per la turbina, viene posto un ventilatore di estrazione all'uscita dell'HRSG. In questo concetto innovativo di impianto proposto la cattura dell'anidride carbonica è basata sull'introduzione di un componente "attivo", la cella, in grado di aggiungere ulteriore potenza al bilancio energetico dell'impianto pur agendo come separatore della CO₂. In questa soluzione i gas di scarico della turbina a gas, aventi una concentrazione di CO₂ pari a 4,1%⁵, sono utilizzati come alimentazione al catodo della cella, dove avviene il trasferimento di CO₂ ed O₂ verso il lato anodico alimentato a sua volta da gas naturale preventivamente sottoposto ad un processo di steam reforming. Tramite questo processo l'anidride carbonica viene concentrata nei gas di uscita dell'anodo della cella e questo rende più semplice la sua separazione. Il trasferimento di CO₂ è in grado di far produrre alla cella un'ulteriore potenza elettrica e di garantire un bilancio energetico positivo per quanto riguarda la separazione del gas. Inoltre le emissioni specifiche (valutate in kg_{CO2}/MWh_{el}) risultano drasticamente ridotte se confrontate con le tecnologie convenzionali che utilizzano metodi di assorbimento chimico tramite ammine.

Uno dei principali problemi nel definire un layout ottimizzato di un impianto basato su questo concetto è dato dal fatto che la cella non è in grado di ossidare tutto il combustibile introdotto. Per questo motivo generalmente nella sezione di uscita dell'anodo si ha la presenza di un flusso composto principalmente da CO₂ ed acqua ma che contiene tracce significative di composti non ossidati come CO e H₂. Esistono due strategie principali che permettono di recuperare il valore energetico delle specie non ossidate sempre preservando l'alta purezza di CO₂ nel flusso:

- Rimuovere l'anidride carbonica dagli altri componenti volatili non ossidati. Le specie combustibili vengono poi riciclate all'interno dell'impianto di potenza.

⁵ È interessante notare che questa concentrazione, vicina alla soglia minima richiesta per l'efficienza delle operazioni che avvengono nella cella e che direttamente ne influenza le prestazioni, sta crescendo di anno in anno, unitamente allo sviluppo tecnologico delle turbine a gas che operano a temperature più elevate. Sotto questo punto di vista, l'integrazione con le MCFC trarrà vantaggio dalla futura evoluzione delle turbine a gas.

- Bruciare CO e H₂ in ossigeno puro. Il calore rilasciato dalla combustione viene recuperato generando vapore in un HRSG (Heat Recovery Steam Generator).

Nel caso con ossicombustione, come spiegato nel precedente capitolo, la separazione viene effettuata condensando il vapore generato nel processo; la soluzione proposta elimina il sistema ad ossicombustione e quindi la relativa ASU per la produzione dell'ossigeno comburente e la sostituisce con un sistema di cattura criogenico. I flussi generati dalla MCFC vengono tenuti separati all'interno della caldaia a recupero e quello anodico (ricco di CO₂) viene inviato alla sezione di separazione. Il sistema quindi lavora a temperature molto basse, tali da garantire la condensazione dell'anidride carbonica e quindi la separazione dagli altri gas (CO e H₂ principalmente) grazie alla differente densità delle specie combustibili contenute nella miscela. Anche in questo caso, avvenuta la separazione, la CO₂ viene compressa alla pressione utile per trasporto e stoccaggio.

In particolare verranno confrontati due sistemi di separazione criogenica. Il primo utilizza valvole di laminazione in grado di garantire la minima differenza di temperatura all'interno degli scambiatori mentre il secondo utilizza cicli frigoriferi esterni che producono le temperature adatte alla separazione.

7.2 Schema CC + MCFC con cattura criogenica della CO₂

Il lavoro affronta in modo specifico la prima strategia tra le due citate in precedenza, adottando una sezione di rimozione composta da un impianto di tipo criogenico e confrontando i risultati ottenuti con il secondo approccio del quale si conoscono già i risultati.

Nel layout proposto, il flusso di uscita dall'anodo della cella viene raffreddato nella sezione HRSG del ciclo combinato e successivamente raffreddato a temperatura ambiente prima di essere inviato alla sezione di rimozione della CO₂ basata su un processo criogenico di liquefazione e successiva compressione. Il combustibile rimanente viene quindi inviato al combustore della turbina a gas o nuovamente all'anodo della MCFC.

Il flusso in uscita dal catodo viene anch'esso raffreddato dell'HRSG quindi la cella rilascia tutto il calore in uscita al ciclo a vapore sottoposto. Inoltre i gas in

uscita dal ciclo a recupero possono essere parzialmente riciclati al compressore della turbina a gas per aumentare la concentrazione di CO₂ nei gas di scarico.

L'impianto proposto presenta vantaggi rilevanti rispetto ad altri basati su tecnologia CCS che utilizzano fuel cell, permettendo:

- Di limitare il ruolo della fuel cell nel bilancio energetico globale rispetto ad altri tipi di impianti che utilizzano un ciclo ibrido turbina a gas – fuel cell, con un impatto positivo dei costi di investimento previsti per l'impianto i quali soffrono l'elevato costo specifico (in €/kW) della cella.
- Di aumentare la potenza elettrica sviluppata dall'impianto.
- Di ridurre sostanzialmente il consumo energetico per la cattura della CO₂ rispetto alle strategie convenzionali di cattura post combustione.

Le soluzioni proposte sono in grado di raggiungere un fattore di cattura della CO₂ compreso tra il 76% e l'84%. Il vantaggio introdotto dall'utilizzo della cella MCFC comporta una efficienza elettrica che è circa la stessa del ciclo combinato originale, mentre la potenza elettrica risulta incrementata.

7.3 Descrizione impianto con separazione criogenica

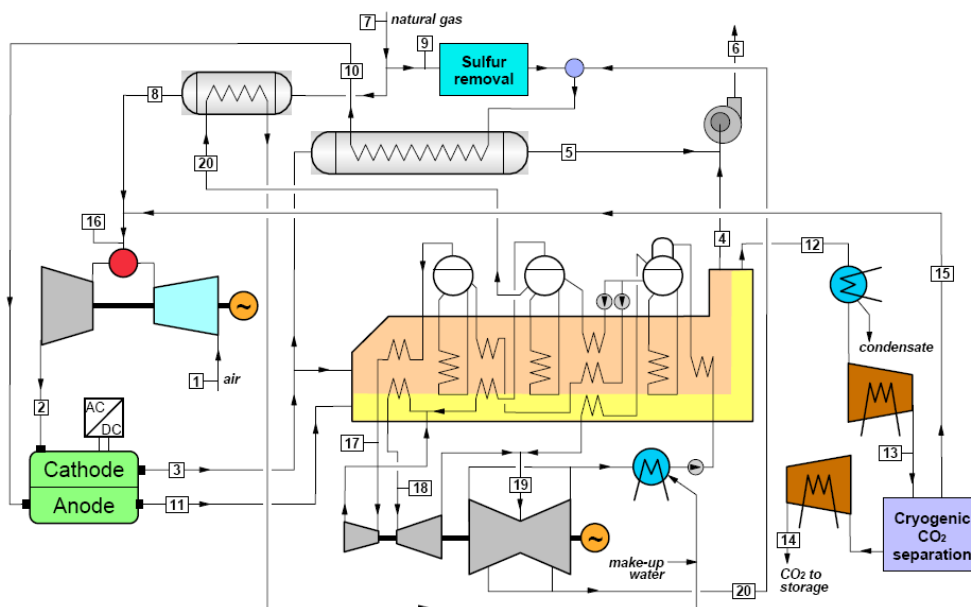


Figura 7.1 Layout impianto che mostra l'integrazione della cella MCFC nel ciclo combinato con una separazione criogenica della CO₂.

Nel ciclo proposto i gas di scarico della turbina (flusso 2) sono direttamente utilizzati come alimentazione del catodo della cella MCFC, dove la CO₂ è trasferita dalla sezione catodica a quella anodica concentrando tutto il flusso di CO₂ all'uscita dell'anodo (flusso 11). La cella a combustibile lavora a pressione atmosferica ed è alimentata con gas naturale preventivamente riscaldato e desolforizzato⁶. Nello schema riportato in Figura 7.1 il flusso in uscita dall'anodo, che lascia la cella ad una temperatura di 666°C, viene raffreddato in un apposito percorso all'interno dell'HRSG seguendo le stesse sezioni del flusso principale proveniente dal catodo della cella (flusso 3). Le sezioni sono composte dai tre livelli di pressione del vapore e dalla zona di ri-surriscaldamento.

Una frazione dei gas in uscita dal catodo (flusso 5) viene utilizzata per preriscaldare la miscela gas naturale – vapore che alimenta la cella. I gas di scarico raffreddati (flusso 6) possono essere immessi in ambiente oppure parzialmente riciclati, come rappresentato in Figura 7.2, per incrementare la concentrazione di CO₂ al catodo della cella.

Il flusso contenente il combustibile raffreddato nell'HRSG viene successivamente trattato per rimuovere la CO₂ e renderla disponibile per lo stoccaggio permanente mentre le specie combustibili vengono inviate al combustore della turbina a gas⁷.

Considerando che la concentrazione di anidride carbonica del flusso in uscita dall'anodo è di circa l'80% (su base secca), è conveniente effettuare la separazione tramite tecniche criogeniche, nelle quali la temperatura è portata ad un livello tale che la maggior parte della CO₂ venga liquefatta e separata dalle specie combustibili che rimangono allo stato gassoso. Il flusso proveniente dall'anodo (flusso 12) viene perciò raffreddato sotto la temperatura ambiente e quindi raggiunge la vera e propria isola di separazione. Sono possibili differenti soluzioni che possono essere adottate in questo processo soprattutto per quanto riguarda:

- Raffreddamento interno vs. esterno: ad esempio si valuta se è più conveniente ottenere le basse temperature richieste nel processo tramite

⁶ La cella MCFC non tollera la presenza di componenti solforosi sopra 0,5 – 1 ppmv. La rimozione dei composti è generalmente effettuata utilizzando letti sorbenti ad ossidi di zinco.

⁷ Questo flusso potrebbe essere riciclato in alternativa all'ingresso anodico della cella (opzione che verrà valutata in seguito); in questo caso il ricircolo al combustore è necessario per impedire l'accumulo di specie inerti presenti nel gas naturale (prevalentemente N₂) nel circuito.

- laminazione della CO₂ separata in una sorta di “ciclo auto – refrigerato” oppure asportare il calore utilizzando cicli frigoriferi esterni.
- Compressione liquido vs. gas: in questo caso si valuta se è conveniente ottenere la pressione richiesta per il trasporto (la quale deve essere superiore al valore critico di 73,77 bar [21]) pompando il flusso di CO₂ liquida a bassa temperatura o comprimendolo in fase gassosa. Nel primo caso il lavoro di compressione si riduce ma lo sfavorevole bilancio energetico negli scambiatori richiede una maggiore potenza nel processo di raffreddamento.

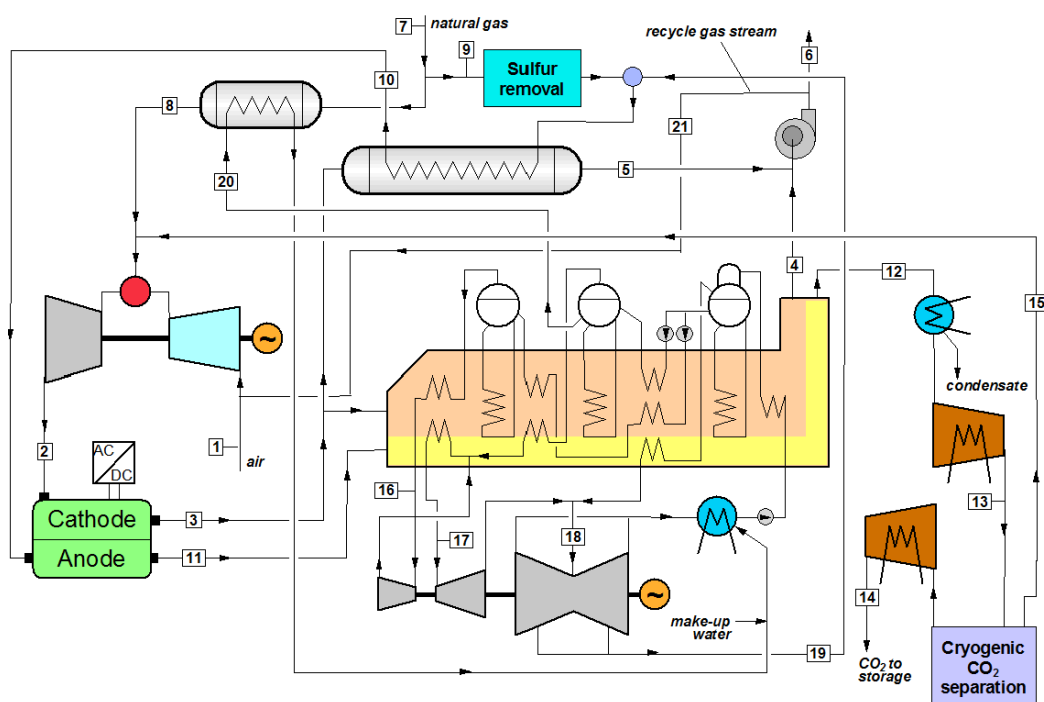


Figura 7.2 Layout impianto di separazione criogenica dotato di ricircolo parziale dei gas combustibili al compressore della turbina a gas.

Di seguito è riportata la tabella che riassume i parametri principali dell’impianto a ciclo combinato integrato con la cella MCFC che utilizza la sezione di separazione criogenica:

Tabella 7.1 Parametri principali dell'impianto riportato in Figura 7.1

Condizioni ambientali	15°C / 1,013 bar / 60% RH	
Composizione molare GN (%)	89,00 CH ₄ ;7,00 C ₂ H ₆ ;1,00 C ₃ H ₈ ;	
	0,1 C ₄ H ₁₀ ;2,0 CO ₂ ;0,89 N ₂	
Potere calorifico inferiore GN	46,502	MJ/kg
Turbina a gas		
Rapporto di compressione	18,3	
Portata massica all'ingresso del compressore	637,9	kg/s
Temperatura GN all'uscita del preriscaldatore	156	°C
TIT	1360	°C
Ciclo a vapore		
Livelli di pressione	130 / 36 / 4	bar
Temperature massime al SH e RH	565	°C
ΔT Pinch, subcooling, approach	08/10/2025	°C
Pressione di condensazione	0,048 (32°C)	bar
Efficienza idraulica delle pompe	80	%
Efficienza isoentropica del ventilatore	85	%
Efficienza organica / elettrica delle pompe	94	%
Perdite termiche nell'HRSG	0,7 (dell'input termico)	%
Perdite di pressione nell'HRSG	4	kPa
Turbina a gas e ciclo a vapore		
Efficienza di generazione	98,7	%
Consumo ausiliari (GT,ST)	0,35 (dell'input lordo)	%
Potenza persa per il calore di scarto	1 (del calore rilasciato)	%
MCFC		
Fattore di utilizzazione del combustibile U_f	75	%
Fattore di utilizzazione della CO ₂ U_{CO_2}	75	%
Fattore di utilizzazione dell'O ₂ U_{O_2}	11	%
Rapporto steam-to-carbon all'ingresso anodo	3,5	
Densità di corrente della cella i_c	1500	A/m ²
Potenziale della cella alle condizioni nominali	0,708	V
$\Delta p/p$ flussi anodico e catodico	3 / 2	%
Perdite di calore in ambiente (% Potenza termica in ingresso)	1	%
Efficienza di conversione DC-AC	94	%

Separazione e compressione CO₂		
Temperatura minima di separazione	-56	°C
Minimo ΔT negli scambiatori	3	°C
Rapporto per stadio di compressione della CO ₂	~2,5	
Efficienza isoentropica/organica/elettrica	0,85 / 0,96 / 0,96	
Temperatura di uscita intercooler	30	°C
Perdita di pressione intercooler	2 (della pressione in ingresso)	%
Condizione della CO ₂ liquida alla pompa	28 °C / 98 bar	

7.4 Soluzione criogenica con valvole di laminazione

Questo ciclo è basato su due step di separazione mediante camere di flash che riducono la potenza richiesta per la compressione successiva.

Nella configurazione adottata, il flusso ricco di CO₂ è prima introdotto in un compressore interrefrigerato a quattro stadi che lo porta ad una pressione di 27 bar richiesti per il combustibile che verrà inviato al combustore della turbina a gas. Successivamente viene depurato dall'acqua tramite un glicole trietilenico essiccante oppure tramite setacci molecolari per prevenire problemi di occlusione dovuti alla formazione di ghiaccio nella sezione “fredda”.

Il flusso viene poi raffreddato e parzialmente condensato in uno scambiatore di calore multi – flusso che in figura risulta essere l'HE1. La temperatura di uscita dal lato caldo (punto 4) è un importante parametro operativo del processo. Abbassando questa temperatura si riduce la portata in massa inviata alla seconda batteria di separazione e pertanto il flusso di massa al secondo stadio di condensazione e quindi la potenza impiegata per la compressione. D'altra parte la riduzione di temperatura del punto 4 fa aumentare il lavoro dello scambiatore, il quale richiede una caduta di pressione maggiore nella prima valvola di laminazione (TV1) per garantire una minima differenza di temperatura all'interno dello scambiatore stesso. Questa riduzione di pressione fa sì che il compressore di alta pressione della CO₂ richieda un lavoro più elevato per raggiungere il punto critico. Per raggiungere un compromesso tra questi due effetti contrastanti la temperatura nel punto 4 è stata impostata a -33°C, un valore che minimizza la potenza complessiva richiesta per la compressione. Si

noti inoltre che il modo in cui i gas incondensabili possono essere recuperati è quasi indipendente dal valore della temperatura nel punto 4.

Il liquido al punto 16 separato nella prima batteria viene laminato dalla valvola TV1 e introdotto nel lato freddo dello scambiatore nel quale si riscalda ed evapora. La perdita di pressione nella valvola di laminazione (11,7 bar) è impostata per garantire una differenza di temperatura minima di 3°C (ΔT approach) all'interno dello scambiatore. Poiché l'efficienza di separazione cresce con la riduzione della temperatura, la frazione di vapore che esce dalla prima batteria (punto 3) viene raffreddata negli scambiatori HE2 ed HE3 fino ad una temperatura di -53°C; questo valore viene scelto per assicurare che la temperatura del flusso entrante nel lato freddo dello scambiatore HE3 rimanga leggermente al di sopra (0,6°C) del punto di congelamento della CO₂. Il salto di pressione introdotto dalla seconda valvola di laminazione TV2 (18,4 bar) e la particolare disposizione dello scambiatore sono state scelte ancora per garantire la differenza di temperatura di 3°C all'interno dello scambiatore.

I flussi liquidi separati nelle batterie ed evaporati negli scambiatori di calore vengono infine miscelati (punto 19), compressi in un compressore interrefrigerato al di sopra di 100 bar e successivamente pompati in fase liquida fino a 110 bar per assicurare il trasporto a lungo raggio.

Di seguito viene riportato lo schema di impianto utilizzato nell'isola di separazione dell'anidride carbonica che lavora tramite le differenze di pressione imposte dalle valvole di laminazione.

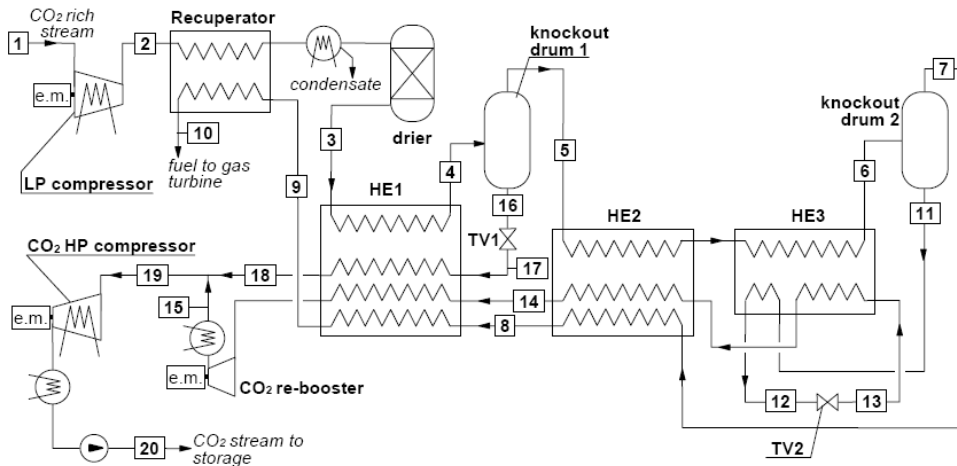


Figura 7.3 Layout impianto di separazione della CO₂ mediante valvole di laminazione.

7.4.1 Risultati

Secondo i calcoli effettuati il processo determina una efficienza di separazione dell'89,3% e fornisce un flusso la cui purezza è intorno al 98,8% (base molare). Il vapore che fuoriesce dalla seconda batteria (punto 7) è riscaldato in HE2 e HE1 e successivamente inviato alla turbina a gas insieme al gas naturale. Il flusso 10 contiene quasi il 96% del potere calorifico introdotto con il flusso 1 e rappresenta circa il 9% del combustibile complessivo in ingresso alla turbina a gas (base LHV). In Tabella 7.2 vengono riportate le proprietà termodinamiche e le composizioni chimiche dei flussi ottenuti nel processo di separazione. Successivamente viene anche proposto il diagramma di scambio termico globale e la Tabella 7.3 riassuntiva dei flussi principali dell'impianto di potenza.

Tabella 7.2 Proprietà termodinamiche e composizioni chimiche dei flussi più rilevanti della sezione di separazione criogenica della CO₂ rappresentata in Figura 7.3.

	T [°C]	p [bar]	Frazione di vapore	\dot{m} [kg/s]	\dot{M} [kmol/s]	Concentrazione Molare [%]				
						CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂
1	30,0	1,01	1,000	46,66	1,282	8,28	75,08	12,34	4,12	0,18
2	121,4	27,0	1,000	45,82	1,235	8,59	77,93	12,82	0,48	0,18
3	30,0	26,2	1,000	45,90	1,234	8,64	78,30	12,87	0,00	0,18
4	-33,0	25,7	0,476	45,90	1,234	8,64	78,30	12,87	0,00	0,18
5	-33,0	25,7	1,000	17,62	0,5876	17,26	55,69	26,68	0,00	0,37
6	-36,1	24,7	0,923	17,62	0,5876	17,26	55,69	26,68	0,00	0,37
7	-53,0	24,7	1,000	7,664	0,3597	27,51	28,55	43,36	0,00	0,58
8	-44,6	24,2	1,000	7,664	0,3597	27,51	28,55	43,36	0,00	0,58
9	26,9	23,7	1,000	7,664	0,3597	27,51	28,55	43,36	0,00	0,58
10	76,4	23,2	1,000	7,664	0,3597	27,51	28,55	43,36	0,00	0,58
11	-53,0	24,7	0,000	9,957	0,2279	1,09	98,53	0,35	0,00	0,02
12	-42,9	24,7	0,001	9,957	0,2279	1,09	98,53	0,35	0,00	0,02
13	-56,0	6,3	0,086	9,957	0,2279	1,09	98,53	0,35	0,00	0,02
14	-44,6	6,1	1,000	9,957	0,2279	1,09	98,53	0,35	0,00	0,02
15	30,0	13,9	1,000	9,957	0,2279	1,09	98,53	0,35	0,00	0,02
16	-33,0	25,7	0,000	28,27	0,6464	0,80	98,86	0,32	0,00	0,02
17	-37,7	13,9	0,039	28,27	0,6464	0,80	98,87	0,32	0,00	0,02
18	17,6	13,6	1,000	28,27	0,6464	0,80	98,88	0,32	0,00	0,02
19	20,8	13,6	1,000	38,23	0,8743	0,88	98,77	0,33	0,00	0,02
20	30,6	110	0,000	38,23	0,8743	0,88	98,77	0,33	0,00	0,02

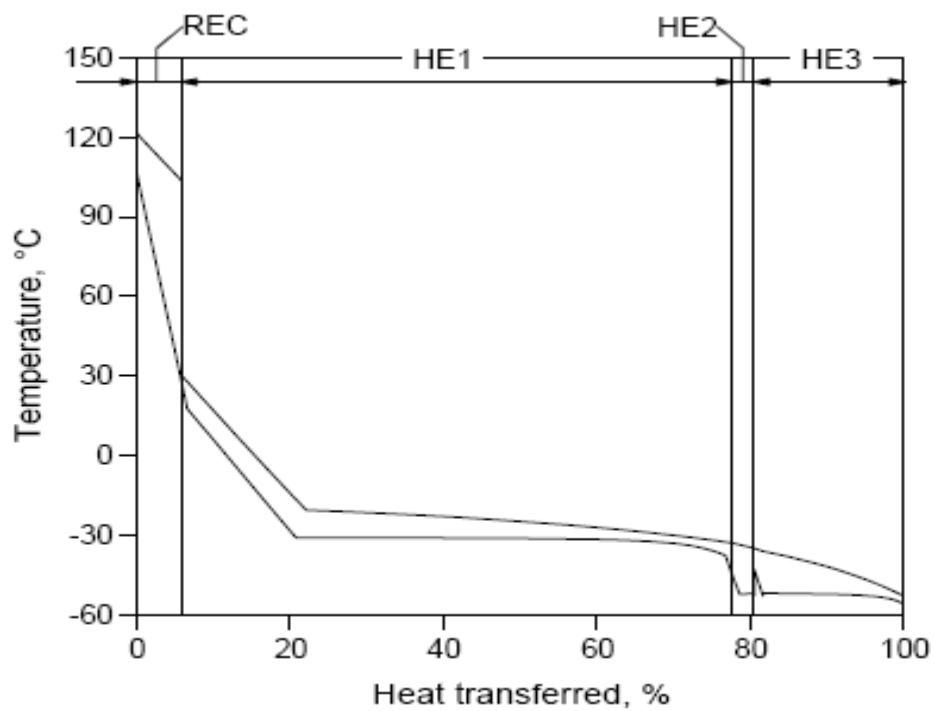


Figura 7.4 Diagramma aggregato di temperatura – potenza scambiata per gli scambiatori di calore inclusi nel processo criogenico.

Tabella 7.3 Condizioni termodinamiche dei principali flussi dell'impianto riportato in Figura 7.1 dotato di sistema con valvole di laminazione per la separazione.

	T [°C]	p [bar]	\dot{m} [kg/s]	\dot{M} [kmol/s]	Concentrazione Molare [%]								
					Ar	CH4	C2+	CO	CO2	H2	H2O	N2	O2
1	15	1,01	637,94	22,11	0,92				0,03		1,03	77,28	20,73
2	626,2	1,05	659,76	23,17	0,88				4,58		8,58	73,80	12,17
3	665,6	1,03	612,16	21,98	0,93				1,22		9,04	77,80	11,02
4	79,2	1	567,66	20,38	0,93				1,22		9,04	77,80	11,02
5	130	1,01	44,50	1,60	0,93				1,22		9,04	77,80	11,02
6	84,6	1,01	612,16	21,98	0,93				1,22		9,04	77,80	11,02
7	15	70	18,76	1,04	Composizione del gas naturale come in Tabella 7.1								
8	156	68,60	14,18	0,79	Composizione del gas naturale come in Tabella 7.1								
9	15	70	4,58	0,25	Composizione del gas naturale come in Tabella 7.1								
10	640,6	1,13	21,94	1,22		18,58	1,69		0,42		79,13	0,19	
11	665,6	1,09	69,54	2,55				4,16	37,72	6,20	51,83	0,09	
12	79,2	1,06	69,54	2,55				4,16	37,72	6,20	51,83	0,09	
13	121,4	27	45,82	1,24				8,59	77,93	12,82	0,48	0,18	
14	25	110	38,23	0,87				0,90	98,80	0,30		0,00	
15	76,4	23,30	7,66	0,36				27,50	28,50	43,40		0,60	
16	136	27	21,82	1,15		61,18	5,47	8,59	10,30	13,56		0,81	
17	566	125,5	100,10	5,56							100,00		
18	566	34,20	106,40	5,91							100,00		
19	268	4	114,32	6,35							100,00		
20	139,4	1,15	17,36	0,96							100,00		

7.5 Soluzione criogenica con cicli frigoriferi

Questa sezione del lavoro consiste, in particolare, nel trovare una soluzione in grado di sostituire il ciclo che utilizza valvole di laminazione per la separazione. In sostanza si vuole trovare un sistema che sia in grado di separare la CO₂ dagli altri gas presenti allo scarico dell'anodo della cella, che riduca però le spese energetiche necessarie e mantenga le stesse efficienze di separazione. La richiesta energetica nell'impianto con valvole di laminazione è dovuta, quasi completamente, all'utilizzo di compressori che producono il flusso liquido di CO₂. In questo caso invece la richiesta si sposta sui compressori dei cicli frigoriferi che hanno il compito di liquefare l'anidride carbonica; quindi nell'impianto la sola richiesta energetica è dovuta alle pompe che portano il

flusso alla pressione necessaria per il trasporto e lo stoccaggio. Le basse temperature alle quali si riesce ad ottenere una buona separazione dell'anidride carbonica comportano l'obbligo di utilizzare sostanze diverse da quelle classiche che si trovano nella normale refrigerazione. Per il nostro caso, valutando le prestazioni ed i possibili campi di impiego, si è ritenuto opportuno utilizzare propano ed etano; il primo viene impiegato per temperature moderatamente basse mentre il secondo, in cascata, è impiegato fino alle temperature necessarie per la massima separazione.

La Figura 7.5 rappresenta il diagramma di stato della CO₂ e i vari punti dei cambiamenti di fase. Si vuole quindi valutare se sia meglio raffreddare il flusso tramite delle espansioni e poi comprimerlo fino a liquefarlo oppure raffreddarlo (ottenendo un flusso liquido) tramite cicli frigoriferi e quindi pomparlo. Si nota che la CO₂ può essere liquefatta se sottoposta ad alta pressione ma è necessario l'utilizzo di compressori interrefrigerati che mantengano il flusso ad una temperatura non superiore a 30°C. Se la temperatura risultasse più elevata, l'anidride carbonica si troverebbe ad essere nel suo stato supercritico: in questa situazione si modificano alcune proprietà del fluido che risultano essere in parte analoghe a quelle di un liquido e in parte a quelle di un gas, come ad esempio la densità (simile alla CO₂ liquida) oppure la viscosità (simile alla CO₂ gassosa).

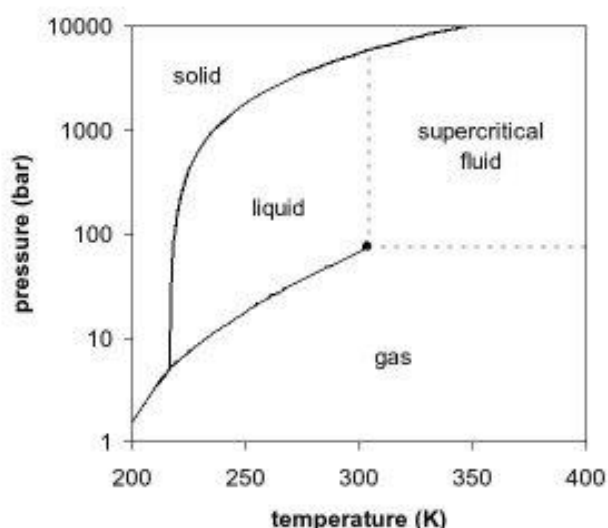


Figura 7.5 Diagramma di stato dell'anidride carbonica.

7.5.1 Descrizione impianto

La pressione utile per la condensazione a temperatura ambiente è poco al di sotto di 100 bar, quindi è chiaro che l'idea di utilizzare dei compressori per ottenere un salto di pressione così ampio comporti un alto consumo elettrico. La Figura 7.6 riporta l'impianto di separazione che è stato simulato nel nostro lavoro. Il flusso 1 in ingresso proviene, come nel caso di riferimento che utilizza le valvole di laminazione, dallo scarico anodico della cella; questo viene raffreddato nell'HRSG e quindi inviato all'isola di separazione. Il compressore (uguale in entrambi i casi) porta il gas ad una pressione⁸ adeguata sia per sopperire alle perdite nel passaggio attraverso gli scambiatori, sia per fornire un flusso di ricircolo alla turbina a gas concorde con la pressione di lavoro del combustore. Si ha poi un recuperatore che ha la duplice funzione di preriscaldare il combustibile ricircolato e di raffreddare i gas combusti in ingresso.

La corrente è soggetta poi ad un trattamento di depurazione dall'acqua, che viene condensata e separata tramite un glicole trietilenico essiccante oppure tramite setacci molecolari per evitare che possa ghiacciare all'interno degli scambiatori comportandone un malfunzionamento o, nel caso peggiore, anche la rottura.

Il flusso 3 entra nel primo di una serie di scambiatori multi flusso e viene raffreddato fino alla temperatura di -20°C senza l'ausilio di un ciclo frigorifero esterno ma solamente scambiando calore con i flussi freddi di CO_2 e di combustibile di ritorno dalla separazione. Lo scambiatore successivo (HE2) raffredda ancora una parte del flusso tramite la CO_2 liquida ed i gas combustibili mentre una frazione viene raffreddata tramite il primo e unico ciclo frigorifero a propano, che lavora a temperature maggiori rispetto al resto dell'impianto. Le due correnti vengono poi miscelate e danno origine al flusso 6 che si trova ad una temperatura di $-24,76^{\circ}\text{C}$. L'HE3 ha il compito di portare la corrente a determinate condizioni per cui è possibile effettuare la prima separazione; dalle analisi che abbiamo svolto è risultato utile ottenere un flusso ad una temperatura

⁸ La pressione a cui viene portato il flusso è 27 bar. Nel caso dotato di valvole di laminazione questa pressione è necessaria anche per le cadute di pressione che sono imposte dalle valvole di laminazione, oltre che per il corretto funzionamento del combustore. Nel caso in cui si utilizzassero cicli frigoriferi questa pressione può essere ridotta e quindi si potrebbe ottenere un risparmio ma si dovrebbe portare la CO_2 ad una temperatura più bassa per ottenere la condensazione. In questo caso aumenterebbero i consumi dei cicli frigoriferi e non si avrebbe, nel complesso, un vantaggio.

di -36°C . In queste condizioni il separatore posto all'uscita dello scambiatore è in grado di fornire una portata massica di CO_2 liquida che equivale a più del 65% di tutta la portata entrante nell'impianto. L'anidride carbonica condensata giunge in un mixer e quindi viene pompata alla pressione di 110 bar dalla pompa 2 e procede verso i primi due scambiatori prima di essere mandata allo stoccaggio. La frazione gassosa invece procede verso l'HE4 dove è presente il secondo ciclo frigorifero ad etano che porta il tutto ad una temperatura di -46°C con l'ausilio della corrente fredda di gas combustibili. L'ultimo ciclo frigorifero fornisce il definitivo salto di temperatura nello scambiatore HE5 in grado di far condensare la restante porzione di CO_2 ancora presente alla temperatura di -56°C e quindi ottenere il flusso ricco di H_2 e CO gassosi (11) da inviare al combustore della turbina a gas. La pompa 2 garantisce il salto di pressione perso nel passaggio all'interno degli ultimi due scambiatori e porta il flusso 20 alla stessa pressione del flusso 18. Abbiamo mantenuto una differenza di temperatura costante tra uno scambiatore e l'altro (10°C) in modo tale da ridurre le perdite dovute allo scambio termico e per minimizzare quindi le potenze impiegate nei compressori dei cicli frigoriferi.

Poiché si lavora con temperature criogeniche è possibile mantenere un ΔT di scambio termico tra i flussi abbastanza piccolo e nel nostro caso è stato assunto pari a 3°C per i cicli frigoriferi ad etano e di 5°C per il ciclo frigorifero a propano.

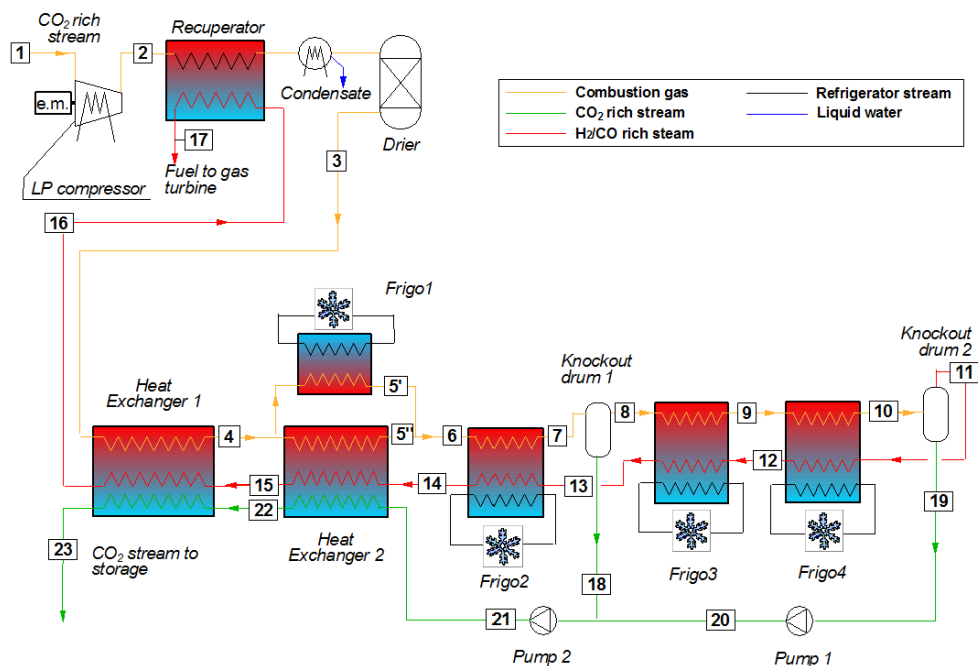


Figura 7.6 Impianto di separazione della CO₂ mediante cicli frigoriferi.

7.5.2 Descrizione ciclo frigorifero

Il funzionamento dell'impianto di separazione della CO₂ richiede l'estrazione di potenza termica a quattro differenti livelli di temperatura. Per effettuare il processo viene utilizzato un sistema di due cicli frigoriferi in cascata i quali utilizzano come fluidi di lavoro propano ed etano, che risultano essere i più adatti per le temperature e le pressioni alle quali è necessario operare; in particolare sono stati scelti questi due fluidi poiché sono in grado di effettuare i passaggi di stato alle temperature richieste a pressioni maggiori di quella atmosferica. Una pressione sub-atmosferica avrebbe comportato problemi di rientrate di aria nei circuiti dell'impianto.

Il ciclo "topping" lavora utilizzando propano tra le temperature di -30°C e quella dell'ambiente esterno. Si tratta di un ciclo bi-stadio che utilizza un separatore liquido/vapore alla pressione intermedia ottimizzata utilizzando la relazione:

$$p_{INT} = \sqrt{p_H \cdot p_L} \quad (7.1)$$

Dove il pedice “H” indica la pressione più alta mentre il pedice “L” quella più bassa. Si è scelta questa configurazione in modo tale da migliorare l’efficienza del ciclo rispetto ad un ciclo ad un solo stadio.

La temperatura di condensazione scelta è di 20°C a cui corrisponde una pressione di 8,36 bar. Il condensatore del ciclo a propano ha il compito di rilasciare in ambiente tutto il calore asportato al flusso di gas combusti sia dal ciclo a propano stesso che da quello ad etano sottoposto.

L’evaporatore opera alla temperatura di -30°C e ad una pressione di evaporazione pari a 1,68 bar. Come rappresentato in Figura 7.7 esso viene suddiviso in due sezioni distinte: la prima ha il compito di asportare il calore dal flusso 5’ di Figura 7.6 (il 75% della portata totale) mentre la seconda è accoppiata al condensatore del ciclo sottoposto; in questa sezione viene scambiato il 78% circa della potenza complessiva dell’evaporatore.

Per quanto riguarda il ciclo “bottoming” si è scelto di utilizzare etano il quale lavora tra le temperature di -20°C dell’unico condensatore e -59°C all’ultimo evaporatore (flusso 13 di Figura 7.7). Il ciclo è suddiviso in tre stadi nei quali sono presenti i tre evaporatori accoppiati agli scambiatori HE2, HE3 ed HE4 della Figura 7.6. I tre evaporatori lavorano a temperature di -59°C, -49°C (flusso 12) e -39°C (flusso 10) alle quali corrispondono rispettivamente pressioni di evaporazione di 3,9 bar, 5,7 bar e 8 bar. La pressione di condensazione risulta essere 13,4 bar.

Utilizzando le potenze scambiate risultanti dalla simulazione dell’impianto di separazione, effettuata con il software AspenPlus, è possibile calcolare la portata di refrigerante necessaria per il corretto funzionamento degli evaporatori. Anche in questa situazione si sono utilizzati dei separatori liquido/vapore per ottimizzare il ciclo frigorifero; a differenza del ciclo a propano il liquido in uscita dal separatore viene in parte inviato alla valvola di laminazione, che lo porta alla pressione dello stadio successivo e in parte all’evaporatore del medesimo stadio. Prima dell’ingresso nell’evaporatore la quota di refrigerante liquido separata viene miscelata con il vapore proveniente dal separatore. Il calcolo della portata di liquido necessario ad ogni evaporatore è stato calcolato numericamente tramite il software RefProp imponendo un bilancio di massa ed un bilancio di energia ad ogni scambiatore. Con riferimento alla Figura 7.7 i bilanci di massa risultano essere:

$$\dot{m}_6 = \dot{m}_V + \dot{m}_L \quad (7.2)$$

$$\dot{m}_4 = \dot{m}_V + \dot{m}_L \quad (7.3)$$

Mentre i bilanci di energia risultano essere:

$$\dot{Q}_{EVA3} = \dot{m}_6 \cdot (h_6 - h_{MISCELA2}) \quad (7.4)$$

$$\dot{Q}_{EVA2} = \dot{m}_4 \cdot (h_4 - h_{MISCELA1}) \quad (7.5)$$

Con:

$$h_{MISCELA} = \frac{\dot{m}_V \cdot h_V + \dot{m}_L \cdot h_L}{\dot{m}_V + \dot{m}_L} \quad (7.6)$$

Valutata per le condizioni dei flussi ai punti 10 e 10' e dei flussi ai punti 12 e 12'. Dei termini che compongono l'equazione (7.6) è incognita solamente la portata di liquido che giunge all'evaporatore poiché le condizioni di temperatura e pressioni sono fissate (e da queste è possibile determinare l'entalpia dei punti) ed è fissato il valore della portata di vapore che si genera nella valvola di laminazione. È sufficiente far variare la portata di liquido nell'equazione (7.6) in modo tale che sia soddisfatto il bilancio energetico delle equazioni (7.4) e (7.5).

Per i condensatori di entrambi i cicli è stato considerato un sottoraffreddamento di 5°C del flusso in uscita per evitare che alla valvola di laminazione giungano eventuali tracce di vapore. Per l'evaporatore del ciclo a propano e per l'evaporatore 1 del ciclo ad etano è stato utilizzato un surriscaldamento del vapore pari a 5°C per evitare che al compressore arrivi eventuale liquido non evaporato. Per gli altri due evaporatori del ciclo ad etano non è stato necessario imporre un surriscaldamento in quanto il fluido in uscita dallo scambiatore viene miscelato con il vapore surriscaldato proveniente dal compressore dello stadio inferiore garantendo così l'assenza di liquido all'ingresso del compressore successivo.

Per tutti gli scambiatori si è deciso di mantenere un ΔT minimo di 3°C che risulta ragionevole nelle applicazioni criogeniche di questo tipo.

Per i compressori si è assunto un rendimento isoentropico pari all'82% ed un rendimento organico/elettrico pari a 98%.

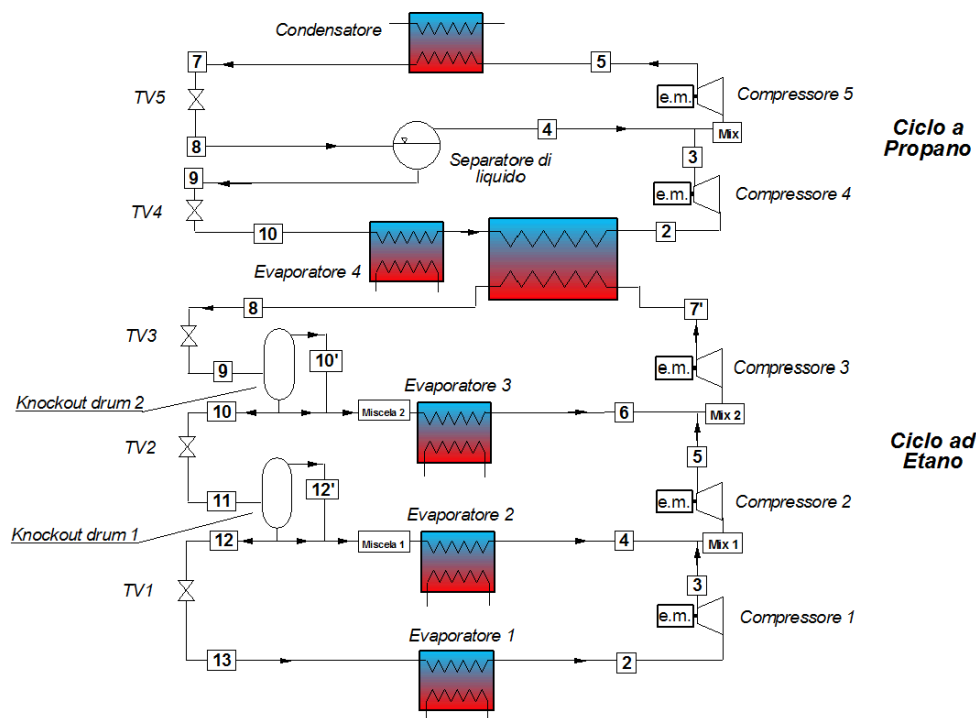


Figura 7.7 Rappresentazione dei cicli frigoriferi in cascata utilizzati nel processo criogenico.

7.5.3 Assunzioni

Le simulazioni per i bilanci di massa ed energia per il ciclo di potenza presentato sono state effettuate dal codice informatico GS e da sistemi a fuel cell sviluppati all'interno del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, il bilancio energetico della sezione di cattura criogenica della CO₂ e della sua compressione è stato invece simulato tramite ASPEN Plus il quale utilizza le equazioni di stato Peng – Robinson. Inoltre le proprietà dei fluidi frigoriferi (quali etano e propano) impiegati nelle simulazioni dei cicli, sono state determinate utilizzando in Excel il componente aggiuntivo RefProp.

Le principali assunzioni utilizzate nella simulazione sono riportate in Tabella 7.1. Nella valutazione delle performance dell'impianto è stato fatto riferimento allo "stato dell'arte" di un ciclo combinato a gas naturale basato sull'utilizzo di una turbina a gas di tipo 9FB della General Electric, che definisce inoltre la taglia dell'impianto e l'input di gas naturale necessario [22]. I parametri del modello sono stati calibrati in base ai dati di un reale ciclo combinato a gas naturale [23]. Se confrontato con il caso di riferimento, le condizioni operative

della turbina a gas nell'impianto NGCC + MCFC variano leggermente per due motivi:

- Il combustibile introdotto nella turbina a gas è una miscela di gas naturale e di combustibile ricircolato dal processo di separazione della CO₂. Il potere calorifico inferiore risultante del flusso che giunge al combustore risulta circa il 30% più basso del gas naturale a cui si fa riferimento. Il calcolo presuppone che un cambiamento del genere nel potere calorifico non influenzi le principali condizioni operative (rapporto di compressione, temperatura di ingresso in turbina, flusso all'ingresso del compressore) della turbina a gas rispetto al caso di riferimento. Si attende quindi un piccolo incremento della potenza erogata dalla turbina a gas per via dell'aumento della portata massica di combustibile.
- Si deve avere una pressione allo scarico della turbina più elevata per evitare una situazione di tipo sub – atmosferico all'interno della cella. Questa variazione non comporta grossi cambiamenti al funzionamento della turbina eccetto per un piccolo decremento della potenza generata come conseguenza della più alta pressione dei gas di scarico.

Le condizioni di ammissione in turbina e gli altri parametri del ciclo a vapore sottoposto sono mantenuti gli stessi per tutti gli impianti considerati, anche se nell'impianto dotato di cella a combustibile i gas di scarico sono disponibili ad una temperatura superiore all'ingresso dell'HRSG a causa del riscaldamento che si verifica nel lato anodico della cella e dell'ulteriore post – combustione.

7.5.4 Risultati

Secondo i calcoli effettuati con il sistema criogenico dotato di cicli frigoriferi si riesce a raggiungere una efficienza di separazione pari al 90,6%, di 1,3 punti percentuali maggiore del caso di riferimento e un flusso di CO₂ avente purezza pari a 98,8% (base molare), quindi sugli stessi valori del caso con valvole di laminazione. Il flusso di ricircolo al combustore (flusso 17) rappresenta circa il 33,5% della portata totale di combustibile alla turbina a gas (in termini di portata massica), mentre basandoci sul potere calorifico si ottiene circa il 10% di quello introdotto con il gas naturale. Il potere calorifico complessivo risulta essere 33.984 MJ/kg. Un ulteriore aspetto positivo riguarda la riduzione della potenza

elettrica richiesta dall'isola di separazione: si ottiene un decremento di circa il 12% rispetto all'impianto auto – refrigerato.

La Tabella 7.4 riporta le proprietà termodinamiche dei flussi circolanti nell'impianto di separazione mentre la Tabella 7.5 le proprietà dei flussi principali relativi all'impianto di potenza.

Tabella 7.4 Proprietà termodinamiche e composizioni chimiche dei flussi più rilevanti della sezione di separazione criogenica della CO₂ rappresentata in Figura 7.7.

	T [°C]	p [bar]	Frazione di vapore	\dot{m} [kg/s]	\dot{M} [kmol/s]	Concentrazione Molare [%]				
						CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂
1	30,00	1,03	1,000	46,70	1,283	8,268	75,075	12,348	4,124	0,176
2	121,40	27,00	1,000	45,85	1,236	8,591	77,931	12,818	0,477	0,183
3	32,88	26,20	1,000	45,74	1,230	8,632	78,304	12,879	0,000	0,184
4	-20,00	25,67	1,000	45,74	1,230	8,632	78,304	12,879	0,000	0,184
5'	-24,76	25,16	0,769	34,31	0,922	8,632	78,304	12,879	0,000	0,184
5''	-24,76	25,16	0,769	11,44	0,307	8,632	78,304	12,879	0,000	0,184
6	-24,76	25,16	0,769	45,74	1,230	8,632	78,304	12,879	0,000	0,184
7	-36,00	24,66	0,442	45,74	1,230	8,632	78,305	12,879	0,000	0,184
8	-36,00	24,66	1,000	15,71	0,543	18,520	52,328	28,758	0,000	0,394
9	-46,00	24,16	0,761	15,71	0,543	18,520	52,328	28,758	0,000	0,394
10	-56,00	23,68	0,639	15,71	0,543	18,520	52,328	28,758	0,000	0,394
11	-56,00	23,68	1,000	7,13	0,347	28,388	26,172	44,837	0,000	0,604
12	-49,00	23,21	1,000	7,13	0,347	28,388	26,172	44,837	0,000	0,604
13	-39,00	22,74	1,000	7,13	0,347	28,388	26,172	44,837	0,000	0,604
14	-27,72	22,29	1,000	7,13	0,347	28,388	26,172	44,837	0,000	0,604
15	-23,00	21,84	1,000	7,13	0,347	28,388	26,172	44,837	0,000	0,604
16	29,88	21,41	1,000	7,13	0,347	28,388	26,172	44,837	0,000	0,604
17	106,40	20,98	1,000	7,13	0,347	28,388	26,172	44,837	0,000	0,604
18	-36,00	24,66	0,000	30,04	0,687	0,808	98,859	0,315	0,000	0,018
19	-56,00	23,68	0,000	8,58	0,196	1,074	98,571	0,332	0,000	0,023
20	-55,93	25,00	0,000	8,58	0,196	1,074	98,571	0,332	0,000	0,023
21	-35,01	110,00	0,000	38,61	0,883	0,867	98,795	0,319	0,000	0,019
22	-23,00	107,80	0,000	38,61	0,883	0,867	98,795	0,319	0,000	0,019
23	2,30	107,80	0,000	38,61	0,883	0,867	98,795	0,319	0,000	0,019

Tabella 7.5 **Condizioni termodinamiche dei principali flussi dell'impianto riportato in Figura 7.1 dotato di sistema con cicli frigoriferi per la separazione.**

	T [°C]	p [bar]	\dot{m} [kg/s]	\dot{M} [kmol/s]	Concentrazione Molare [%]								
					Ar	CH4	C2+	CO	CO2	H2	H2O	N2	O2
1	15	1,01	637,90	22,11	0,92				0,03		1,03	77,28	20,73
2	626	1,05	659,17	23,15	0,88				4,52		8,57	73,85	12,18
3	665,1	1,03	612,05	21,98	0,93				1,19		9,03	77,80	11,05
4	79,3	1	568,00	20,39	0,93				1,19		9,03	77,80	11,05
5	130	1,01	44,05	1,58	0,93				1,19		9,03	77,80	11,05
6	84,6	1,01	612,05	21,98	0,93				1,19		9,03	77,80	11,05
7	15	70	18,70	1,04	Composizione del gas naturale come in Tabella 7.1								
8	156	68,6	14,17	0,79	Composizione del gas naturale come in Tabella 7.1								
9	15	70	4,53	0,25	Composizione del gas naturale come in Tabella 7.1								
10	640,1	1,13	21,72	1,21		18,58	1,69		0,42		79,13	0,19	
11	665,1	1,09	68,84	2,53				4,15	37,72	6,21	51,83	0,09	
12	79,3	1,06	68,84	2,53				4,15	37,72	6,21	51,83	0,09	
13	121,4	27	45,36	1,22				8,58	77,93	12,83	0,48	0,18	
14	1,83	108	38,76	0,89				0,87	98,79	0,32		0,02	
15	85	21	7,16	0,35				28,41	26,17	44,81		0,60	
16	136,7	27	21,23	1,13		61,98	5,64	8,61	9,34	13,62		0,82	
17	566,3	125,5	99,83	5,55							100,00		
18	566,4	34,2	106,18	5,90							100,00		
19	267,9	4	114,10	6,34							100,00		
20	139,4	1,15	17,19	0,96							100,00		

Possiamo a questo punto analizzare i diagrammi di scambio termico dei vari scambiatori utilizzati nel circuito. Per gli scambiatori multi – flusso si tratta sempre di diagrammi di scambio termico aggregati ottenuti utilizzando i valori forniti dal software AspenPlus. Lo scambio può avvenire tra i gas combustibili (flusso caldo) e i flussi di ritorno quali CO₂ e ricircolo (flussi freddi), oppure tra i gas combustibili (flusso caldo) e ricircolo (flusso freddo) affiancato dal ciclo frigorifero. È interessante notare che il flusso 4 riportato in Figura 7.6 viene suddiviso in due parti di cui il 25% della portata totale giunge nell'HE2 (11,44 kg/s) mentre il restante 75% (34,31 kg/s) giunge al ciclo frigorifero a propano. Questa separazione viene fatta appositamente per evitare che all'interno dell'HE2 avvenga un eccessivo riscaldamento del flusso di ritorno con conseguenti problemi all'interno dello scambiatore. La frazione inviata allo

scambiatore è stata scelta proprio per evitare questo problema: in questo modo una parte della portata massica viene raffreddata dai flussi di ritorno (14 e 21) così che tutto il carico termico non vada a gravare sul ciclo frigorifero. In uscita dallo scambiatore si raggiunge la stessa temperatura che si ha all'uscita del ciclo frigorifero e le due correnti vengono miscelate dando origine al flusso 6. Gli scambiatori successivi sono tutti di tipo multi – flusso con i gas combusti che scambiano parte del calore con il flusso di ricircolo al combustore e la restante parte con i cicli frigoriferi ad etano.

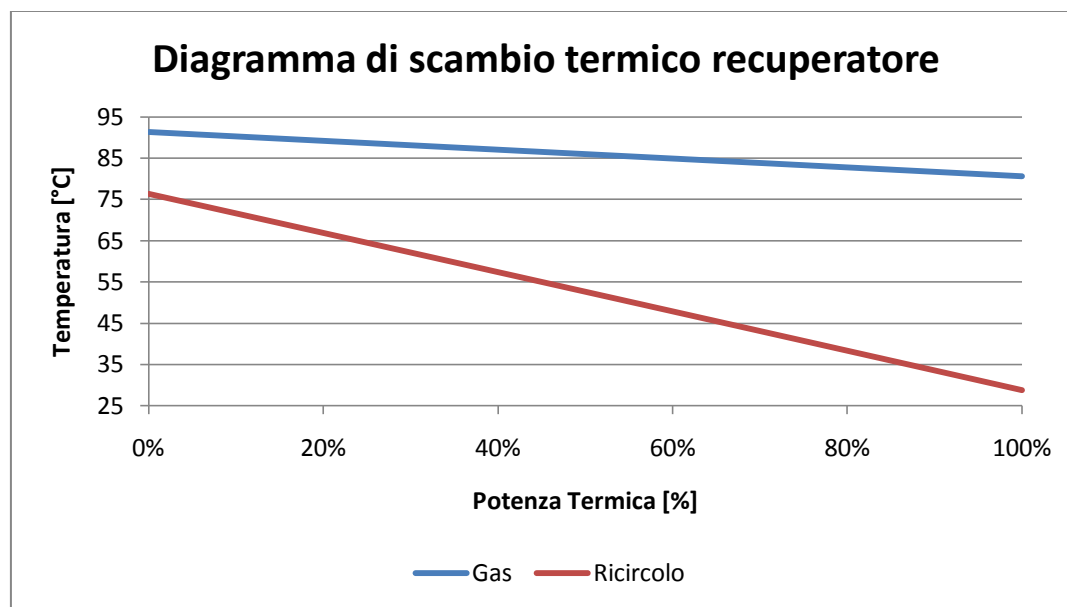


Figura 7.8 Diagramma di scambio termico recuperatore.

Lo scambio termico effettuato al recuperatore ha in sostanza il compito di preriscaldare i gas combustibili di ricircolo che vengono inviati al combustore della turbina. Il flusso di gas combusti viene in ogni caso raffreddato a temperatura prossima a quella ambiente da dei coolers aggiuntivi. Dalla Figura 7.9 si vede infatti che i gas combusti entrano nel primo scambiatore ad una temperatura di 30°C: questo giustifica il salto di temperatura nel diagramma cumulativo di scambio termico. Nel primo scambiatore i gas combusti subiscono un primo raffreddamento senza alcun tipo condensazione. Si riesce a portare il flusso a -20°C senza particolari problemi, mantenendo anche le curve di raffreddamento/riscaldamento molto vicine in modo da minimizzare le perdite dovute alla produzione di entropia. Si nota una variazione di pendenza della

curva di scambio per via della presenza dei gas di ricircolo che si riscaldano maggiormente.

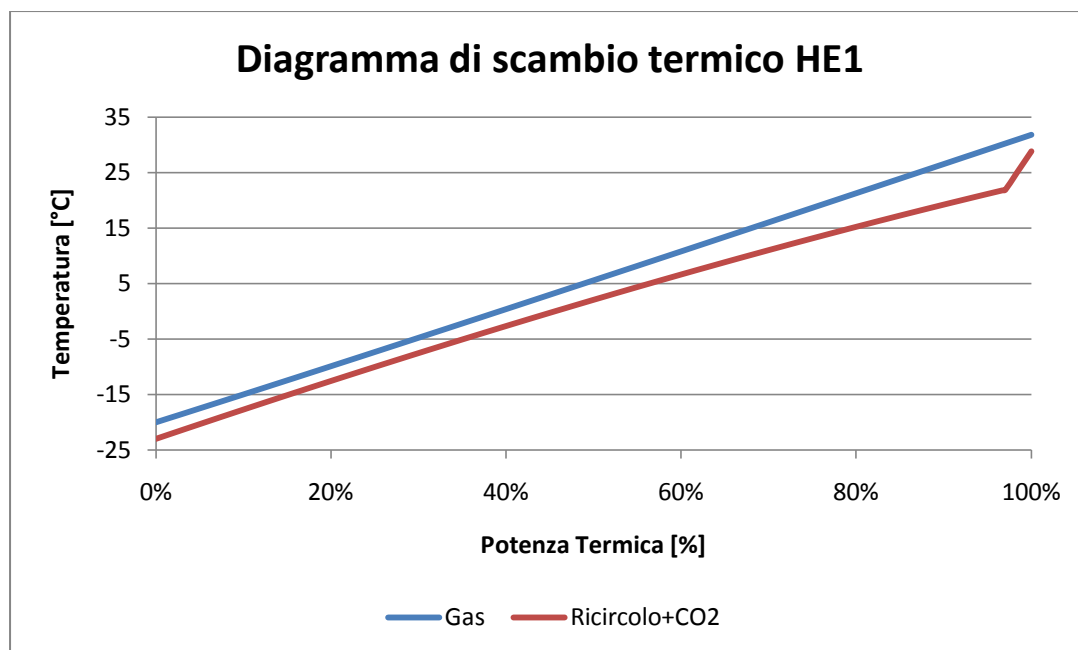


Figura 7.9 Diagramma di scambio termico Heat Exchanger 1.

Nel secondo scambiatore, come già descritto in precedenza, non giunge tutto il flusso ma solo il 25% di quello complessivo. La maggior parte della potenza asportata al flusso di gas è quindi a carico del ciclo frigorifero. La separazione viene effettuata per evitare che il flusso di ricircolo subisca un riscaldamento troppo elevato. In questa situazione la curva di scambio termico in Figura 7.10 risulterebbe spostata più in alto e quindi andrebbe ad incrociare quella di raffreddamento del gas. Questo succede poiché si ha l'inizio della condensazione della CO₂ (a circa -21°C)⁹, come è visibile dal “gomito” che forma la curva, e quindi la presenza di calore latente. Se la corrente fosse composta da un flusso puro di anidride carbonica la curva di condensazione sarebbe orizzontale ma poiché si ha anche la presenza di CO e H₂ si ottiene l'andamento riportato in figura.

⁹ Questo alla pressione di circa 27 bar alla quale si trova il flusso. Se avessimo a disposizione anidride carbonica a pressione inferiore anche la temperatura di condensazione sarebbe inferiore come dimostra la Figura 7.5.

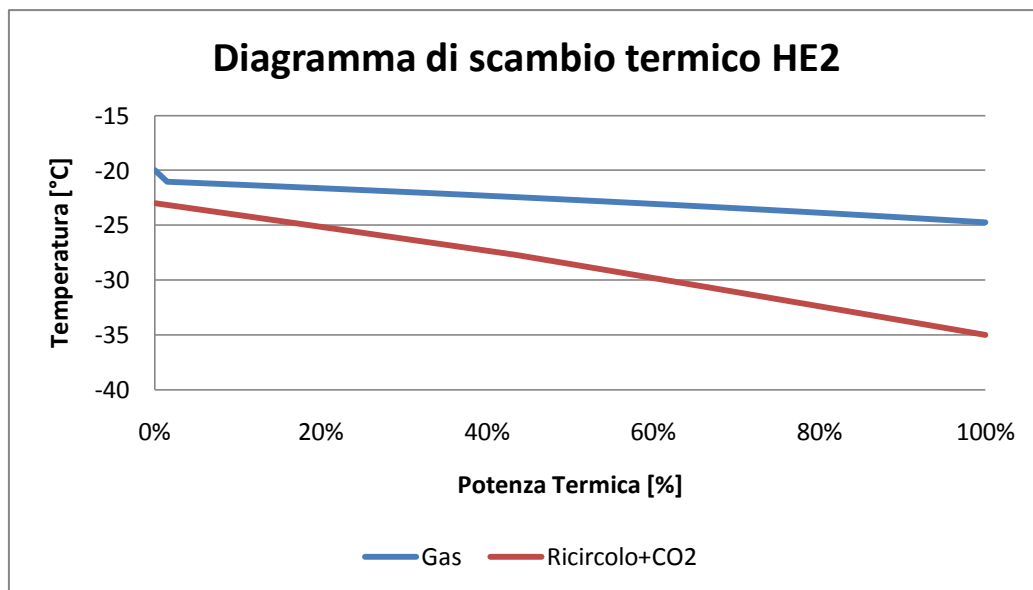


Figura 7.10 Diagramma di scambio termico Heat Exchanger 2.

Vale lo stesso ragionamento per la restante parte dei gas combustibili raffreddata mediante il ciclo frigorifero. In questo caso, per il propano, si ottiene una curva orizzontale poiché lo scambiatore funge da evaporatore per il ciclo frigorifero. Si è mantenuto un ΔT di 5°C tra l'ingresso del fluido frigorifero e l'uscita dei gas (ovvero il propano evapora a -30°C) poiché, come rappresentato dalla Figura 7.7, il propano deve fungere anche da condensatore per l'etano del ciclo sottoposto che condensa a -20°C . Per via del surriscaldamento e sottoraffreddamento presente di norma negli scambiatori dei cicli frigoriferi, abbiamo deciso di mantenere un ΔT di 10°C tra i due flussi.

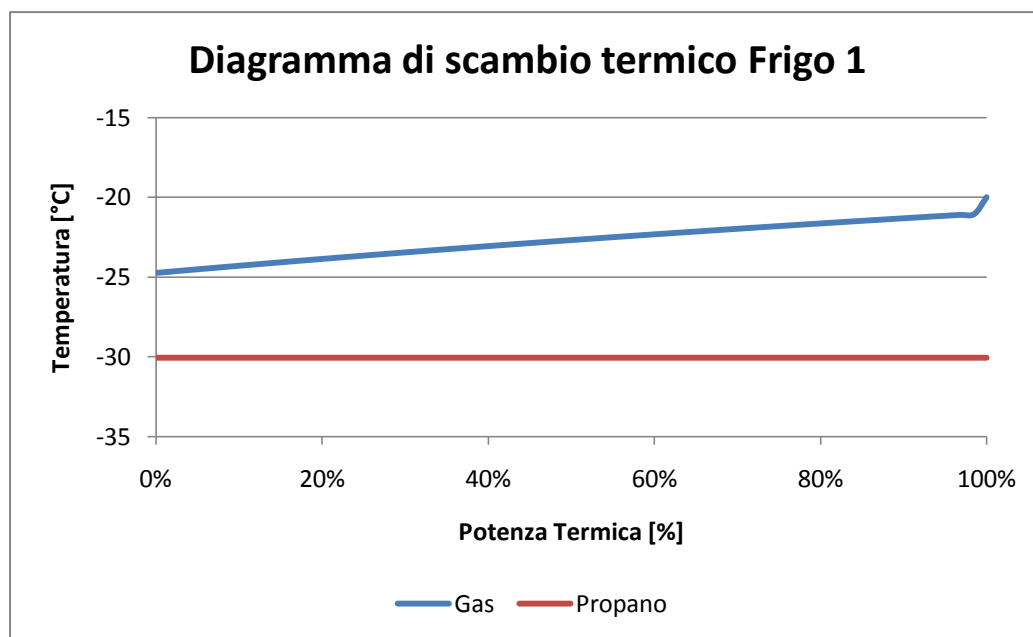


Figura 7.11 Diagramma di scambio termico frigorifero a propano.

La Figura 7.12 riporta quello che succede nel terzo scambiatore, nel quale si ha il passaggio del flusso di gas combusto che si raffreddano ulteriormente grazie al primo dei tre cicli frigoriferi ad etano e, per una piccola parte, grazie al contributo dei gas di ricircolo. I gas combusto vengono portati ad una temperatura di -36°C , mantenendo un ΔT di scambio con l'etano di 3°C : si nota che la potenza termica scambiata in questa fase è molto superiore rispetto alle altre e dal diagramma riportato in Figura 7.15 si può facilmente vedere che rappresenta più del 30% di tutta la potenza scambiata nel circuito. A questo si può quindi collegare il fatto che si ha la presenza di una notevole quantità di anidride carbonica condensata ed è possibile pensare ad una prima separazione all'uscita dello scambiatore. Infatti dai dati riportati in Tabella 7.4 la frazione di vapore, a questa temperatura e pressione, risulta essere il 44,3%. All'uscita dello scambiatore viene quindi inserita una batteria di separazione la quale è in grado di separare il 77,8% (su base massica) di tutta la CO_2 separata nell'impianto. In questo modo si riducono drasticamente le potenze termiche scambiate negli ultimi due cicli di raffreddamento (-46°C e -56°C) e di conseguenza anche le portate di refrigerante necessarie, con un notevole risparmio di energia elettrica impiegata dai compressori dei cicli frigoriferi.

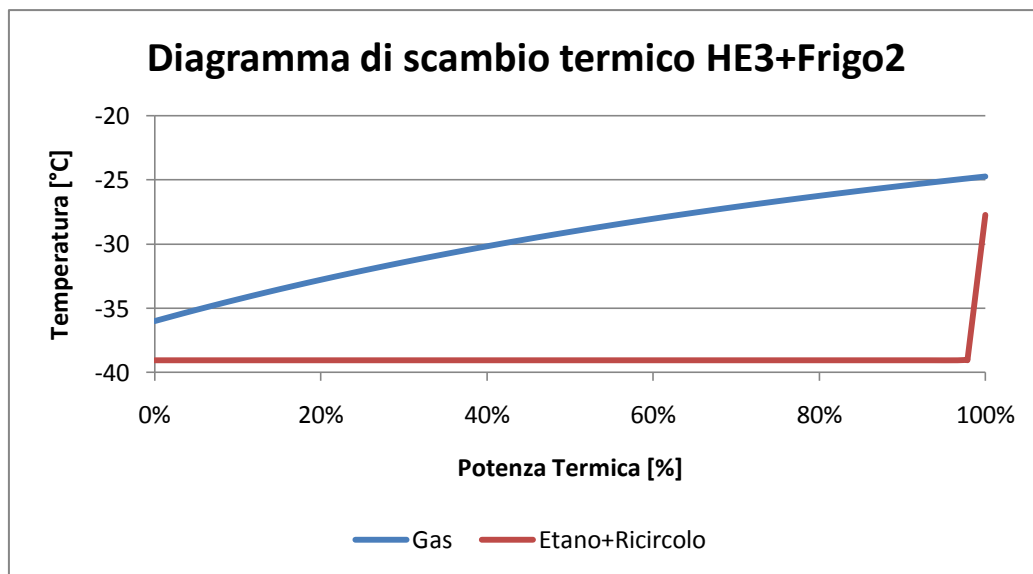


Figura 7.12 Diagramma di scambio termico Heat Exchanger 3 e frigorifero ad etano.

I diagrammi di scambio termico degli ultimi due scambiatori sono in sostanza uguali a quello appena descritto; la somma delle potenze scambiate è circa pari alla metà di quella ottenuta nell'HE3. Si ha la condensazione della restante parte di CO₂ grazie agli altri due frigoriferi e al flusso di ricircolo dei gas combustibili.

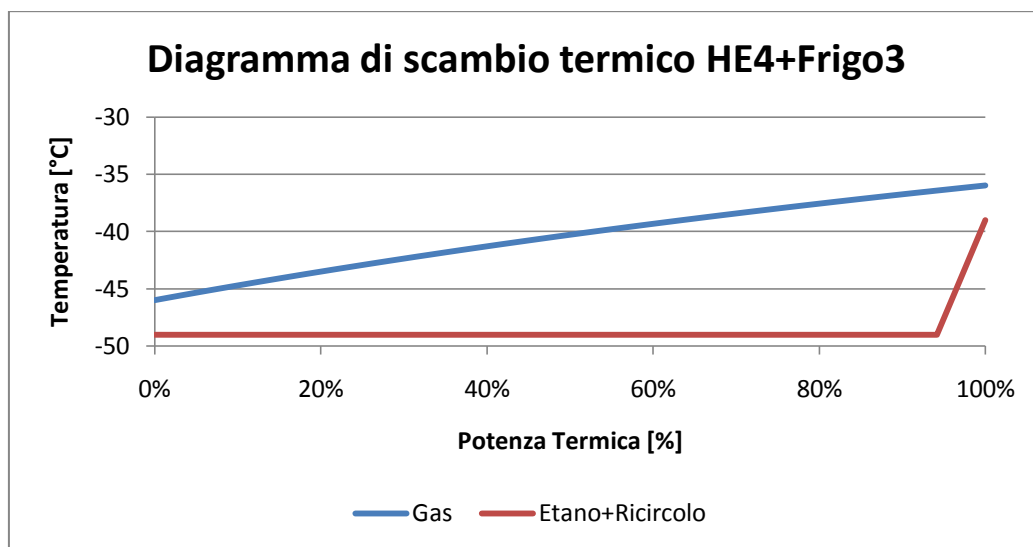


Figura 7.13 Diagramma di scambio termico Heat Exchanger 4 e frigorifero ad etano.

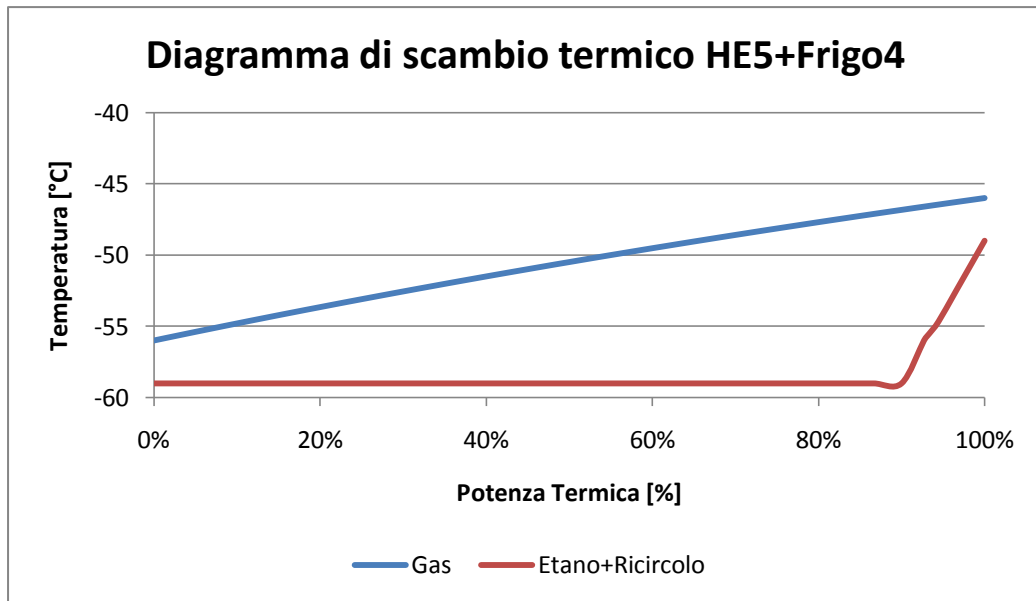


Figura 7.14 Diagramma di scambio termico Heat Exchanger 5 e frigorifero ad etano.

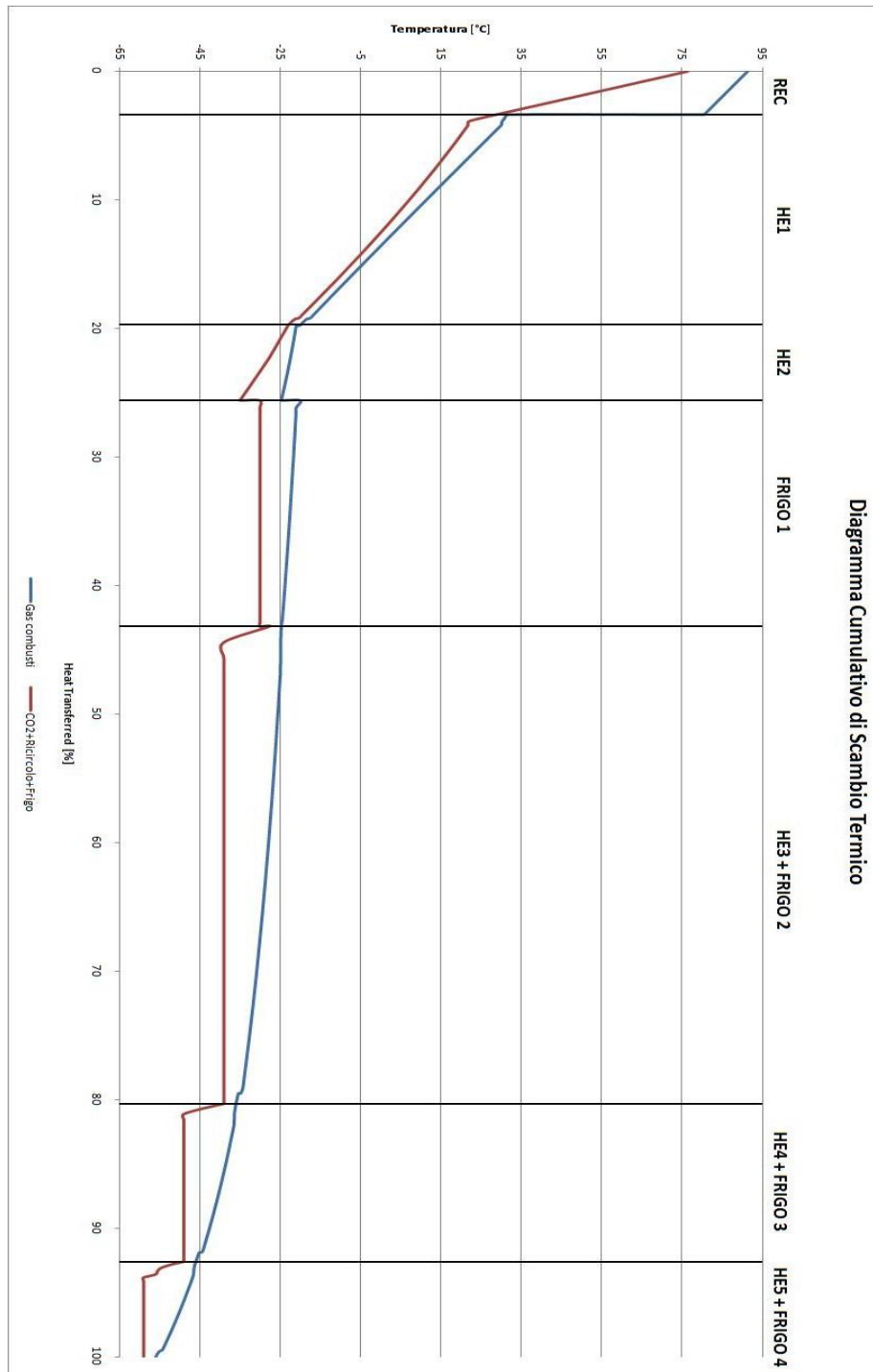


Figura 7.15 Diagramma cumulativo della potenza scambiata dai flussi all'interno del sistema. La linea blu rappresenta il flusso dei gas combusti provenienti dal ciclo a recupero, la linea rossa comprende la corrente di CO₂ liquida, i gas combustibili di ricircolo e i cicli frigoriferi.

7.5.5 Analisi di sensibilità

Le prestazioni del sistema di separazione variano in funzione di diversi parametri operativi quali ad esempio la concentrazione di anidride carbonica nel flusso di ingresso, la pressione operativa, la temperatura alla quale viene effettuato il primo flash, i ΔT minimi negli scambiatori o ancora il salto di temperatura imposto dai cicli frigoriferi e la temperatura minima di separazione. Si è deciso di valutare la variazione delle prestazioni in funzione di due parametri, che a nostro parere ci sono sembrati più significativi di altri. In particolare abbiamo effettuato delle analisi di sensibilità variando¹⁰:

- La concentrazione di CO₂ in ingresso al sistema.
- La temperatura di separazione del primo flash.

Non è opportuno eseguire una analisi di questo tipo per gli altri parametri in quanto alcuni di questi sono già valori che rappresentano lo stato dell'arte della tecnologia (es. ΔT minimi negli scambiatori), altri sono vincolati da limiti fisici (temperatura minima di separazione), altri ancora comporterebbero profonde modifiche alla configurazione dell'impianto; Ad esempio sarebbe possibile suddividere il salto di temperatura del flusso in uscita dallo scambiatore HE2 su più di tre livelli, in modo da ridurre le perdite entropiche del sistema, migliorandone il rendimento, tuttavia la maggiore complicazione impiantistica di tale soluzione ne sconsiglia l'applicazione.

Per valutare le variazioni nelle prestazioni in funzione dei due parametri scelti si è opportuno considerare tre indici:

- L'efficienza di separazione della CO₂ valutata come rapporto tra la portata di anidride carbonica inviata allo stoccaggio e la portata in ingresso con il flusso di gas.
- La potenza elettrica richiesta dal sistema di separazione per il funzionamento del ciclo frigorifero e per il pompaggio della CO₂ fino alla pressione richiesta per lo stoccaggio P_{elF} .
- La potenziale riduzione di potenza elettrica P_{elS} complessiva dell'impianto, dovuta alla mancata separazione di parte del contenuto di

¹⁰ L'analisi è stata effettuata per l'impianto di separazione criogenica con cicli frigoriferi applicato all'impianto base, senza ricircolo né di gas combusti al compressore, né di gas combustibili all'anodo. L'analisi è tuttavia valida anche per le altre tipologie di impianto.

CO e H₂, i quali potrebbero essere utilizzati come combustibile e invece vengono inviati allo stoccaggio. È possibile calcolare questo parametro conoscendo la composizione della portata di gas inviati allo stoccaggio:

$$P_{elS} = (\dot{m}_{CO} \cdot LHV_{CO} + \dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}) \cdot \eta_{el}^{11} \quad (7.7)$$

Oltre ai tre parametri sopracitati se ne può considerare un quarto che raggruppa in un unico indice tutte le caratteristiche dei primi tre. Si tratta di una potenza specifica per la cattura (PSC) calcolata come somma delle due potenze precedenti in funzione della portata di CO₂ catturata:

$$PSC = \frac{P_{elF} + P_{elS}}{\dot{m}_{CO_2}} \quad (7.8)$$

Risulta chiaro che a una maggiore efficienza di cattura si lega una maggiore portata di anidride carbonica catturata e una maggiore potenza disponibile per l'impianto a scapito di una maggiore richiesta di potenza elettrica dell'impianto di separazione; viceversa una minore efficienza, e quindi una minore portata di CO₂, comporta minori spese energetiche per l'impianto di separazione ma anche una minore potenza disponibile per la turbina a causa della mancata separazione dei gas combustibili.

7.5.5.1 Variazione della concentrazione di CO₂

Il sistema di separazione deve essere in grado di funzionare anche variando la concentrazione di anidride carbonica in ingresso, in modo tale che esso possa essere applicato all'impianto complessivo nelle varie configurazioni che comportano una variazione, seppur minima, di tale parametro operativo.

Inoltre la concentrazione di CO₂ può variare anche in funzione di altre condizioni operative, ad esempio una variazione del fattore di utilizzo dell'aria o del combustibile nella cella comporta una differente concentrazione di gas inviati all'isola di separazione.

Nei seguenti grafici sono riportati i risultati dell'analisi. Partendo da un valore base di concentrazione pari al 78% si è variato tale valore in un campo di circa il 10%, entro il quale non sono necessarie modifiche ai parametri operativi e alla configurazione d'impianto. Al di fuori di questo campo, seppure l'impianto sarebbe in grado di funzionare correttamente, a causa del problema di incrocio

¹¹ LHV di riferimento 10,103 MJ/kg per il CO e di 119,954 MJ/kg per l'H₂. $\eta_{el}=60\%$.

dei flussi caldi e freddi all'interno degli scambiatori sarebbe necessario modificare alcuni parametri, falsando così i risultati dell'analisi.

È possibile notare come la maggiore efficienza di cattura si raggiunga per una concentrazione di circa l'81% oltre la quale decresce rapidamente, la minore potenza persa sarebbe intorno al 78% di concentrazione e la potenza elettrica richiesta andrebbe a crescere fino all'intorno del 81% per poi crescere a causa della riduzione di efficienza.

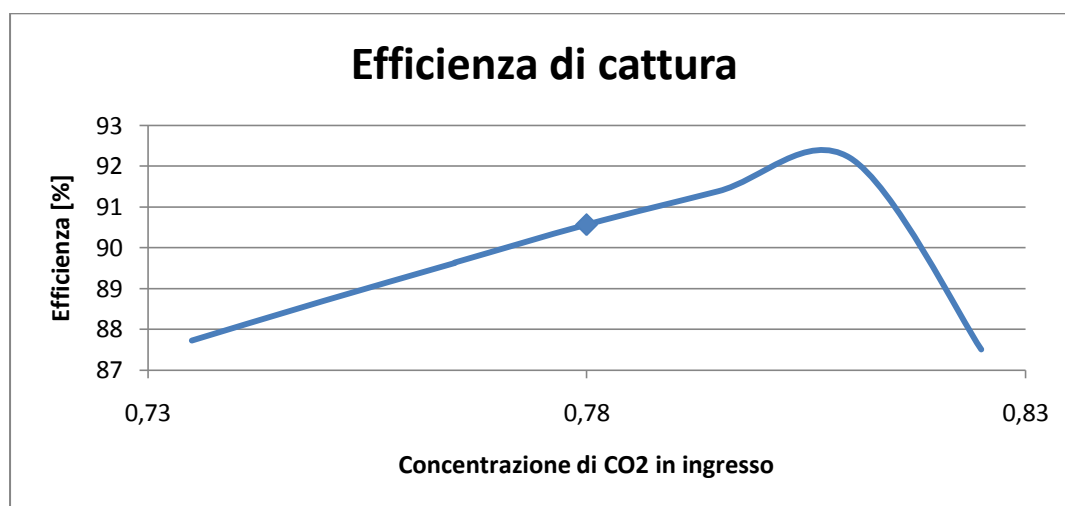


Figura 7.16 Variazione dell'efficienza di cattura in funzione della concentrazione di CO₂.

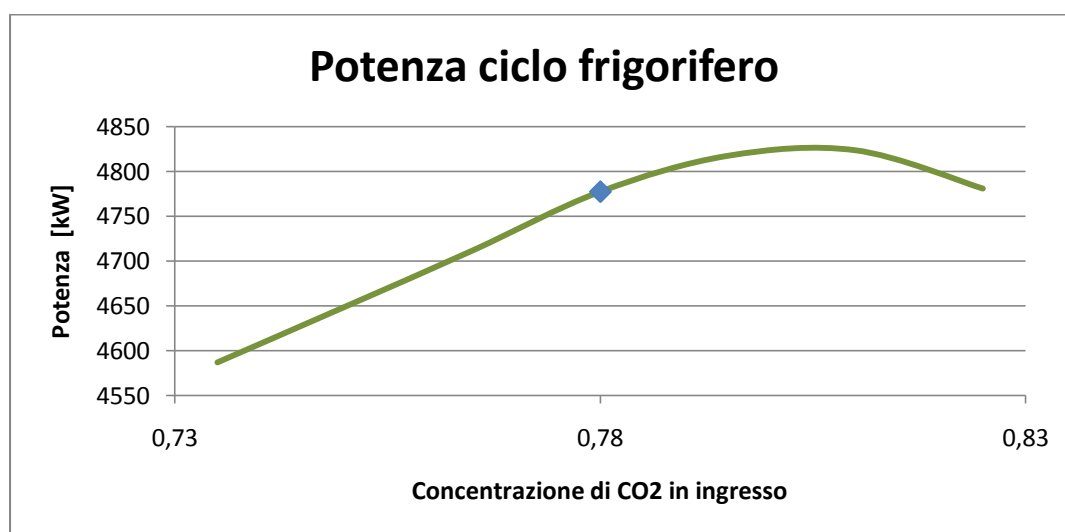


Figura 7.17 Variazione della potenza richiesta dal ciclo frigorifero in funzione della concentrazione di CO₂.

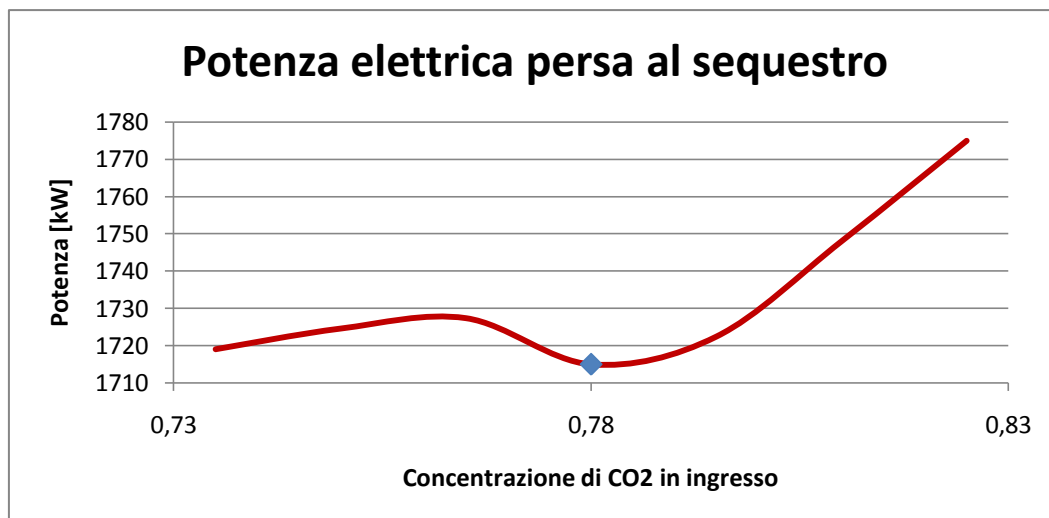


Figura 7.18 Variazione della potenza persa per la mancata separazione dei gas combustibili in funzione della concentrazione di CO₂.

La potenza specifica per la cattura oscilla tra un minimo di 175 kW/ (kg/s) e una massimo di 185 kW/ (kg/s) con una variazione che non supera mai il 3% rispetto al caso di base.

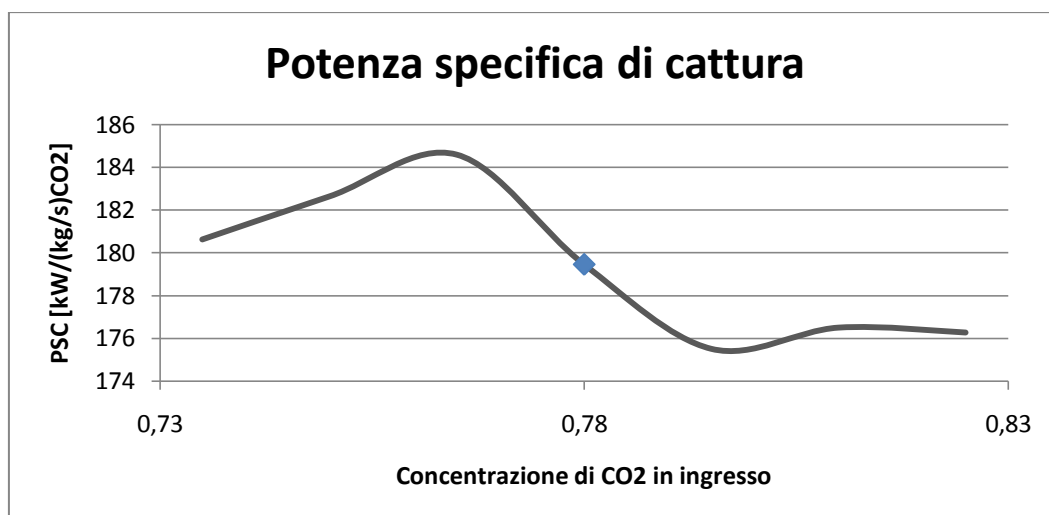


Figura 7.19 Variazione della potenza specifica di cattura in funzione della concentrazione di CO₂.

7.5.5.2 Variazione della temperatura di primo flash

La temperatura alla quale viene effettuato il primo flash è di grande importanza in quanto da essa dipende direttamente sia l'efficienza di cattura sia la potenza consumata dal ciclo. Nelle condizioni base all'uscita dello scambiatore HE3 il fluido si trova a una temperatura di -36°C ed è in parte in fase liquida (55%) e in parte in fase gassosa (45%). Riducendo la temperatura oltre i -36°C si riduce la portata in ingresso ai frigoriferi HE4 e HE5, riducendone quindi la potenza, ma aumenta la potenza termica da asportare nel frigorifero HE3; si separa però più efficacemente la CO_2 dal flusso di gas aumentando quindi l'efficienza di separazione e la potenza disponibile nei gas di ritorno alla turbina. Si ottiene un effetto opposto aumentando la temperatura di primo flash.

Si è variato la temperatura tra -28°C , oltre i quali risulta praticamente inutile lo scambiatore HE3 e -44°C , in un range quindi di 16°C .

Come preventivato l'efficienza di cattura cresce al diminuire della temperatura ma risulta sostanzialmente costante variando non più dello 0,05%. La potenza elettrica richiesta dall'impianto frigorifero ha un minimo per una temperatura di primo flash di -33°C . La potenza persa risulta crescente, in maniera inaspettata, riducendo la temperatura; evidentemente una maggiore quantità di CO_2 viene catturata ma con una separazione da CO e H_2 meno efficace.

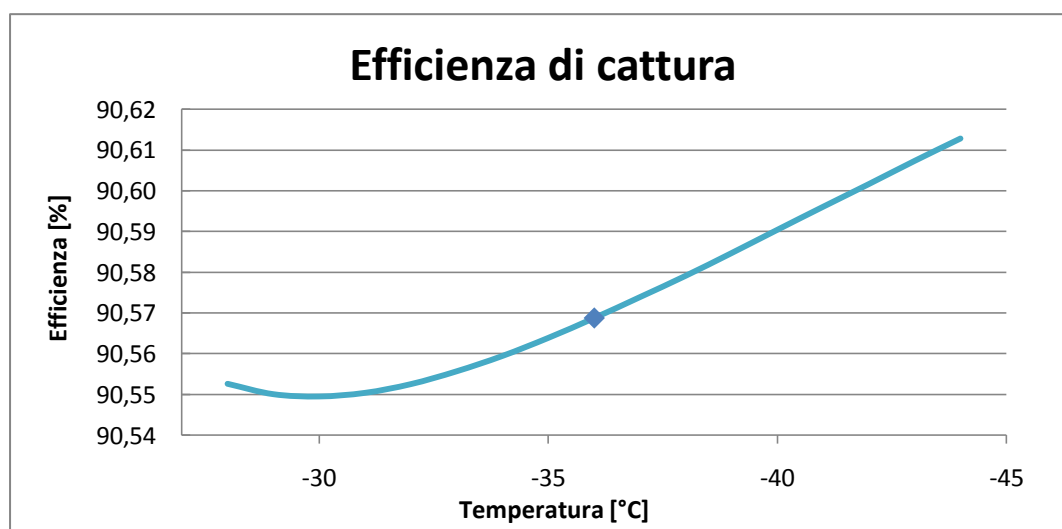


Figura 7.20 Variazione dell'efficienza di cattura in funzione della temperatura di primo flash.

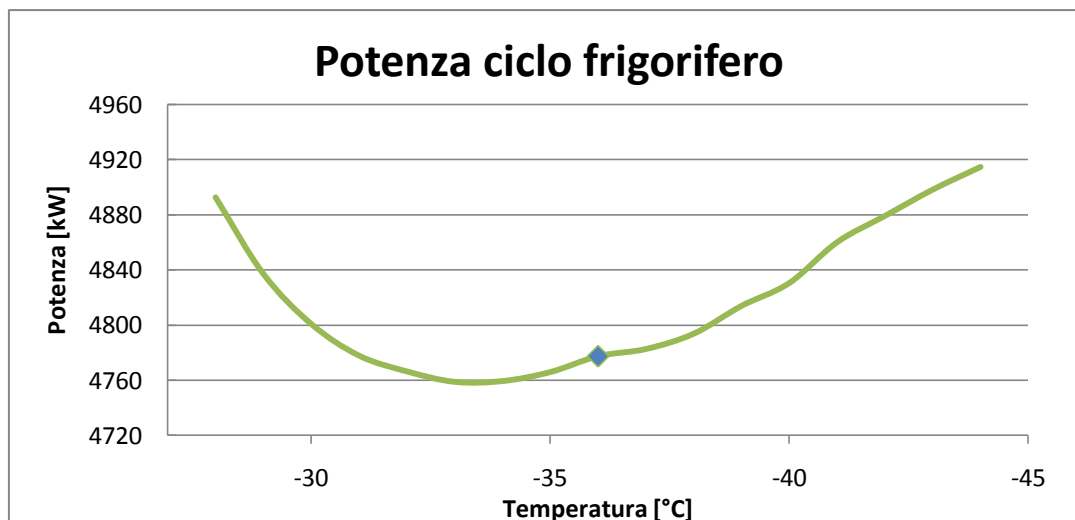


Figura 7.21 Variazione della potenza richiesta dal ciclo frigorifero in funzione della temperatura di primo flash.

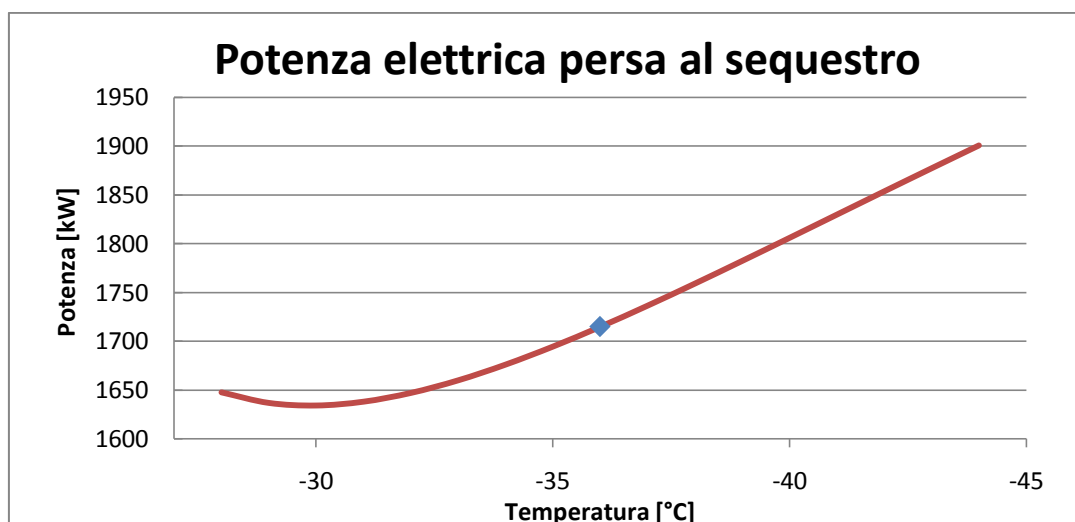


Figura 7.22 Variazione della potenza persa per la mancata separazione dei gas combustibili in funzione della temperatura di primo flash.

La potenza specifica per la cattura, all'interno del campo analizzato, ha un minimo ottimale per una temperatura di primo flash di circa -32°C alla quale corrisponde un valore di $177,5 \text{ kW}/(\text{kg}/\text{s})$ e un massimo di $187,6 \text{ kW}/(\text{kg}/\text{s})$ per una temperatura di -44°C ; risulta crescente riducendo la temperatura rispetto al caso base, mentre non varia in maniera significativa aumentandola (-1,1%).

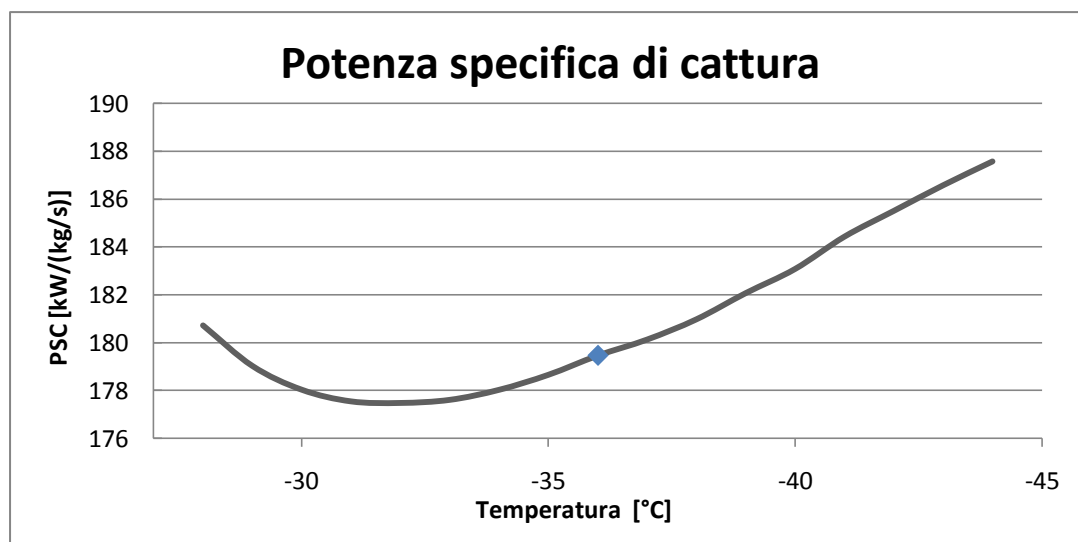


Figura 7.23 Variazione della potenza specifica di cattura in funzione della temperatura di primo flash.

7.5.6 Confronto tra le soluzioni criogeniche

L'obiettivo del nostro lavoro, come già descritto nei paragrafi precedenti, ha il compito di valutare principalmente se la soluzione criogenica dotata di cicli frigoriferi sia migliore di quella dotata di valvole di laminazione, sia dal punto di vista dell'isola di separazione in termini di efficienza di separazione e di consumo energetico, sia rispetto ad una visione globale di impianto in termini di efficienza del ciclo. In questa sezione verranno riportati solamente i valori ottenuti dalle simulazioni effettuate sull'impianto criogenico tramite i software AspenPlus e RefProp; l'integrazione con l'impianto di potenza verrà poi valutata nel capitolo 9.

Per un confronto rigoroso tra i due impianti è necessario che la portata alimentata, le concentrazioni e le condizioni fisiche siano le medesime per entrambi. In questo modo è possibile valutare le prestazioni del solo impianto di separazione senza che esse vengano influenzate dalle condizioni operative dell'impianto di potenza. A questo proposito abbiamo utilizzato come input un flusso avente le proprietà termodinamiche e le concentrazioni riportate nella tabella successiva che rappresentano le tipiche condizioni in uscita dall'anodo per impianti a ciclo combinato dotati di cella a combustibile MCFC:

Tabella 7.6 Condizioni termodinamiche e concentrazioni molari del flusso di riferimento.

Pressione	bar	27
Temperatura	°C	100
Portata	kg/s	46
Concentrazioni molari		
CO	%	8,609
CO2	%	78,019
H2	%	12,826
H2O	%	0,363
N2	%	0,183

L'efficienza di separazione viene ricavata come rapporto tra la portata molare di CO₂ separata ed inviata allo stoccaggio rispetto a quella entrante nell'impianto con i gas combust. Il risparmio energetico viene invece determinato confrontando la potenza elettrica complessiva impiegata nel sistema con frigoriferi rispetto al caso di riferimento (con valvole di laminazione) utilizzando la relazione:

$$RE\% = \frac{W_{Rif} - W_{Frigo}}{W_{Rif}} \quad (7.9)$$

Dalla Tabella 7.7 si può osservare il miglioramento introdotto con l'utilizzo dei cicli frigoriferi: oltre ad ottenere una riduzione della potenza impiegata del 12% si ha anche un miglioramento dell'efficienza di separazione di 1,2 punti percentuali rispetto al sistema di riferimento.

Tabella 7.7 Confronto tra impianto dotato di cicli frigoriferi per la separazione criogenica rispetto a quello dotato di valvole di laminazione a parità di condizioni del flusso in ingresso.

		Valvole di laminazione	Cicli frigoriferi
Potenza compressori CO2	kW	5869,6	-
Potenza pompe CO2	kW	104,2	419,9
Potenza compressori cicli frigoriferi	kW	-	4837,5
Potenza totale	kW	5973,8	5257,4
Efficienza di separazione	%	89,37	90,57
Risparmio energetico	%	-	12%

8 Sistema di separazione con membrane WGS

8.1 Applicazione della membrana all'impianto

Come già accennato è possibile utilizzare una membrana per la separazione dell'idrogeno a valle del processo di combustione per recuperare la parte di combustibile che non è stata convertita.

L'impianto a cui viene applicata la membrana è sostanzialmente analogo ai precedenti descritti, si tratta di un ciclo combinato integrato con una batteria di celle a combustibile a carbonati fusi che permettono di ottenere un flusso di gas ad alta concentrazione di CO₂ all'uscita dell'anodo. Il ciclo di potenza resta invariato, in questo caso a essere modificato è il sistema di separazione dei gas combustibili dalla anidride carbonica.

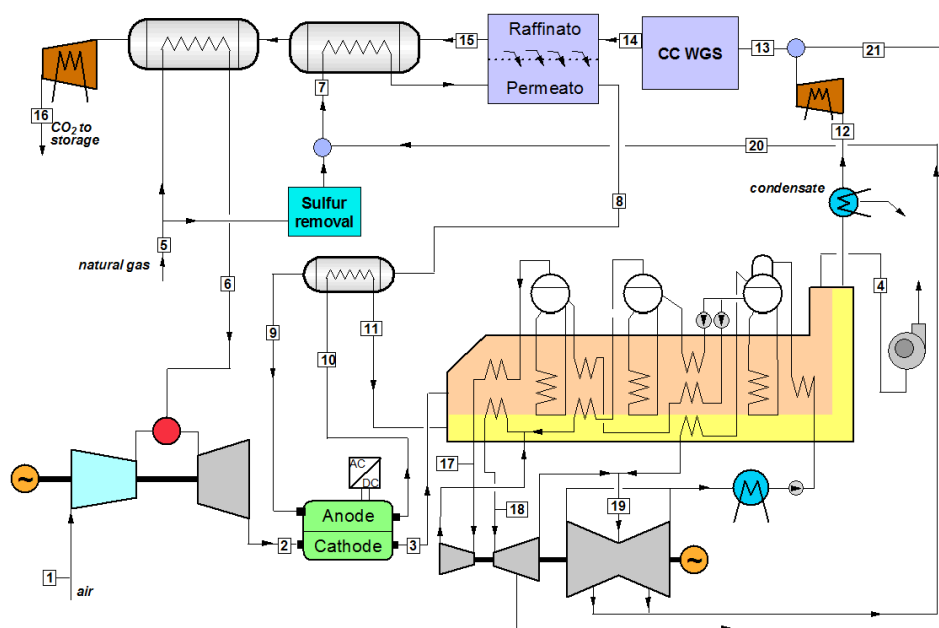


Figura 8.1 Schema di impianto con membrana.

L'isola di separazione è stata sostituita da due componenti:

- Il primo è un reattore di shift.
- Il secondo è una membrana al Palladio – Argento.

Il flusso in uscita dall'anodo ricco di CO₂ dopo essere stato raffreddato nella caldaia a recupero viene ulteriormente raffreddato per poter eliminare l'acqua presente nel flusso che viene separata per condensazione (flusso 12).

Il flusso ricco di anidride carbonica si trova a questo punto a bassa temperatura e a pressione ambiente; come ampiamente discusso in precedenza, la driving force che permette la separazione dell'idrogeno è la differente pressione parziale dello stesso all'interno della membrana tra il lato da raffinare e lo sweep gas. È necessario perciò che la pressione del flusso 12 venga innalzata fino a una pressione opportuna che risulta essere di 35 bar; per poter raggiungere questa pressione si utilizza un compressore interrefrigerato a due stadi di compressione: il primo stadio è interrefrigerato e viene asportata una opportuna quantità di calore mentre il secondo stadio è di sola compressione. La scelta di utilizzare questo particolare compressore permette di ottenere un flusso di uscita che ha caratteristiche adeguate per la separazione, sia di pressione sia di temperatura. Le membrane al palladio infatti, come discusso nel paragrafo 4.2, hanno una permeabilità crescente con la temperatura e in particolare le membrane al palladio – argento richiedono delle temperature operative che si attestano tra i 300° C e i 400° C. La temperatura di scarico dal compressore in questo caso è impostata a 330°C e tale scelta risulterà più chiara in seguito.

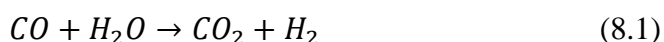
A questo punto il flusso di gas si trova a 330°C e 35 bar e le concentrazioni molari dei gas al suo interno sono riportate nella tabella successiva.

Tabella 8.1 **Concentrazioni molari allo scarico del compressore.**

	Concentrazione Molare [%]
CO	7,567
CO₂	76,020
H₂	14,525
H₂O	1,746
N₂	0,142

Il flusso di gas contiene una significativa quota di monossido di carbonio che assieme all'idrogeno può essere recuperato, non esistono tuttavia membrane in grado di separare selettivamente il CO è perciò opportuno inserire a monte della membrana di separazione un reattore di shift.

Tramite la reazione di water gas shift è possibile riallocare il potere calorifico associato al CO ottenendo idrogeno e anidride carbonica secondo la reazione:



Per poter avvenire con una adeguata cinetica la reazione necessita di una frazione di acqua che deve essere superiore alla frazione di monossido di carbonio; questo si ottiene miscelando i gas con una opportuna quantità di vapore che viene spillato dal corpo cilindrico di media pressione, che risulta avere condizioni simili (381°C e 37 bar), in modo da ottenere un rapporto H₂O/CO all'ingresso del reattore di shift che sia pari a due.

Il reattore di shift converte parte del flusso di CO fino alle condizioni di equilibrio. La costante di equilibrio alle differenti temperature per la reazione di shift può essere calcolata dalla formula empirica:

$$\ln K_p = -3,798 + \frac{4160}{T} \quad (8.2)$$

La reazione di shift è una reazione di tipo esotermico, tende perciò a innalzare la temperatura del gas; in questo caso all'uscita del reattore si ottiene una temperatura di 350,5°C che risulta essere ottima per il funzionamento della membrana perché garantisce un ottimo valore di permeabilità pur rientrando nel campo operativo limitato a 400°C.

Il flusso ad alta concentrazione di CO₂ ed H₂ attraversa quindi la membrana nella quale viene asportato l'idrogeno con l'ausilio di uno sweep gas (flusso 7) opportunamente preriscaldato tramite uno scambiatore di calore posto a valle della membrana che lavora in controcorrente raffreddando il flusso raffinato (flusso 15). Si utilizza come sweep gas una corrente composta da gas naturale e vapore proveniente dal corpo di bassa pressione della turbina a vapore (flusso 20) miscelati in modo tale da mantenere un rapporto steam-to-carbon pari a 3,5 necessario per la reazione di reforming che avviene nella cella a combustibile. Il flusso di permeato contenente l'idrogeno rimosso (flusso 8), prima di giungere alla MCFC, viene riscaldato fino alla temperatura di 626,2°C in uno scambiatore

rigenerativo che utilizza i gas caldi provenienti dallo scarico anodico della stessa.

La progressiva permeazione di idrogeno attraverso la membrana sposta l'equilibrio della reazione di shift spingendo la conversione di CO fino al 98,7%. È perciò possibile utilizzare una membrana in grado di effettuare uno shift interno innalzando ulteriormente la temperatura del gas fino a 393°C, vicino al limite operativo per la membrana (400°C). È così spiegata la scelta della temperatura di fine compressione di 330°C che è il parametro sul quale è possibile agire per regolare le temperature alle quali avviene il processo di separazione.

Il flusso di raffinato, prima di essere inviato allo stoccaggio, è utilizzato per preriscaldare la portata di gas naturale che alimenta il combustore della turbina a gas. In questo modo è possibile evitare lo spillamento di vapore in media pressione dal ciclo a recupero aumentando la potenza della turbina a vapore. Il flusso giunge quindi alla sezione di compressione nella quale il compressore interrefrigerato e una successiva pompa portano il fluido alla pressione di stoccaggio di 110 bar.

La Tabella 8.2 riporta le caratteristiche termodinamiche dei principali punti dell'impianto riportato in Figura 8.1.

Tabella 8.2 Principali punti termodinamici del ciclo di potenza che utilizza la membrana per la separazione di H₂ a 35 bar.

	T [°C]	p [bar]	\dot{m} [kg/s]	\dot{M} [kmol/s]	Concentrazione Molare [%]								
					Ar	CH ₄	C ₂₊	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
1	15,0	1,01	637,94	22,11	0,92	-	-	-	0,03	-	1,03	77,28	20,73
2	606,9	1,05	652,87	22,98	0,89	-	-	-	3,94	-	8,34	74,40	12,45
3	655,2	1,03	612,02	21,96	0,93	-	-	-	1,02	-	8,72	77,86	11,48
4	84,6	1,00	612,02	21,96	0,93	-	-	-	1,02	-	8,72	77,86	11,47
5	15,0	70,00	17,88	0,99	Composizione del gas naturale come in Tabella 7.1								
6	191,8	68,60	14,92	0,83	Composizione del gas naturale come in Tabella 7.1								
7	107,6	1,15	14,17	0,79	-	18,58	1,69	-	0,42	-	79,13	0,19	-
8	365,7	1,13	14,62	1,01	-	14,45	1,32	-	0,33	22,22	61,55	0,15	-
9	626,2	1,10	14,62	1,01	-	14,45	1,32	-	0,33	22,22	61,55	0,15	-
10	655,2	1,07	55,46	2,04	-	-	-	3,81	38,26	7,31	50,55	0,07	-
11	533,6	1,05	55,46	2,04	-	-	-	3,81	38,26	7,31	50,55	0,07	-
12	29,6	1,01	37,66	1,05	-	-	-	7,39	74,19	14,18	4,11	0,14	-
13	332,0	35,00	39,68	1,16	-	-	-	6,67	67,04	12,81	13,35	0,13	-
14	350,5	35,00	39,68	1,16	-	-	-	4,60	69,12	14,88	11,27	0,13	-
15	393,0	35,00	39,22	0,94	-	-	-	0,11	91,23	0,13	8,38	0,16	-
16	33,8	110,00	38,67	0,88	-	-	-	0,12	99,43	0,14	0,14	0,17	-
17	566,3	125,48	96,01	5,33							100,00		
18	380,7	37,01	92,56	5,14							100,00		
19	268,9	3,98	112,35	6,24							100,00		
20	140,2	1,15	11,21	0,62							100,00		
21	380,7	37,01	2,48	0,14							100,00		

8.2 Analisi di sensibilità

Le prestazioni della membrana come citato in precedenza variano con la temperatura operativa della stessa; questo parametro è stato impostato vicino al valore massimo al quale la membrana può lavorare quindi da questo punto di vista non sono ottenibili ulteriori miglioramenti; un altro parametro che influenza le performance della membrana è la pressione operativa, o più precisamente la differenza di pressione parziale della specie da separare tra il flusso di alimentazione e quello di permeato. A parità di temperatura di funzionamento e di efficienza di separazione, una diminuzione della differenza tra le pressioni parziali comporta un aumento della superficie della membrana.

Un discorso analogo può essere fatto per quanto riguarda l'efficienza di separazione poiché se è richiesta un'efficienza maggiore, anche la superficie attiva della membrana dovrà aumentare. Tutto questo si traduce da una parte in migliori performance, sia della membrana che dell'impianto, ma dall'altra parte in un aumento dei costi di investimento che sono direttamente collegati alla superficie della membrana. Di seguito si riporta un'analisi di sensibilità al variare dei due parametri appena descritti in modo tale da dare un'idea di come varia la superficie di separazione e il rendimento globale dell'impianto; l'analisi è stata effettuata per due differenti livelli di pressione (35 e 70 bar) al variare dell'efficienza assoluta di separazione utilizzando un codice di calcolo sviluppato in Matlab dal Prof. Viganò del Politecnico di Milano; si è inoltre utilizzato un valore di permeanza della membrana intermedio tra quelli riportati in Tabella 4.1, ricavato tramite interpolazione lineare e risultante $6,18 \cdot 10^{-8}$ mol/(m²·s·Pa).

Tabella 8.3 Risultati dell'analisi di sensibilità al variare dei parametri.

Efficienza [%]	Pressione [bar]	Superficie [m ²]	Potenza [MW]	Rendimento [%]
80 ¹²	35	6950	485,08	57,76
85	35	7870	485,51	57,97
90	35	9030	485,94	58,18
95	35	10700	486,37	58,40
99	35	13200	486,73	58,58
80 ¹²	70	4440	482	57,37
85	70	4950	482,43	57,58
90	70	5630	482,87	57,79
95	70	6560	483,31	58,01
99	70	7850	483,66	58,19

Osservando i diagrammi ottenuti risulta chiaro che il legame di tipo esponenziale che si ha tra la differenza di pressione parziale ed il flusso di idrogeno separato (e quindi l'efficienza di separazione) come descritto nell'equazione (4.4), comporta un aumento marcato della superficie attiva della membrana all'aumentare dell'efficienza stessa.

¹² Nel caso di efficienza di separazione pari all'80%, la quota di contaminanti nel flusso in uscita eccede il valore massimo del 4% richiesto per lo stoccaggio. È quindi opportuno utilizzare valori di recovery factor superiori.

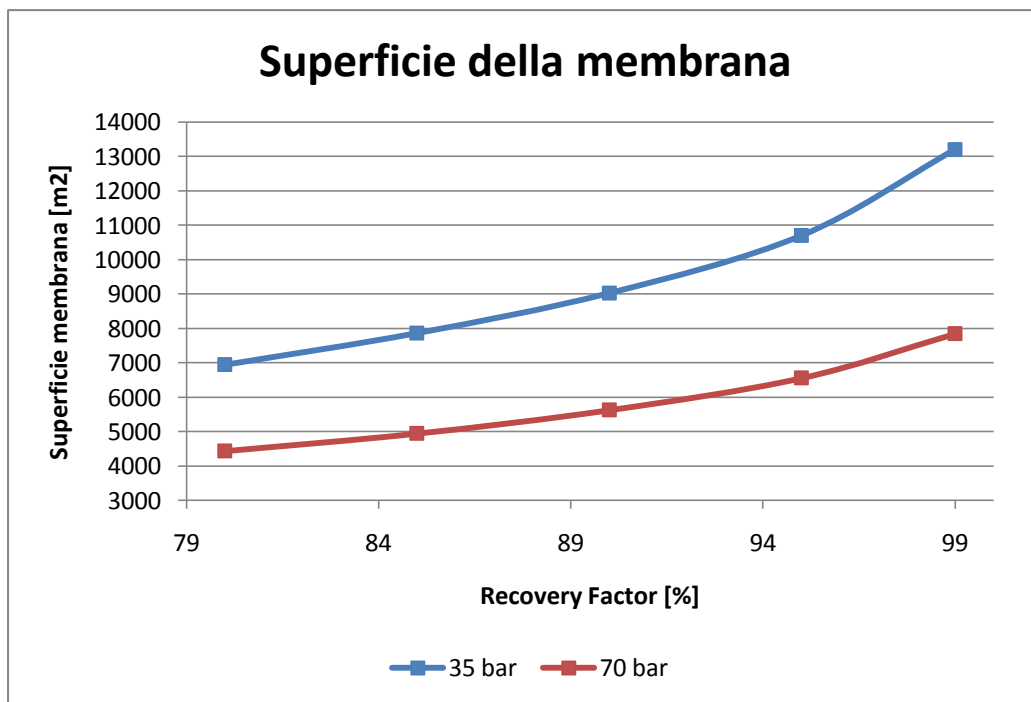


Figura 8.2 Variazione della superficie della membrana in funzione dell'efficienza di separazione per i due livelli di pressione.

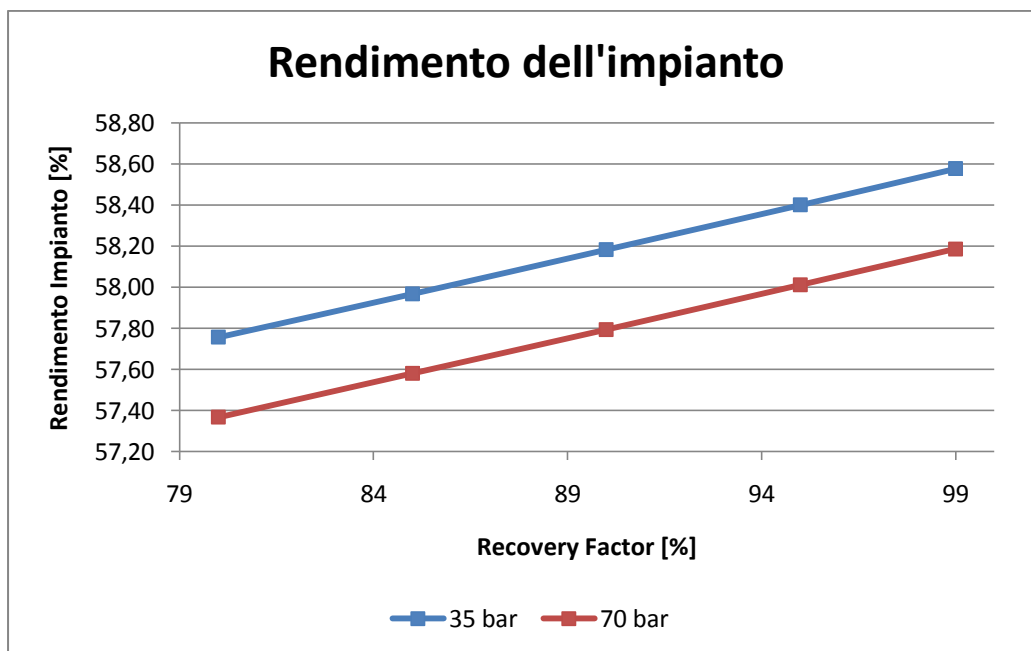


Figura 8.3 Andamento del rendimento dell'impianto in funzione dell'efficienza di separazione della membrana per i due livelli di pressione.

Se ad esempio prendiamo il caso di un recovery factor dell'idrogeno pari all'80%, la superficie necessaria alla separazione alla pressione di 70 bar è di 4440 m². Confrontando la stessa efficienza ma alla pressione di 35 bar, si nota che l'area necessaria aumenta fino a 6950 m², il 56,5% in più. Analizzando invece il caso più estremo valutato, cioè un recovery factor pari al 99%, la superficie passa da 7850 m² per il caso a 70 bar a 13200 m² per il caso a 35 bar, con un aumento quindi del 68%. La netta dipendenza del flusso di idrogeno che attraversa la parte attiva della membrana dalla pressione, porta ad avere delle superfici di scambio necessarie per raggiungere determinati valori di separazione molto alte, nel caso in cui la pressione non sia elevata: questo comporta un aumento dei costi non indifferente per la realizzazione della membrana¹³.

Analizzando il rendimento globale dell'impianto, si nota come all'aumentare dell'efficienza di separazione segua un buon aumento del rendimento, arrivando a sfiorare il 59% nel caso di pressione di alimentazione di 35 bar. Questo è dovuto principalmente a due aspetti:

- Grazie alla migliore efficienza di separazione, si recupera più gas combustibile dalla corrente. Nel caso in cui si abbia il 99% di efficienza praticamente tutto l'idrogeno proveniente dal reattore di shift viene reso disponibile alla cella a combustibile.
- Poiché aumenta la frazione di combustibile recuperato, è necessaria una minore portata di gas naturale alla sezione di reforming della cella; questo comporta una riduzione della potenza entrante con il combustibile alla MCFC e quindi un incremento del rendimento totale.

Da non dimenticare il fatto che ad un aumento del rendimento dell'impianto comporta comunque una spesa maggiore per la membrana, in termini di superficie di separazione. Per il caso a 70 bar è visibile dalla Figura 8.3 una riduzione di rendimento di circa 0,3 – 0,4 punti percentuali a pari recovery factor. In sostanza questa differenza è dovuta al maggior lavoro di compressione del flusso di alimentazione alla membrana ed alla necessità di spillare vapore in alta pressione (anziché in media) necessario per la reazione di shift.

¹³ Nel caso in cui si avesse una pressione di alimentazione di 35 bar, come nel caso preso in esame, si otterrebbe un lieve risparmio per quanto riguarda l'energia spesa per la compressione, ma questo non sarebbe in grado di bilanciare la notevole spesa per la costruzione della membrana.

9 Analisi completa dei cicli con impianto di separazione integrato

Gli impianti di separazione descritti nei capitoli precedenti possono essere inseriti nell'impianto in differenti configurazioni.

In questa sezione vengono riportate le prestazioni degli impianti presentati, sia in termini di potenze erogate ed assorbite (dagli ausiliari), sia di efficienze di produzione e di cattura. In particolare per quanto riguarda le efficienze di cattura della CO₂ vengono utilizzati degli indici di confronto di seguito brevemente descritti.

9.1 Indici utilizzati

L'efficienza di cattura dell'anidride carbonica può essere stimata mediante il rapporto CCR (Carbon Capture Ratio) il quale è definito come il rapporto tra la portata molare di CO₂ rimossa tramite il sistema di cattura e la portata molare di carbonio contenuto nel combustibile in ingresso. Come rappresentato in Tabella 9.5, il CCR per le soluzioni riportate rimane nel range tra 76% e 85%. L'impianto con cattura della CO₂ tramite ossicombustione, che offre allo stoccaggio tutto il carbonio contenuto allo scarico dell'anodo, raggiunge un miglior CCR rispetto all'impianto che utilizza la cattura criogenica, dove una porzione dei gas di scarico dell'anodo sono riciclati alla turbina a gas e una frazione del carbonio contenuto è eventualmente scaricata in ambiente insieme al flusso gassoso proveniente dal catodo.

Un indice simile al Carbon Capture Ratio riguarda le emissioni evitate (Avoided Emissions) ed esprime in percentuale quanto sono ridotte le emissioni specifiche di anidride carbonica rispetto a un impianto di riferimento (in questo caso il ciclo combinato classico) e può essere calcolato come:

$$AE = \frac{e_{REF} - e}{e_{REF}} \quad (9.1)$$

Per stimare il bilancio tra differenti CCR ed efficienze, è tuttavia interessante valutare la quantità di energia spesa per catturare una unità di CO₂, la quale

viene espressa tramite un indice denominato SPECCA (Specific Primary Energy Consumption for CO₂ Avoided) e definito come:

$$SPECCA = \left[\frac{MJ}{kg_{CO_2}} \right] = \frac{HR - HR_{REF}}{e_{REF} - e} = \frac{3600 \cdot \left(\frac{1}{\eta} - \frac{1}{\eta_{REF}} \right)}{e_{REF} - e} \quad (9.2)$$

Dove:

- “HR” è il tasso di calore negli impianti, espresso in kJ_{LHV}/kWh_{EL}.
- “e” è il tasso di emissione di CO₂, espresso in kg_{CO2}/kWh_{EL}.

L’impianto utilizzato come riferimento è il ciclo combinato integrato con la cella MCFC descritto nel capitolo 6, paragrafo 2.

Per quanto riguarda le emissioni di anidride carbonica in ambiente viene utilizzato un indice che rapporta le emissioni in grammi di CO₂ emessa rispetto alla potenza dell’impianto. In questo modo si ottiene un valore specifico che può essere facilmente confrontato con gli altri; si utilizza la seguente relazione:

$$Emissioni_{CO_2} = \left[\frac{g_{CO_2}}{kWh_{EL}} \right] = \frac{M_{CO_2} \cdot MM_{CO_2}}{P_{EL} \cdot 3,6} \quad (9.3)$$

9.2 Possibili configurazioni di impianto

Sebbene l’impianto di base, che prevede il ciclo combinato integrato con le fuel cell, rimanga sostanzialmente invariato è possibile confrontare diverse configurazioni di impianto in modo tale da stabilire quale sia la soluzione migliore tra tutte quelle che prevedono il recupero dei gas combustibili in uscita dall’anodo. Di seguito vengono riportate le diverse varianti.

9.2.1 Soluzioni criogeniche

Le prime due soluzioni proposte per gli impianti differiscono per il sistema di separazione adottato (analizzati nel capitolo 7). All’impianto di base può essere applicato l’impianto di separazione criogenico che utilizza le valvole di laminazione oppure l’impianto di separazione che utilizza i cicli frigoriferi.

Le migliori prestazioni del secondo impianto sia in termini di efficienza di separazione sia in termini di minor consumo energetico comportano che, anche nell'applicazione all'impianto di potenza, sia preferibile il sistema che utilizza i cicli frigoriferi. L'impianto di questo tipo permette di ottenere un maggior rendimento elettrico del ciclo, un maggiore valore del carbon capture ratio e delle emissioni evitate e ridotte emissioni specifiche di anidride carbonica. L'indice SPECCA risulta anch'esso ridotto.

Per chiarezza viene riportato lo schema di impianto che corrisponde all'impianto descritto nel paragrafo 7.3.

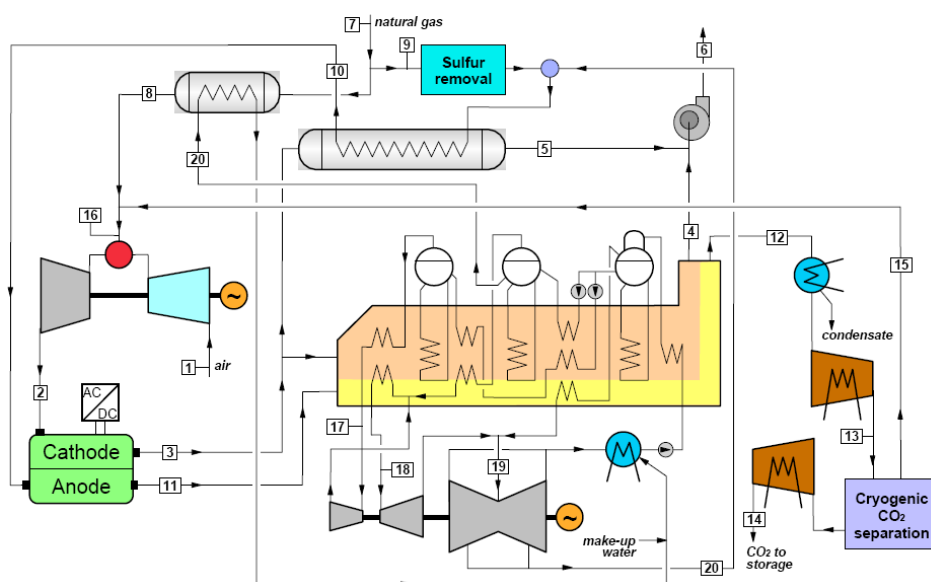


Figura 9.1 Layout di base dell'impianto con separazione criogenica della CO₂.

La tabella successiva riporta i risultati ottenuti per le due configurazioni di impianto.

Tabella 9.1 Confronto tra impianti con i due differenti sistemi criogenici di separazione.

		Criogenico con valvole	Criogenico con frigoriferi
MCFC			
U_a/U_f	%	75/75	75/75
Densità di corrente	A/m ²	1500	1500
Potenziale	V	0,708	0,708
Superficie	m ²	102072	101036
Potenza elettrica	MW	101,87	100,85
Potenza elettrica TG	MW	274,91	274,53
Potenza elettrica TV	MW	160,99	160,67
Ausiliari			
Pompe ciclo a vapore	MW	2,215	2,21
ASU	MW	-	-
Ciclo frigorifero	MW	-	4,77
Compressore CO ₂	MW	22,96	17,26
Ventilatore di estrazione	MW	1,22	1,22
Potenza elettrica netta	MW	511,38	510,60
Potenza in ingresso col combustibile in turbina	MW	659,05	658,76
Potenza in ingresso col combustibile alla MCFC	MW	212,67	210,54
Efficienza elettrica netta	%	58,66	58,74
Carbon Capture Ratio	%	76,31	76,71
Emissioni evitate	%	76,30	76,80
Emissioni CO₂	g _{CO2} /kWh _{EL}	82,70	80,97
SPECCA	MJ/kg _{CO2}	0,477	0,445

9.2.2 Ricircolo anodico

Nell'impianto di base i gas recuperati tramite il sistema di separazione criogenico vengono inviati al combustore della turbina a gas per essere utilizzati come combustibile assieme al gas naturale.

Il flusso di gas recuperato tuttavia contiene principalmente CO e H₂ che sono utilizzati come combustibile nella cella MCFC. Si può valutare se sia conveniente una differente configurazione che preveda l'invio dei gas recuperati in parte al combustore della turbina a gas e in parte all'anodo della cella. Non è

possibile inviare tutto il gas recuperato alla cella in quanto nella composizione di tale gas è presente una piccola percentuale di azoto, presente inizialmente all'interno del gas naturale, che tenderebbe ad accumularsi all'interno del flusso. L'azoto è un gas inerte che andrebbe a creare un ciclo chiuso nella parte anodica dell'impianto, a causa della sua mancata combustione.

Si è perciò deciso di ricircolare all'anodo una quota pari al 50% del combustibile recuperato per analizzare se tale soluzione possa comportare dei vantaggi.

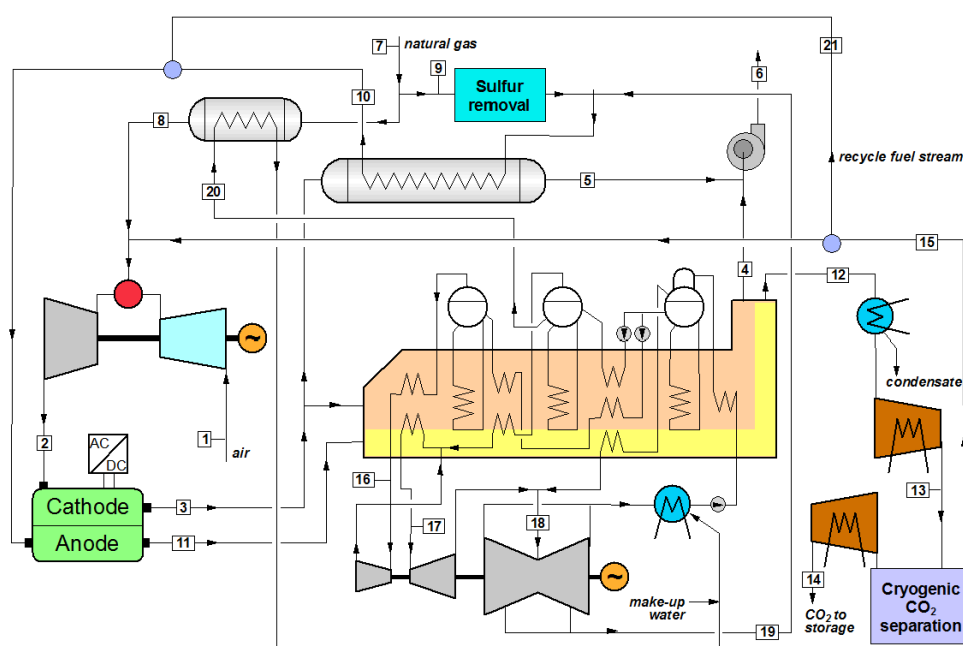


Figura 9.2 Layout di impianto con parziale ricircolo anodico dei gas combustibili.

Nello schema di impianto è visibile il flusso 21 che rappresenta il flusso di ricircolo anodico dei gas. La configurazione con ricircolo anodico viene applicata con l'utilizzo del sistema criogenico con cicli frigoriferi in quanto questo garantisce le migliori prestazioni.

In questo caso i risultati sembrano essere contrastanti; si hanno dei miglioramenti nei valori del CCR, delle emissioni evitate e delle emissioni specifiche, a scapito di un minor rendimento elettrico dovuto principalmente alla riduzione di potenza della MCFC. L'indice SPECCA, che stabilisce il bilancio tra parametri di rendimento e emissioni, risulta maggiore dei casi precedenti, si

può quindi concludere che tale configurazione non comporti un generale miglioramento.

Tabella 9.2 Confronto tra impianti con differenti soluzioni di ricircolo dei gas combustibili.

		Ricircolo al combustore	Ricircolo anodico 50%
MCFC			
U_a/U_f	%	75/75	75/75
Densità di corrente	A/m ²	1500	1500
Potenziale	V	0,708	0,708
Superficie	m ²	101036	95951
Potenza elettrica MCFC	MW	100,85	95,78
Potenza elettrica TG	MW	274,53	272,51
Potenza elettrica TV	MW	160,67	163,11
Ausiliari			
Pompe ciclo a vapore	MW	2,21	2,23
ASU	MW	-	-
Ciclo frigorifero	MW	4,766	4,921
Compressore CO ₂	MW	17,26	17,21
Ventilatore di estrazione	MW	1,22	1,21
Potenza elettrica netta	MW	510,6	505,8
Potenza in ingresso col combustibile in turbina	MW	658,8	688,0
Potenza in ingresso col combustibile alla MCFC	MW	210,5	176,0
Efficienza elettrica netta	%	58,74	58,55
Carbon Capture Ratio	%	76,71	78,25
Emissioni evitate	%	76,80	78,20
Emissioni CO₂	g _{CO2} /kWh _{EL}	80,97	76,10
SPECCA	MJ/kg _{CO2}	0,445	0,512

9.2.3 Ricircolo gas combustibili

Le prestazioni della cella a carbonati fusi dipendono direttamente dalle condizioni operative alle quali si trova a lavorare e da essa dipendono sostanzialmente le prestazioni di cattura dell'impianto NGCC + MCFC. La

quota di CO₂ che può essere catturata dipende dalla quantità che passa attraverso la cella, fluendo dal catodo all'anodo della stessa.

In particolare può risultare interessante analizzare come si possano incrementare le prestazioni dell'impianto, a parità di fattore di utilizzo della CO₂ nella cella, andando a incrementare la concentrazione di anidride carbonica nel flusso di alimentazione catodico della fuel cell. Esistono varie strategie per poter incrementare tale concentrazione. Il flusso in oggetto rappresenta lo scarico della turbina a gas è quindi possibile operare su alcuni importanti parametri operativi di tale componente per aumentare la concentrazione di CO₂ in uscita. In sostanza è richiesto un maggiore rapporto combustibile/comburente all'interno del combustore che può essere ottenuto in due differenti maniere:

- Si può aumentare la temperatura in uscita dal combustore, e quindi in ingresso alla turbina, a parità di temperatura di ingresso dell'aria.
- Si può ridurre la temperatura di ingresso dell'aria al combustore riducendo il rapporto di compressione o eseguendo una interrefrigerazione.

In entrambi i casi le modifiche alla turbina a gas risultano essere particolarmente significative, i risultati e i costi non risulterebbero essere vantaggiosi.

Si analizza perciò una differente strategia che prevede una modifica nella configurazione dell'impianto eseguendo un parziale ricircolo di gas combusti dall'uscita della caldaia a recupero, dal lato catodico, fino all'aspirazione del compressore, con conseguente riduzione della quantità di aria aspirata. È dimostrato che tale soluzione, pur variando le caratteristiche del fluido di lavoro, non comporti la necessità di modificare sostanzialmente la turbina a gas per mantenere le emissioni di NO_x entro livelli accettabili.

La modifica è visibile in Figura 9.3, all'impianto nella sua configurazione originale è stato aggiunto il flusso 21 (assunto pari al 40% della portata massica allo scarico) che dopo un raffreddamento fino alla temperatura ambiente è miscelato con il flusso di aria di aspirazione (flusso 1). Le nuove prestazioni della turbina a gas vengono calcolate supponendo di mantenere le stesse caratteristiche geometriche dell'espansore mentre il rapporto di compressione viene regolato agendo sulle valvole del sistema VIGV (Variable Inlet Guide Vanes). I flussi di raffreddamento sono ricalcolati in funzione della diversa composizione del gas in modo da mantenere costante la temperatura di immissione in turbina (TIT).

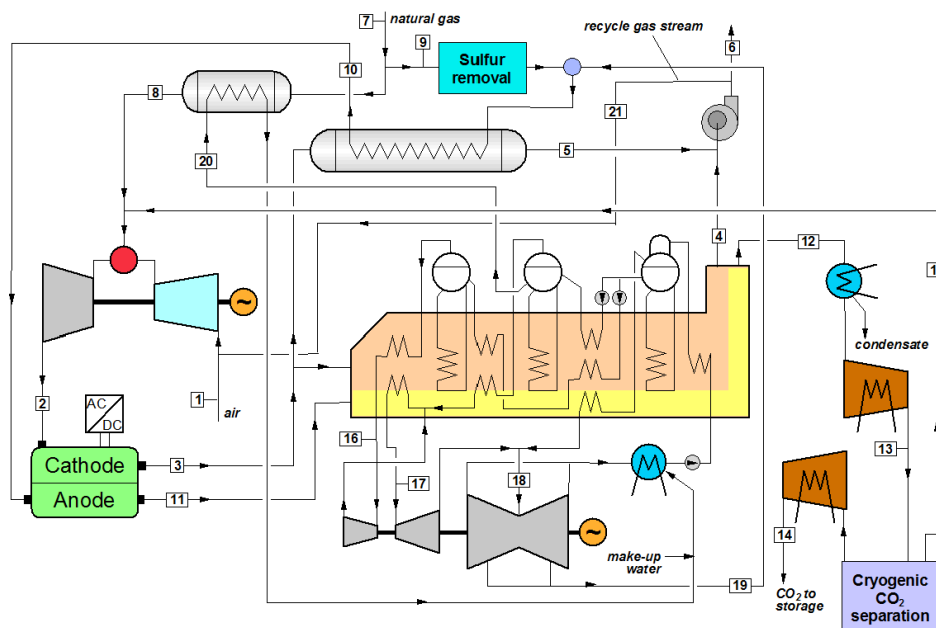


Figura 9.3 Layout di impianto con parziale ricircolo dei gas combusti.

Con questo sistema si riesce ad ottenere un valore del CCR nettamente migliore incrementato di circa nove punti passando dal 76% all'85%, anche se risulta ridotto il potenziale della cella a 0,679 V a causa del quale si ha una riduzione dell'efficienza elettrica di impianto. Si nota un aumento della potenza elettrica generata dalla MCFC per via del maggior contenuto di anidride carbonica entrante con il flusso di alimentazione; a questo segue un aumento della superficie della cella stessa di un valore intorno all'11% e quindi anche dei costi di realizzazione. La cella ha inoltre bisogno di una portata di combustibile più elevata per funzionare correttamente e questo, sommato all'incremento di potenza elettrica richiesta dagli ausiliari, porta ad avere un'efficienza totale inferiore a quella dell'impianto senza ricircolo. Risulta però un netto miglioramento per quanto riguarda le emissioni specifiche di CO₂ che vengono ridotte del 33%. Anche in questo caso il bilancio tra i contrapposti effetti può essere valutato tramite l'indice SPECCA che risulta maggiore del caso base.

La Tabella 9.3 riassume i risultati ottenuti per le configurazioni descritte in questo paragrafo.

Tabella 9.3 Confronto tra impianti con e senza ricircolo dei gas combusti.

		Impianto senza ricircolo	Impianto con ricircolo
MCFC			
U_a/U_f	%	75/75	75/75
Densità di corrente	A/m ²	1500	1500
Potenziale	V	0,708	0,679
Superficie	m ²	101036	114089
Potenza elettrica MCFC	MW	100,85	109,16
Potenza elettrica TG	MW	274,53	273,38
Potenza elettrica TV	MW	160,67	166,89
Ausiliari			
Pompe ciclo a vapore	MW	2,21	2,31
ASU	MW	-	-
Ciclo frigorifero	MW	4,77	5,36
Compressore CO ₂	MW	17,26	19,42
Ventilatore di estrazione	MW	1,22	2,00
Potenza elettrica netta	MW	510,60	520,33
Potenza in ingresso col combustibile in turbina	MW	658,76	652,30
Potenza in ingresso col combustibile alla MCFC	MW	210,54	237,62
Efficienza elettrica netta	%	58,74	58,47
Carbon Capture Ratio	%	76,71	84,20
Emissioni evitate	%	2,10	34,48
Emissioni CO₂	g _{CO2} /kWh _{EL}	80,97	54,19
SPECCA	MJ/kg _{CO2}	0,445	0,500

9.2.4 Membrane

L'ultima simulazione effettuata prevedeva l'utilizzo di una membrana per la separazione di idrogeno successiva ad un reattore di shift, in grado di sostituire il sistema di separazione criogenico. Questa soluzione è stata ampiamente discussa nel capitolo 8 e si riporta pertanto il confronto con la soluzione dotata di cicli frigoriferi la quale è risultata essere la migliore in termini di prestazioni di impianto e di efficienze di separazione.

Per ottenere un rendimento comparabile con l'impianto preso come riferimento è necessario utilizzare una membrana avente una efficienza di separazione del 99% sebbene questo comporti un notevole aumento della superficie necessaria al processo (ed un conseguente aumento dei costi).

Tabella 9.4 Prestazioni a confronto dell'impianto con sistema criogenico e dell'impianto dotato di membrane.

		Criogenico	Membrane
MCFC			
U_a/U_f	%	75/75	75/75
Densità di corrente	A/m ²	1500	1500
Potenziale	V	0,708	0,708
Superficie	m ²	101036	87571
Potenza elettrica	MW	100,85	87,42
Potenza elettrica TG	MW	274,53	265,41
Potenza elettrica TV	MW	160,67	158,16
Ausiliari			
Pompe ciclo a vapore	MW	2,21	2,12
ASU	MW	-	-
Ciclo frigorifero	MW	4,77	-
Compressore CO ₂	MW	17,26	20,92
Ventilatore di estrazione	MW	1,22	1,22
Potenza elettrica netta	MW	510,60	486,73
Potenza in ingresso col combustibile in turbina	MW	658,76	693,53
Potenza in ingresso col combustibile alla MCFC	MW	210,54	137,56
Efficienza elettrica netta	%	58,74	58,57
Carbon Capture Ratio	%	76,71	79,67
Emissioni evitate	%	76,80	79,11
Emissioni CO₂	g _{CO2} /kWh _{EL}	80,97	72,90
SPECCA	MJ/kg _{CO2}	0,445	0,498

Nell'impianto dotato di membrane si nota una buona riduzione della potenza elettrica erogata dalla turbina a gas per via di un diverso utilizzo dei gas combustibili di recupero all'interno dell'impianto i quali, in questo caso, vengono inviati esclusivamente alla cella a combustibile. Di conseguenza la

portata di gas naturale in ingresso all'anodo e la potenza della cella risultano sensibilmente ridotte. Per questo motivo si assiste anche ad una riduzione della superficie della cella di circa il 13%.

Utilizzando questo tipo di impianto l'efficienza elettrica netta risulta ridotta di meno di 0,2 punti percentuali mentre le emissioni risultano più contenute e il valore del CCR aumenta di circa il 3%. L'indice SPECCA è comparabile con gli altri impianti analizzati seppur superiore al caso ottimale.

9.3 Risultati

In questa sezione si è voluto riportare, per maggior chiarezza, un confronto finale per quanto riguarda le prestazioni sia in termini di rendimento che di efficienza di cattura della CO₂ tra una serie di impianti in differenti configurazioni che provvedono alla cattura dell'anidride carbonica in processi post – combustione.

Nella Tabella 9.5 vengono riportati i risultati ottenuti per le simulazioni effettuate nella nostra tesi; nelle prime tre colonne sono visibili le prestazioni degli impianti a cui si fa riferimento, descritti nel capitolo 6. Gli altri impianti analizzati sono:

- Impianto con sistema criogenico che utilizza valvole di laminazione per la separazione dei gas.
- Impianto con sistema criogenico che utilizza valvole di laminazione per la separazione dei gas con ricircolo di una frazione di gas combustibili.
- Impianto con sistema criogenico che utilizza cicli frigoriferi per la separazione dei gas.
- Impianto con sistema criogenico che utilizza cicli frigoriferi per la separazione dei gas con ricircolo di una frazione di gas combustibili.
- Impianto con sistema criogenico che utilizza cicli frigoriferi per la separazione dei gas con parziale ricircolo dei gas combustibili all'anodo della cella.
- Impianto con sistema criogenico che utilizza cicli frigoriferi per la separazione dei gas con ricircolo di una frazione di gas combustibili e parziale ricircolo anodico dei gas combustibili.
- Impianto con separazione dei gas combustibili tramite membrane.

Tabella 9.5 Risultati derivanti dalle simulazioni per i diversi impianti analizzati.

		NGCC di riferimento	NGCC+MCFC senza cattura	NGCC+MCFC con ossicombustione	Criogenico con valvole senza ricircolo	Criogenico con valvole con ricircolo	Criogenico con frigo senza ricircolo	Criogenico con frigo con ricircolo	Ricircolo anodico	Ricircolo anodico + ricircolo gas combustibili	Membrana
MCFC											
U _a /U _f	%	-	75/75	75/75	75/75	75/75	75/75	75/75	75/75	75/75	75/75
Densità di corrente	A/m ²	-	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Potenziale	V				0,708	0,679	0,708	0,679	0,708	0,708	0,708
Superficie	m ²	-	89890	89890	102072	116053	101036	114089	95951	106874	87561
Potenza elettrica	MW	-	88,6	88,6	101,87	111,13	100,85	109,16	95,78	106,67	87,41
Potenza elettrica TG	MW	272,29	270,87	270,87	274,91	273,83	274,53	273,38	272,51	271,28	265,41
Potenza elettrica TV	MW	149,24	190,79	190,79	160,99	167,43	160,67	166,89	163,11	166,99	158,01
Ausiliari											
Pompe ciclo a vapore	MW	1,92	2,64	2,63	2,215	2,322	2,21	2,31	2,23	2,29	2,12
ASU	MW	-	-	4,32	-	-	-	-	-	-	-
Ciclo frigorifero	MW	-	-	-	-	-	4,766	5,359	4,921	5,356	-
Compressore CO ₂	MW	-	-	16,26	22,96	26,03	17,26	19,42	17,21	19,14	20,763
Ventilatore di estrazione	MW	-	7,75	6,07	1,22	2,02	1,22	2,00	1,21	2,00	1,22
Potenza elettrica netta	MW	419,61	540,24	520,98	511,38	522,03	510,60	520,33	505,83	516,15	486,73
Potenza in ingresso col combustibile in turbina	MW	715,05	715,05	715,05	659,05	652,12	658,76	652,30	687,95	685,95	693,62
Potenza in ingresso col combustibile alla MCFC	MW	-	187,36	187,36	212,67	241,89	210,54	237,62	176,04	196,04	137,32
Efficienza elettrica netta	%	58,68	59,87	57,73	58,66	58,39	58,74	58,47	58,55	58,52	58,58
Carbon Capture Ratio	%	-	-	79,95	76,31	84,11	76,71	84,20	78,25	85,13	79,57
Emissioni evitate	%	-	-	79,66	76,30	84,52	76,80	84,47	78,20	85,58	79,11
Emissioni CO₂	g _{CO2} /kWh _{EL}	349	342	71	82,70	54,01	80,97	54,19	76,10	50,33	72,90
SPECCA	MJ/kg _{CO2}	-	-	0,823	0,477	0,529	0,445	0,500	0,512	0,475	0,494

Dal momento in cui il funzionamento della cella genera potenza supplementare e rilascia ulteriore calore nei gas di scarico disponibili all'HRSG, è atteso un significativo incremento della potenza elettrica totale per l'impianto integrato NGCC + MCFC rispetto al ciclo combinato di riferimento. Effettivamente la potenza dell'impianto della seconda colonna è più alta del 28,8% rispetto al ciclo combinato e questo è dovuto ad un aumento del 28% della potenza della turbina a vapore e del contributo dato dalla cella di 88,6 MW. Inoltre il ciclo ibrido (MCFC + ciclo a vapore) lavora meglio del ciclo combinato (64% di efficienza rispetto a 58,7%), per questo l'impianto nel suo complesso migliora di 1,2 punti percentuali il valore dell'efficienza elettrica netta. Come già anticipato, questi vantaggi non giustificerebbero l'aggiunta della fuel cell all'impianto, ma la situazione diventa molto più interessante nella configurazione con cattura della CO₂.

L'unica soluzione presa come riferimento e dotata di cattura dell'anidride carbonica dai gas combustibili è quella che prevede un sistema di ossicombustione all'interno dell'HRSG. Questo impianto paga in termini di rendimento una riduzione vicina all'1% rispetto al ciclo combinato di riferimento per il consumo di energia dovuto all'ASU, al sistema di compressione della CO₂ ed al ventilatore di estrazione. Tuttavia tramite questo sistema si riescono ad abbattere le emissioni di circa l'80% ottenendo un consumo specifico di 0,823 MJ/kg_{CO2}.

Per effettuare la combustione in ossigeno puro è necessario utilizzare una Air Separation Unit, la quale ha un costo decisamente elevato, sia di realizzazione che di funzionamento; si è quindi cercata una soluzione alternativa in grado di garantire prestazioni simili mantenendo elevate efficienze di cattura utilizzando però sistemi meno complessi e costosi.

Come si può dedurre dalla tabella, l'impianto che gode delle migliori prestazioni tra quelli analizzati in termini di rendimento è quello con il sistema dotato di cicli frigoriferi senza ricircolo dei gas combustibili al compressore della turbina a gas e senza ricircolo parziale dei gas combustibili all'anodo della cella. Tuttavia esso non ottiene le migliori prestazioni riguardo la cattura della CO₂ e quindi delle emissioni specifiche in ambiente; è ben visibile come tutti gli impianti dotati di ricircolo dei gas combustibili abbiano un CCR e un fattore di riduzione delle emissioni più elevati di circa 8 punti percentuali rispetto agli altri impianti. Per determinare quale tra gli impianti proposti sia il migliore, è necessario confrontare l'indice SPECICA riportato nell'ultima riga della tabella, il quale esprime il bilancio tra l'energia spesa per la cattura e la riduzione delle

emissioni specifiche rispetto all'impianto di riferimento: a questo proposito risulta nuovamente più efficiente l'impianto dotato di separazione con cicli frigoriferi senza il ricircolo dei gas combusti il quale raggiunge il valore minimo pari a 0,445 MJ/kg_{CO2} quasi dimezzato rispetto al caso con ossicombustione.

In particolare questo impianto riesce ad ottenere un'efficienza superiore al ciclo combinato originale, con un abbattimento di emissioni specifiche di CO₂ pari al 76,71% e un incremento della potenza prodotta di circa il 21,7%. Questo significa un vantaggio di circa 8 punti percentuali rispetto ad un ciclo combinato convenzionale a basse emissioni basato sulla cattura post – combustione dell'anidride carbonica tramite ammine e di un punto percentuale rispetto al caso con ossicombustione e questo è segno di una migliore soluzione termodinamica.

Una parte di questo miglioramento è dovuta al voltaggio leggermente più elevato (0,708 V rispetto a 0,699 V) previsto dal modello di cella adottato nell'impianto in questione rispetto alla configurazione riportata nella seconda e nella terza colonna della tabella. Il vantaggio deriva da una maggiore concentrazione di CO₂ al catodo (4,5% rispetto a 4,1%) determinata dal ricircolo del combustibile separato nella sezione criogenica al combustore della turbina. La cella è in grado di aumentare la potenza prodotta di più di 12 MW (raggiungendo così il 20% della potenza elettrica netta rispetto al 17% iniziale) con un fattore di utilizzazione della CO₂ sempre del 75%. Questo però rappresenta un potenziale svantaggio dal momento in cui l'aumento di potenza reso disponibile dalla cella comporta una variazione proporzionale sia della superficie attiva richiesta che dei costi. Nonostante questo, in tutti i casi NGCC + MCFC qui considerati, l'incidenza della potenza totale prodotta dalla cella è limitata se confrontata con gli altri tipi di cicli ibridi, che tipicamente dispongono di una quota di potenza molto più elevata fornita dalla cella stessa, con un effetto positivo sul capitale investito nell'impianto che altrimenti soffrirebbe gli elevati costi specifici della fuel cell in termini di €/kW.

L'impianto che utilizza le membrane, sebbene non raggiunga i migliori risultati a livello di rendimento e di SPECCA, consente di ottenere un carbon capture ratio migliore del caso con cicli frigoriferi (+3%). Nonostante il sistema di separazione sia totalmente diverso, le prestazioni restano comunque in linea con gli altri impianti.

Conclusioni

Sono state analizzate le prestazioni dei singoli sistemi di purificazione e cattura della CO₂ e per ogni sistema è stata verificata la possibile integrazione con il ciclo di potenza in differenti configurazioni impiantistiche. Resta da stabilire se l'opportunità di utilizzare un componente dall'alto costo specifico come una membrana possa essere vantaggiosa rispetto all'utilizzo di più comuni e affidabili cicli frigoriferi oppure rispetto ad una Air Separation Unit; solo una completa analisi economica sarebbe in grado di determinare quale delle soluzioni possa essere più concorrenziale sia per quanto riguarda il costo di investimento sia dal punto di vista della gestione e della manutenzione.

In quest'ultima sezione si è comunque voluto riportare un'analisi di massima dei costi di investimento relativi ai vari impianti studiati, per poter determinare quale sia più fattibile a livello economico. Possiamo innanzitutto partire dal costo del ciclo combinato inteso come gruppo turbina a gas – caldaia a recupero: si utilizza un costo specifico di 675 €/kW e si ottiene, nel caso più "economico" (separazione tramite membrane), un valore di investimento pari a 285 M€ rispetto ad un valore massimo di 311 M€ per l'impianto ad ossicombustione.

Per il costo della cella a combustibile, che è il componente fondamentale senza il quale non si potrebbero utilizzare gli impianti di separazione di post – combustione trattati, è necessario conoscere quale sia la potenza erogata dalla cella stessa e dalla Tabella 9.5 si possono recuperare i valori relativi ad ogni impianto. Nel complesso le celle a combustibile hanno una notevole incidenza sul costo di impianto a causa del loro alto costo specifico, tuttavia a differenza dei normali impianti integrati con fuel cell, la potenza da loro prodotta in questo caso è solo il 20% del totale dell'impianto; di conseguenza il costo di investimento risulta dello stesso ordine di grandezza del ciclo combinato. Tra un impianto e l'altro la fluttuazione di potenza erogata dalla cella è abbastanza contenuta. Rispetto al caso di riferimento senza la cattura della CO₂ il massimo scostamento è intorno ai 20 MW. Utilizzando da bibliografia [24] un costo unitario per le MCFC di 2500 €/kW si passa da un costo minimo di 218 M€ per il caso che utilizza le membrane ad un costo di 278 M€ per il caso criogenico con valvole di laminazione dotato di ricircolo dei gas combusti.

Si possono analizzare ora i costi relativi alle tecnologie di separazione dell'anidride carbonica ovvero: ASU, membrane per separazione dell'idrogeno e sistemi criogenici. Per le unità di separazione aria si è fatto riferimento a [25] nel quale viene analizzato un sistema di separazione che produce una corrente di ossigeno puro paragonabile al nostro caso: utilizzando una correlazione che tenga conto del fattore di scala si ottiene un costo specifico di 51,6 €/kg_{DAY} che, per una portata di ossigeno richiesta di 363 t_{DAY}, comporta un costo di investimento pari a 18,7 M€.

Per quanto concerne il sistema dotato di membrane si è utilizzato un costo specifico indicativo pari a 3000 €/m²: in questa situazione il costo di investimento varia molto poiché l'area della membrana è direttamente proporzionale all'efficienza di separazione. Come analizzato nel paragrafo 8.2 la superficie della membrana varia da un minimo di 4440 m² nel caso in cui si utilizzi una pressione di 70 bar e la minima efficienza di separazione, ad un valore di 13200 m² nel caso in cui venga utilizzata una pressione di alimentazione di 35 bar e una efficienza di separazione pari al 99%. Si passa quindi da 13,32 M€ del primo caso a circa 40 M€ del caso limite.

Per il sistema criogenico di separazione non sono disponibili informazioni riguardo ai costi di impianto; utilizzando però dei componenti comunemente impiegati negli impianti di refrigerazione e avendo condizioni di funzionamento meno critiche di un'ASU, si suppone che tale impianto possa avere, nel peggiore dei casi, un costo in linea con la stessa (presumibilmente sarà inferiore).

Concludendo: il sistema di separazione che garantisce le migliori prestazioni e i costi inferiori risulta essere quello che utilizza i cicli frigoriferi esterni. Questo sistema, oltre a garantire alte efficienze di separazione dei gas dalla CO₂, è anche quello che utilizza la tecnologia tecnicamente più matura tra quelle considerate. Esistono numerose applicazioni di impianti simili nei più svariati campi; la possibilità di funzionare indipendentemente dall'impianto di potenza lo rende anche più flessibile rispetto agli altri impianti analizzati.

Le prestazioni dell'impianto di potenza beneficiano delle migliori performance del sistema di separazione e si ottiene così un rendimento elevato, emissioni limitate e, di conseguenza, un indice SPECCA molto ridotto.

Per questi motivi si ritiene che tale sistema sarebbe il più indicato se si decidesse di realizzare in futuro un impianto integrato NGCC con MCFC la cui fattibilità economica necessiterà tuttavia di una riduzione dei costi delle fuel cell.

Acronimi e sigle

AE	Avoided Emissions
AFC	Alkaline Fuel Cell
ASU	Air Separation Unit
ATR	Auto Thermal Reforming
AZEP	Advanced Zero Emission Plant
CCR	Carbon Capture Ratio
CCS	Carbon Capture and Sequestration (Storage)
CVD	Chemical Vapor Deposition
DEA	Di – Etanol – Ammine
DIR	Direct Internal Reformer
ECS	Extended Corresponding States
EOR	Enhanced Oil Recovery
EOS	Equation Of State
ESP	ElectroStatic Precipitator
FGD	Flue Gas Desulfurization
FTR	Fired Tubular Reforming
GS	Gas – Steam
HE	Heat Exchanger
HRSG	Heat Recovery Steam Generator
HRSC	Heat Recovery Steam Cycle
IEA	International Energy Agency
IEO	International Energy Outlook
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IIR	Indirect Internal Reformer
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MDEA	Metil – Di – Etanol – Ammine
MEA	Mono – Etanol – Ammine
NGCC	Natural Gas Combined Cycle
NIST	National Institute of Standards and Technology
OPEC	Organization of the Petroleum Exporting Countries
OTM	Oxygen Transport Membrane
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

PR	Peng – Robinson
PSC	Potenza Specifica per la Cattura
RefProp	Reference fluid Properties
RKS	Redlich – Kwong – Soave
RSU	Rifiuti Solidi Urbani
SCR	Selective Catalytic Reduction
SEWGS	Sorption Enhanced Water Gas Shift
SI	Sistema Internazionale
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SPECCA	Specific Primary Energy Consumption for CO ₂ Avoided
U _{CO2}	Fattore di utilizzazione dell'anidride carbonica
U _f	Fattore di utilizzazione del combustibile
USC	Ultra Super Critico
WGS	Water Gas Shift

Bibliografia

- [1] International Energy Agency, "Key World Energy Statistics", 2009.
- [2] International Energy Agency, "International Energy Outlook", 2010.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change, "IPCC Fourth Assessment Report - Climate Change 2007 Synthesis Report", 2007.
- [4] Paolo Chiesa, "Produzione di elettricità e di idrogeno con emissioni fortemente ridotte di anidride carbonica", Dipartimento di Energia Politecnico di Milano, 2009.
- [5] International Energy Agency, "Energy Technology Essentials 2006", 2006.
- [6] M. Kanniche et al., "Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture", *Applied Thermal Engineering*, no. 30, pp. 53 - 62, May 2009.
- [7] S. Campanari, P. Chiesa, and G. Manzolini, "CO₂ Capture From Combined Cycle Integrated With Molten Carbonate Fuel Cells", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009.
- [8] Giampiero Groppi, "Fuel Cell", Dipartimento di Chimica, Politecnico di Milano, 2008.
- [9] EG&G Technical Services, Inc. U.S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, 2004.
- [10] A. Baker, S. Gionfriddo, A. Leonida, H. Maru, and P. Patel, "Internal Reforming Natural Gas Fueled Carbonate Fuel Cell Stack", in *Final Report prepared by Energy Research Corporation*, Chicago, IL, 1984.
- [11] S.H. Lu and J.R. Selman, *Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology*. Pennington, NJ: R.J. Selman, T.D. Claar, The Electrochemical Society, Inc., 1984, p. 372.

- [12] P. Chiesa, G. Manzolini, and F. Viganò, "Impiego Di Membrane Per La Separazione Di H₂ In Impianti IGCC - Membrane Sulfur Tolerant", Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Milano, Nov. 2004.
- [13] Gruppo GECOS. (2009) Software Presentation: GS (Gas - Steam Cycle). <http://www.gecos.polimi.it/>.
- [14] Inc. Aspen Technology, *Aspen Plus Version 2006.5*. Cambridge, MA, USA, 2006.
- [15] NIST - National Institute of Standards and Technology, "REFProp - REFerence fluid PROPERTIES", Gaithersburg, MD, USA, 2010.
- [16] M. Baranak and H. Atakul, "A basic model for analysis of molten carbonate fuel", *J. Power Sources.*, 2007.
- [17] J. Brouwer, F. Faryar Jabbari, E. Martins Leal, and T. Orr, "Analysis of a molten carbonate fuel cell: numerical modeling and experimental validation", *J. Power Sources*, vol. 158, pp. 213–224, 2006.
- [18] H. Hao, H. Zhang, S. Weng, and M. Su, "Dynamic numerical simulation of a molten carbonate fuel cell", *J. Power Sources*, vol. 161 (2, 27), pp. 849–855, 2006.
- [19] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained.*: Elsevier, 2001.
- [20] A. Amorelli et al., "Molten Carbonate Fuel cells as a Route to CO₂ Capture", in *14th World Hydrogen Conference*, Montreal, Canada.
- [21] R. Span and W. Wagner, "A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 25(6), pp. 1509-1596, 1996.
- [22] Gas Turbine World, *GTW Handbook.*: Pequot Publication, 2009, vol. 27.
- [23] Personal communication Edison S.p.A., 2009.

- [24] Campanari S., "Esperienze e potenzialità delle celle a combustibile per la generazione distribuita", Dipartimento di Energia - Politecnico di Milano, Milano, 2007.
- [25] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, H. Den Uil, and H. Boerrigter, "Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential", *Energy*, no. 29, pp. 1743 - 1771, 2004.
- [26] G. Lozza, *Turbine A Gas e Cicli Combinati (second edition)*.: Progetto Leonardo, 2006.
- [27] C.Y. Yuh and J.R. Selman, *The polarization of molten carbonate fuel cell electrodes: analysis of steady state polarization data*.: J. Electrochem. Soc., 1991.
- [28] P. Chiesa, S. Campanari, and G. Manzolini, "An Innovative Hybrid Combined Cycle Using MCFCs For The Application To CO₂ Capture", Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano,.
- [29] Campanari S., "Carbon dioxide separation from high temperature fuel cell power plants", *J. of Power Sources*, vol. 112/1, pp. 273 - 289, 2002.
- [30] T. Araki, T. Taniuchi, D. Sunakawa, and et al., "Cycle analysis of low and high H₂ utilization SOFC/gas turbine combined cycle for CO₂ recovery", *J. of Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 464 - 470, Sept. 2007.
- [31] P. Iora and S. Campanari, "Development of a three-dimensional molten carbonate fuel cell model and application to hybrid cycle simulations", *ASME J. of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 4, pp. 501–510, 2007.
- [32] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", Department of Chemical Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, 1975.
- [33] K. Sugiura, K. Takei, K. Tanimoto, and Y. Miyazaki, "The carbon dioxide concentrator by using MCFC", *J. of Power Sources*, vol. 118, pp. 218 - 227, 2003.

- [34] S. Campanari and P. Chiesa, "Potential of solid oxide fuel cells (SOFC) based cycles in low-CO₂ emission power generation", in *Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-5*, Australia, Aug. 2000.
- [35] J. Davison and K. Thambimuthu, "Proceedings of GHGT", p. 597, 2004.
- [36] M.B. Wilkinson, J.C. Boden, R.S. Panesar, and R.J. Allam, "CO₂ Capture via Oxyfuel Firing: Optimisation of a Retrofit Design Concept for a Refinery Power Station Boiler", in *1st National Conference on Carbon Sequestration*, Washington DC, USA, May 15 - 17, 2001.
- [37] M. Romano, S. Campanari, V. Spallina, and G. Lozza, "SOFC-based hybrid cycle integrated with a coal gasification plant", in *ASME Turbo Expo, GT2009-59551*, Orlando, USA, 2009.
- [38] S. Campanari and E. Macchi, "Thermodynamic analysis of advanced power cycles based upon solid oxide fuel cells, gas turbines and rankine bottoming cycles", in *International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition, ASME paper 98-GT-585*, Stockholm, 1998.
- [39] S. Campanari, P. Iora, E. Macchi, and P. Silva, "Thermodynamic analysis of integrated MCFC / Gas Turbine cycles for multi-MW scale power generation", *ASME J. of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 4, pp. 308 - 316, 2007.
- [40] A.N.M. Peeters, A.P.C Faaij, and W.C. Turkenburg, "Techno-economic analysis of natural gas combined cycles with post-combustion CO₂ absorption, including a detailed evaluation of the development potential", *Int. J. of Greenhouse Gas Control*, vol. 1, no. 4, pp. 396 - 417, 2007.
- [41] IEA GHG, "Improvements in Power Generation with Post-combustion Capture of CO₂", Cheltenham, UK, IEA Greenhouse Gas R&D Programme PH4/33, Nov.2004.
- [42] T.F. Wall, "Combustion Processes for Carbon Capture", *Proceedings of the Combustion Institute*, no. 31, pp. 31 - 47, 2007.

- [43] R. Bredesen, K. Jordal, and O. Bolland, "High-Temperature Membranes In Power Generation With CO₂ Capture", *Chemical Engineering and Processing*, no. 43, pp. 1129 - 1158, May 2004.